

# ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ КОБАЛЬТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА В ПЛЕНКАХ (Co/Ge)<sub>n</sub>

Г. С. Патрин<sup>a,b,\*</sup>, В. К. Мальцев<sup>a</sup>, И. Н. Краюхин<sup>a</sup>, И. А. Турпанов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 2013 г.

Представлены результаты ЯМР-исследований пленочных структур в системе кобальт–германий в зависимости от толщины кобальтового слоя. Обнаружено, что существуют две фазы кобальта, одна из них — гранецентрированная кубическая фаза, а другая, предположительно, сплав Co–Ge со слабощеромагнитным порядком. На границе раздела образуется «мертвый» слой толщиной не более 2 нм.

DOI: 10.7868/S0044451013120134

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Создание многослойных магнитных пленок открыло новые перспективы для конструирования магнитных материалов с заданными свойствами. Возможность варьировать различными химическими компонентами, а также изменять толщину и способы укладки слоев приводит к богатому разнообразию эффектов, наблюдаемых в этих пленках. В последнее время заметный интерес вызывают слоистые структуры типа ферромагнитный металл/полупроводник (FM/SC) [1, 2]. В этих системах, когда в качестве прослойки используется полупроводниковый материал, возникает возможность управлять свойствами прослойки и межслоевого взаимодействия путем внешних воздействий, таких как примеси, различного рода излучения, температура, магнитные поля и т. д.

Ранее полученные результаты в большей мере связаны с исследованием систем с кремниевой прослойкой и здесь получены определенные результаты [3–5]. Увеличение числа полупроводниковых материалов в качестве немагнитной прослойки заметно расширило спектр наблюдаемых явлений, в частности, в системах Co–Ge проявляется связь магнит-

ных свойств (термомагнитные эффекты) с технологическими условиями (скорость осаждения материала, температура подложки) [6, 7]. При этом получено, что при большой толщине кобальтового слоя ( $t_{\text{Co}} > 50$  нм) он имеет гексагональную структуру (ГПУ), тогда как при малой толщине и больших скоростях осаждения образуется кубическая гранецентрированная (ГЦК) фаза. Оказывается, что на магнитное состояние кобальта влияет и то, в каком состоянии находится германиевая прослойка. Это дает основание считать, что взаимодействие на границе раздела двух различных материалов влияет на формирование магнитной фазы магнитоактивного слоя и магнитной структуры всей пленки. В пленках Co/Ge, полученных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии, методом поверхностного магнитооптического эффекта Керра (SMOKE) было обнаружено, что ферромагнитный порядок начинает формироваться при толщине кобальта более 9 молекулярных слоев [8], при этом имеет место зависимость толщины немагнитного слоя от шероховатости границы раздела [9].

Поскольку метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является чувствительным к магнитному состоянию кобальта и каждой фазе соответствует своя линия поглощения, мы провели целенаправленное изучение изменения линии ЯМР ядер <sup>59</sup>Co в зависимости от условий эксперимента и строения пленочной структуры.

\*E-mail: patrin@iph.krasn.ru

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты проводились на многослойных пленках системы Co–Ge. Многослойные структуры представляли собой пленки с  $n = 3$ –12 пар кобальта и германия. Пленки были получены методом ионно-плазменного распыления в атмосфере аргона, как описано в работе [6]. Для получения пленок использовались следующие скорости осаждения: для кобальта — 0.15 нм/с, для германия —  $0.12 \pm 0.02$  нм/с. В качестве подложек использовались покровные стекла, температура которых при напылении составляла 373 К. Усредненные толщины германия и кобальта определялись методом рентгеновской спектроскопии.

