

Розділ 2 ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНЕТИКІВ

Для аналізу електронних станів тонких плівок використовують електронно-зондові та рентгеноспектральні методи. Для поліпшення поверхневої чутливості використовують низькоенергетичні електрони. Локальний електронний стан у наноструктурах може бути визначений за допомогою сканувальної тунельної мікроскопії, що характеризується високою просторовою роздільною здатністю.

2.1 Електронна структура і магнітне обмінне розщеплення

Енергетичні зони масивних елементарних феромагнетиків Fe, Co і Ni достатньо досліджені. Вони характеризуються областями з плоскими d -зонами зі вставленими у них сходинками s -, p -зон, причому d -зони вужчі, ніж s -, p -зони, тому що d -стани більш локалізовані й дають менше перекриття між атомами. У міру того, як збільшується атомний номер від Fe до Co і Ni, d -зона стає більш заповненою і зміщується вниз нижче за рівень Фермі. Гадоліній (Gd) має додатковий f -стан, який також локалізований, але він не проявляється при будь-яких вимірюваннях дисперсії зони. Оскільки f -смуга у Gd наполовину заповнена і повністю поляризована, вона займає f -рівень мажорних спінів (спін «уверх»), тоді як незайнятий f -рівень із мінорними спінуми (спін «вниз»).

У феромагнетиках зони розщеплюються на дві підзони: одна містить мажорний спін, інша – мінорний. Мажорні спіни – магнітні моменти спрямовані вздовж напрямку намагніченості атома в d - або f -зоні. Мінорні спіни – магнітні моменти спрямовані проти напрямку намагніченості

атома. Енергія магнітного обмінного розщеплення $\delta E_{\text{обм}}$ між мажорними і мінорними зонами спінів є ключовою для розуміння магнетизму. Належне обмінне розщеплення виникає внаслідок того, що мінорна зона заповнена менше, ніж мажорна зона, таким чином, виникає спіновий розбаланс, який забезпечує необхідний магнітний момент. Зі зростанням обмінного розщеплення магнітний момент збільшується. Наприклад, величина $\delta E_{\text{обм}}$ в Fe, Co, Ni дорівнює 1,8 – 2,4; 0,93 – 1,05 і 0,17 – 0,33 eV, відповідно. Магнітні моменти для Fe, Co і Ni становлять 2,2; 1,7 і 0,6 μ_B . У більшості випадків магнітні моменти утворюються за рахунок $3d$ -електронів (близько 100 %), тоді як s -, p -електрони слабо поляризовані в протилежному напрямі (близько 10 % загального магнітного моменту). Між $\delta E_{\text{обм}}$ і магнітним моментом існує кореляція. Отже, величина $\delta E_{\text{обм}}$ є індикатором локального магнітного моменту для $3d$ -перехідних металів не лише феромагнетиків, а й антиферомагнетиків, а також, у разі відсутності дальнього порядку, для спінових стекол і вільних атомів.

2.2 Магнітні властивості

Магнетизм відображає особливості зонної структури, а магнітний момент визначається різницею в заповненні спінових зон. Загальна енергія мінімізується на всі зонні стани, що приводить кристалічну структуру до магнітного впорядкування. Магнітний зв'язок і магнітні моменти дуже чутливі до міжатомного зсуву та атомного моменту відповідно, що ілюструється рис. 2.1.

Різні види петель гістерезису $M(H)$ відображають складність доменної структури. Ситуація стає простішою в наноструктурах, що менші, ніж товщина доменної стінки (0,1 – 1 $\mu\text{м}$). Деяким наноструктурам притаманна квадратна