Исследовалась серия пленок, где номинальная толщина германия была фиксированная,  $t_{Ge} = 2 \pm 0.3$  нм, а толщина кобальта была переменная,  $t_{Co} = 2$ –12 нм. На подложку сначала наносился буферный слой Ge толщиной около 20 нм, затем исследуемая мультислойная структура, и вся система сверху покрывалась защитным слоем германия толщиной примерно 20 нм. Так же были изготовлены контрольные пленки с заведомо большей толщиной магнитного слоя: 1 — из чистого Co(100 нм) и 2 — трехслойная структура Co(88 нм)/Ge(4 нм)/Co(88 нм). Измерения спектров ЯМР проводились по 2-импульсной методике спин-эхо на спектрометре, созданном нами по стандартной схеме, подобной той, что описана в работе [10]. Мощность высокочастотного генератора была около 1 Вт при чувствительности приемника около 0.1 мкВ, что в нашем случае обеспечивало чувствительность порядка  $10^{14}$ – $10^{15}$  спинов. Диапазон рабочих частот  $\omega_{HF} = 150$ –240 МГц. Длительность зондирующих высокочастотных импульсов магнитного поля была 0.1–1.0 мкс (в эксперименте использовалась стандартная длительность около 0.2–0.5 мкс), расстояние между ними 4–5 мкс. Типичный размер площади измеряемой пленки был порядка 1 см<sup>2</sup>.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Известно [11], что ГПУ-фазе кобальта соответствует частотный диапазон  $\omega_{hcp} \approx 228$  МГц, ГЦК-фазе — центральная частота  $\omega_{fcc} \approx 217.2$  МГц, ОЦК-фазе —  $\omega_{bcc} \approx 198$  МГц, а линии на частотах  $\omega_{am} < 190$  МГц, как правило, соответствуют структурно-разупорядоченным фазам (например, аморфной), при типичной ширине линии  $\Delta\omega \sim 5$ –10 МГц. Для неискаженной индивидуальной

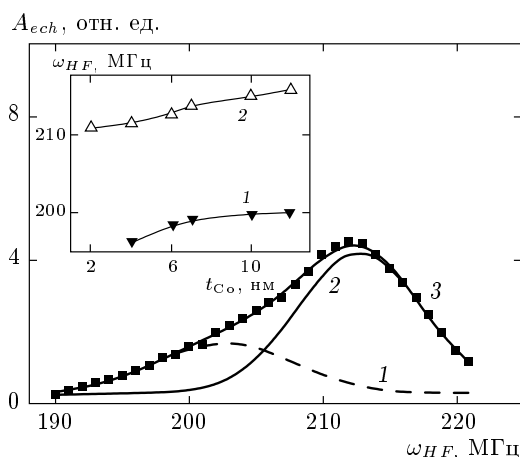


Рис. 1. Спектр сигнала ЯМР для пленки Co(7)/Ge(2); 1, 2 — теоретическая подгонка, 3 — эксперимент. На вставке — резонансные частоты линий 1 и 2 в зависимости от толщины магнитного слоя в многослойной пленке

фазы кобальта форма резонансной линии является гауссовой.

При исследовании многослойных пленок  $(Co/Ge)_n$  мы наблюдали, что линия поглощения имеет сложную форму. Использовалась процедура разложения экспериментально полученной линии ЯМР на составляющие гауссовские линии. На рис. 1 представлена типичная картина при разложении линии поглощения. Получено, что результирующая кривая хорошо представляется суперпозицией двух линий: линия 2 соответствует диапазону ГЦК-фазы, а линия 1 — либо ОЦК-фазе, либо неупорядоченному состоянию. В зависимости от номинальной толщины слоя кобальта наблюдается сдвиг частоты линии ГЦК-фазы от величины  $\omega = 211$  МГц ( $t_{Co} = 4$  нм) до  $\omega = 216$  МГц ( $t_{Co} = 12$  нм). Но все эти изменения происходят в пределах ширины линии поглощения. При этом положение линии 1 практически не меняется (см. вставку на рис. 1). При обработке экспериментальных данных установлено, что интенсивность линии (определяемая как площадь под соответствующей кривой поглощения с единицы поверхности), отнесенная к единице толщины кобальта в многослойной структуре, независимо от количества пар слоев  $n$ , имеет зависимость, приведенную на рис. 2. На этом рисунке видно, что основной сигнал ЯМР (ГЦК-фаза) отсутствует при  $t_{Co} < 2$  нм, а низкополевой сигнал пропадает при  $t_{Co} < 4$  нм (прописывается только небольшая часть этой резонансной кривой).