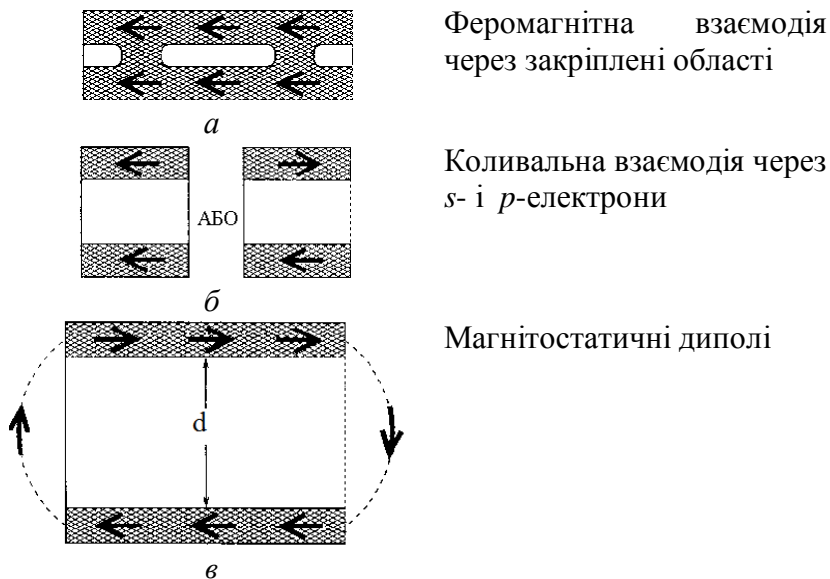


Рисунок 2.1 – Схема зв'язку між магнітними шарами через немагнітний простір різної товщини (d): *a* – в області поблизу контакту домінує пряма обмінна взаємодія (звичайний феромагнетик); *б* – через прошарок у кілька нм реалізується осцилювальний зв'язок через *s*- і *p*-електрони (РККІ -взаємодія); *в* – при збільшенні відстані магнітні диполі взаємодіють завдяки переорієнтації диполів у антипаралельному напрямку. РККІ – Рудерман, Кітель, Кісуя, Іосіда – автори моделі далекодії спінів електронів через електрони провідності

петля гістерезису. Дані з магнітної анізотропії і магнітострикції в тонких плівках показують, що магнітне впорядкування чутливе до малої зміни енергії, що вноситься наявністю напружень у міжфазній межі.

Важливо зберегти характеристичну енергію в масштабі для зонної структури магнетизму і пам'ятати, що ширина *s*- і *p*-зон залежить від кінетичної енергії на рівні Фермі

і становить близько 10 еВ. Магнітно-зонне перекриття δE_{EX} обумовлене кулонівською, або обмінною, взаємодією, становить близько 1 еВ. Спін-орбітальний зв'язок, що зростає за наявності кристалічної анізотропії, дає величину близько 0,1 еВ для 3d-ферромагнетиків. Магнітний обмінний зв'язок Z – порядку 0,01 еВ/атом. Кристалічна магнітна анізотропія дає лише близько 10^{-5} еВ/атом в об'ємі, але може збільшуватися до 10^{-4} еВ/атом при зниженні симетрії поверхні. Потім відбувається вирівнювання анізотропії, що відображає магнітну диполь-дипольну взаємодію.

Намагніченість і магнітний зв'язок розраховуються за допомогою зонної теорії. В найзагальнішому наближенні використовується формалізм локальної густини, де спін-залежна частина загальної енергії у будь-якому наближенні визначається з використанням моделі електронного газу. Відповідний обмінно-кореляційний потенціал $V_{\text{OK}}=V_0+V_K$ залежить лише від густини спінів $P\uparrow$ і $P\downarrow$. Основна частина обмінного потенціалу V_X пропорційна $P\uparrow^{1/3}$ і $P\downarrow^{1/3}$ для мажорних і мінорних спін-хвильових функцій відповідно. Різні магнітні структури (парамагнетики, ферромагнетики і різні антиферромагнітні конфігурації), що показують відмінність загальної енергії та найнижчі енергетичні конфігурації, отримані за рахунок теорії локальної густини, відображають магнітні стани для більшості випадків (рис. 2.2).

Ферромагнетизм спостерігається в таких елементах, як Fe, Co, Ni, Gd, та в кількох рідкоземельних елементах із низькими температурами Кюрі. Стабільність ферромагнетизму в цих елементах пояснюється критерієм Стонера, згідно з яким перехід від парамагнетизму до ферромагнетизму стає переважним, якщо

$$D(E_F) \cdot J > 1, \quad (2.1)$$

де $D(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі; J – обмінний інтеграл міжатомної взаємодії.

Тоді система може знизити свою енергію шляхом зниження енергії основних електронних спінів за рахунок розщеплення. Поблизу рівня Фермі виникає щілина в густині станів. Критерій Стонера пояснює, чому масивні зразки Fe, Co і Ni є феромагнетиками, тоді як для інших елементів цей критерій не виконується. Однак для деяких елементів (V, Cr, Mn, Mo, Ru, Rh, Pd і Pt) формування тонкоплівкових або кластерних структур призводить до появи магнітних моментів. Магнетизм може виникати за рахунок індукції обмінного зв'язку у феромагнітній речовині або здійснюватися самовільно за високої густини станів у моношарі чи кластері внаслідок зменшення ширини зони. Антиферомагнетизм виникає також унаслідок збільшення густини станів на рівні Фермі, але у специфічній точці в k -стані, де реалізується антиферомагнітний вектор оберненої ґратки. Антиферомагнітне впорядкування відкриває щілину в k -точках, що знижує енергію зайнятих станів на дні зони (щілини) і переміщує високу густину станів від рівня Фермі.