Как известно [12], интенсивность ЯМР-сигнала

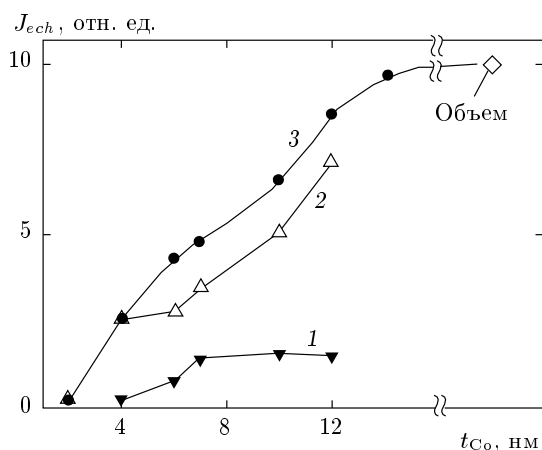


Рис. 2. Удельная интенсивность ЯМР-поглощения в зависимости от толщины магнитного слоя кобальта в мультислойной пленке  $(Co/Ge)_n$ : 1 — дополнительная линия, 2 — ГЦК-фаза, 3 — интегральная интенсивность

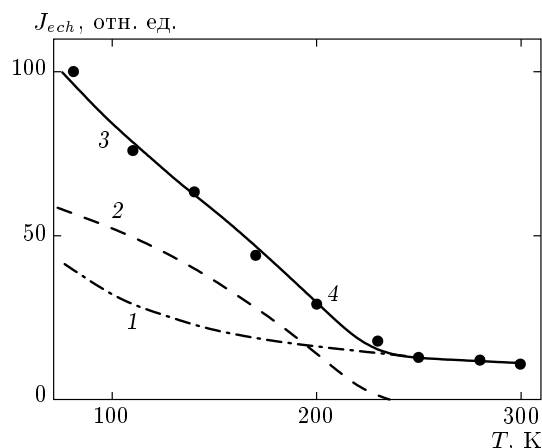
пропорциональна ядерной намагниченности  $J_{ech} \sim I_{nuc}$ , а ее поведение типично для парамагнитной системы. В магнитоупорядоченных материалах в нулевом магнитном поле подмагничивание ядерной подсистемы происходит главным образом за счет эффективного поля, создаваемого намагниченностью электронной подсистемы. Таким образом, положение ЯМР-линии, ее интенсивность ВЧ-поглощения и температурное поведение несут информацию о состоянии намагниченности образца. В силу аддитивного вклада внешних полей от окружения в локальное поле на ядре изменение координационного числа приведет к изменению этого поля. Если предположить, что на границе раздела происходит перемешивание элементов, то возможно образование новой фазы. Экспериментально установлено [11], что при диамагнитном замещении в ГЦК-фазе кобальта каждый удаленный магнитный атом в зависимости от качества образцов приводит к сдвигу резонансной частоты на (16–18) МГц (например, замена кобальта элементами Si, Cu, Ge дает величину сдвига 16 МГц, см. табл. 2.3 в работе [11]), что хорошо описывается эмпирическим соотношением  $\Delta\omega \approx -\omega_{fcc}/z$ , где  $z$  — координационное число. Применительно к нашему случаю следует, что в ГЦК-фазе возникновение линии на частоте  $\omega = \omega_{fcc}(11/12) \approx 199.9$  МГц можно связать с образованием сплава типа  $Co_{11}Ge_1$ , что довольно хорошо совпадает с наблюдаемой линией 1 ЯМР-сигнала (около 200 МГц) на рис. 1.

В принципе существует возможность образования ОЦК-фазы. По литературным данным [13, 14]

для эпитаксиально выращенных качественных пленок толщина ОЦК-слоя не превышает 3 нм, при большей толщине происходит переход в ГПУ-фазу. При этом качество и толщина слоя ОЦК-фазы сильно зависят как от материала подложки и ее температуры, так и от скорости нанесения кобальта [15]. ОЦК-фаза всегда является деформационно-напряженной, но напряжение не должно превышать 1.6% относительно параметра решетки объемного кобальта. В нашем случае дополнительная линия 2 попадает в частотную область существования ОЦК-фазы кобальта, но эта линия возникает при толщине 4 нм. К тому же несоответствие постоянных решеток для различных атомных плоскостей германия ( $a_{Ge} = 0.566$  нм) и ОЦК-кобальта ( $a_{bcc} = 0.2866$  нм) превышает допустимую величину.

Как видно на рис. 2, толщина слоя кобальта около  $t_{Co} \approx 4$  нм является примечательной. Для ГЦК-фазы в этой области происходит изменение наклона зависимости  $J_{ech}(t_{Co})$  и возникает дополнительная линия 1. Этот результат можно объяснить тем, что при нанесении на германий слоя кобальта сначала при  $t_{Co} \leq 2$  нм образуется «мертвый» (немагнитный) слой кобальта, что согласуется с результатами работ [8, 9], при дальнейшем увеличении  $t_{Co}$  появляется намагниченность у слоя кобальта и по достижении толщины  $t_{Co} \approx 6$  нм формируется переходный слой новой фазы. В интервале  $t_{Co} \approx 4$ –6 нм, по-видимому, происходит взаимная диффузия элементов. Процесс нарастания переходного слоя идет до определенного предела. По достижению критической толщины слоя кобальта диффузия прекращается и далее начинает расти чисто кобальтовый слой. Это проявляется как изменение интенсивности кривой 2 в зависимости от толщины  $t_{Co}$  на рис. 2.

Температурное поведение ЯМР-сигнала эха для пленок с различной средней толщиной слоя кобальта существенно различается. Так, для пленок  $(Co/Ge)_n$  с большой толщиной слоя кобальта  $t_{Co} \geq 12$  нм и пленок чистого кобальта при азотных температурах ЯМР-сигнал не наблюдается; при понижении температуры линия быстро уширяется и сигнал становится ненаблюдаемым. Для пленки  $Co(7 \text{ нм})/Ge(2 \text{ нм})$  интенсивность сигнала в азоте примерно на 30% меньше, чем при комнатной температуре. Как известно [12], величина ЯМР-сигнала эха обратно пропорциональна полю магнитной анизотропии, которое в тонких пленках очень сильно зависит от напряжений между подложкой и пленкой. В литературе [16] имеются сообщения о существенной зависи-



**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивности ЯМР-сигнала для пленки с  $t_{Co} = 4$  нм: 1 — парамагнитный вклад ядерной подсистемы кобальта ГЦК-фазы, 2 — вклад от слабоферромагнитной фазы, 3 — теоретическая подгонка, 4 — эксперимент

мости структуры и локальной анизотропии пленок кобальта от типа подложки и ее температуры при напылении методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Заметим, что специальных мер по стабилизации какой-либо фазы кобальта мы не принимали. В нашем случае напыления пленочной структуры на стеклянную подложку и большого несоответствия решеточных параметров германия и кобальта напряжение на границе раздела должно достигать очень больших значений. Поэтому разброс локальных полей на ядрах будет существенным и это, наряду с ростом поля анизотропии при понижении температуры, будет приводить к уширению линии поглощения и «расплыванию» ЯМР-сигнала, что собственно и наблюдается экспериментально.

В случае пленок с малой толщиной слоя кобальта, когда удельный вес новой фазы значительно выше, температурное поведение ЯМР-сигнала заметно отличается. На рис. 3 приведено температурное поведение интенсивности сигнала для пленки с толщиной слоев  $t_{Co} = 4$  нм и  $t_{Ge} = 2$  нм (кривая 4). Видно, что при уменьшении температуры в области  $T_0 \sim 230$  К начинается заметный рост интенсивности сигнала. Поскольку интенсивность сигнала пропорциональна числу поглощающих центров и, соответственно, намагниченности, мы проанализировали температурное поведение возможных вкладов в намагниченность. Основываясь на том, что линия 1 принадлежит ГЦК-фазе, мы использовали величину сверхтонкого расщепления на ядрах кобальта именно для этой фазы ( $E_{sf} = 7.243 \cdot 10^{13}$  эрг) [17]

и, сделав привязку к экспериментальным значениям при температурах  $T > 250$  К, получили кривую 1 на рис. 3. Оставшуюся часть мы пытались аппроксимировать с помощью различных модельных зависимостей. Наилучшая подгонка экспериментальных данных представлена кривой 3 на рис. 3, которая является суперпозицией двух зависимостей, а именно:

$$J_{ech} = J_{para} + J_{MO}, \quad (1)$$

где

$$J_{para} = A[\text{ctg}(E_{sf}/k_B T) - k_B T/E_{sf}] \quad (2)$$

— парамагнитный вклад ядерной подсистемы от ГЦК-фазы (кривая 1) (функция Бриллюэна,  $A = 8.8 \cdot 10^5$ ), а

$$J_{MO} = B[1 - (T/T_0)^2] \quad (3)$$

— вклад от электронной магнитоупорядоченной подсистемы, возникающий за счет эффекта усиления эха [12] (кривая 2). Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $B = 65$ ,  $T = 230$  — подгоночные параметры. Хвост в окрестности  $T_0$  (сплошная кривая) получается после вычитания из экспериментальной кривой 4 суммы двух теоретических кривых 1 и 2 и обусловлен, по-видимому, неоднородностью пленки при малой толщине магнитного слоя кобальта (при толщине менее 3 нм слой кобальта может иметь островковую структуру). Зависимость температурного изменения намагниченности типа (3), а именно, квадратичная зависимость, получается в рамках модели Стонера для слабоферромагнитных систем коллективизированных электронов [18]. Основной механизм, приводящий к такому поведению, связан с тем, что система находится в ненасыщенном магнитном состоянии и при малой ширине стонеровской щели происходят электрон-дырочные переходы с переворотом спина. При этом результаты теории в модели Стонера являются чувствительными к зонной структуре в окрестности уровня Ферми. Хотя подобное слабоферромагнитное поведение считается мало-реальным, тем не менее, в ряде случаев (например,  $ZrZn_2$  и  $Sc_3In$ ) такое поведение наблюдается экспериментально [18].

К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные о магнитных свойствах соединений кобальта с германием как в пленочном, так и в объемном состояниях. Среди известных соединений Co-Ge [19] нет таких, которые могли бы обеспечить требуемые поля на ядрах кобальта. Это дает основание считать, что на границе раздела образуется новое соединение кобальт-германий,

которое обладает слабоферромагнитными свойствами. Поскольку для объемных образцов различных соединений кобальта подобное поведение не наблюдается, по-видимому, обнаружено новое состояние, которое существует в пленочном состоянии на наноразмерных масштабах.

Авторы выражают благодарность Л. А. Ли за помощь в приготовлении пленок и Г. В. Бондаренко за рентгеновские измерения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00675-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. R. Hofmann and M. Oestreich, in: *Magnetic Heterostructures. Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport*, ed. by H. Zabel and S. D. Bader, Springer, Berlin (2008), Ср. 7, p. 335.
2. G. S. Patrin and V. O. Vas'kovskii, *Fiz. Met. Metalloved.* **101**, S63 (2006).
3. S. Toscano, B. Briner, H. Hopster, and M. Landolt, *J. Magn. Magn. Mater.* **114**, L6 (1992).
4. J. E. Mattson, S. Kumar, E. E. Fullerton et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 185 (1993).
5. G. S. Patrin, V. O. Vas'kovskii, D. A. Velikanov et al., *Phys. Lett. A* **309**, 155 (2003).
6. G. S. Patrin, Chan-Gyu Lee, I. A. Turpanov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 218 (2006).
7. A. V. Kobayakov, G. S. Patrin, I. A. Turpanov et al., *Sol. St. Phenom.* **168–169**, 273 (2011).
8. J. S. Tsay, Y. T. Chen, W. C. Cheng, and Y. D. Yao, *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 81 (2004).
9. J. S. Tsay, H. Y. Nieh, C. S. Yang et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, e829 (2004).
10. А. С. Карначев, Е. Е. Соловьев, *ПТЭ* **4**, 76 (1996).
11. P. C. Riedi, T. Thomson, and G. J. Tomka, in: *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam (1999), Vol. 12, p. 97.
12. М. П. Петров, в кн.: *Физика магнитных диэлектриков*, Наука, Ленинград (1974), с. 177.
13. Hong Li and B. P. Tonner, *Phys. Rev. B* **40**, 10241 (1999).
14. H. Wieldraaijer, J. T. Kohlher, P. LeClair, K. Ha, and J. M. de Jonge, *Phys. Rev. B* **67**, 224430 (2003).
15. G. A. Prinz, in: *Ultrathin Magnetic Structures II. Measurement Techniques And Novel Magnetic Properties*, ed. by B. Heinrich and J. A. C. Bland, Springer-Verlag, Berlin (2005), p. 1.
16. H. A. M. de Gronckel, P. J. H. Bloemen, E. A. M. Van Alphen et al., *Phys. Rev. B* **49**, 11327 (1994).
17. *Magnetic Properties of Metals: d-Elements, Alloys, and Compounds*, ed. by H. P. J. Wijn, Springer-Verlag, Berlin (1991), p. 7.
18. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, УрО РАН, Екатеринбург (2004), с. 152.
19. В. М. Денисов, С. А. Истомина, О. И. Подкопаев и др., *Германий, его соединения и сплавы*, УрО РАН, Екатеринбург (2002), с. 494.