Магнітний момент спричиняється електронами з високими кутовими моментами – $3d$ -електронами в Cr, Mn, Fe, Co, Ni і $4f$ -електронами в рідкоземельних елементах. Зі збільшенням атомного об'єму всі індивідуальні спіни електронів в оболонці розміщуються паралельно, і в наближенні вільного атома формується максимальний магнітний момент. Електрони з паралельними спінами мають різні просторові хвильові функції, що відповідають принципу Паулівського збудження, що відображаються в обмінній взаємодії. Це зменшує їх кулонівське відштовхування. Коли атоми формують тверде тіло, дещо електрони переходять у загальну просторову хвильову функцію, в якій їх

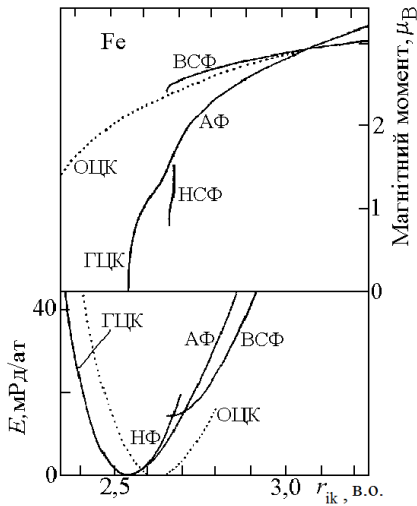


Рисунок 2.2 – Залежність магнітного моменту і загальної магнітної енергії взаємодії для ГЦК-Fe (суцільна лінія) і ОЦК-Fe (пунктирна лінія) від міжатомної відстані: НМ – немагнітна фаза; АФ – антиферомагнетик; НСФ – низькоспіновий феромагнетик; ВСФ – високоспіновий феромагнетик. Рд – одиниця вимірювання енергії *резерфорд*

спіни антипаралельні та зменшують загальний магнітний момент. Наприклад, момент у $5\mu_B$ для вільного атома Сг зменшується на порядок величини у твердому тілі.

Інший наслідок наявності магнітного моменту в атомах – явище магнітострикції. Цей ефект покладений в основу функціонування магнітних пристроїв, у яких він має бути якомога меншим або спричиняти великі деформації. Отже, чутливі елементи магнітних пристроїв і приладів є сплавами з магнітострикцією нульового порядку – пермалой ($Ni_{0,8}Fe_{0,2}$) або аналогічні потрійні сполуки ($Ni_{0,8}Fe_{0,2}Ni_{0,65}Co_{0,35}$ та $Ni_{0,25}Co_{0,3}Fe_{0,45} - Ni_{0,05}Co_{0,9}Fe_{0,05}$). У напружених епітаксіальних шарах магнітне впорядкування може змінюватися дуже сильно, наприклад у тонких плівках Fe на Cu(100) від феромагнетизму до антиферомагнетизму.

Магнітна взаємодія між спінами різних атомів визначається магнітним порядком у твердому тілі, наприклад феромагнітним або антиферомагнітним. У мультишарах

також реалізується ситуація, коли намагнічені два шари лежать паралельно або антипаралельно один щодо одного, тоді як кожний шар показує феромагнітний порядок окремо. При розрахунках загальної енергії магнітної взаємодії розглядається попарна взаємодія магнітних моментів у вигляді суми енергії магнітних зв'язків нижчого порядку, що білінійні відносно магнітного моменту M_i i -го атома:

$$E_1 \propto -\sum J_1(r_{ik})(\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_k), \quad (2.2)$$

де J_i – константа зв'язку, що істотно залежить від відстані r_{ik} між атомами, та магнітних зв'язків вищого порядку (див. далі).

На відстанях порядку атомних зміщень домінує пряма обмінна взаємодія. На рис. 2.2 показана залежність магнітного моменту і загальної енергії взаємодії ($E_1 + E_2$) від r_{ik} для Fe. При зменшенні міжатомних відстаней r_{ik} немагнітний стан (крива НМ) є більш стабільним, потім антиферомагнітний стан (крива АФ) виникає зі збільшенням r_{ik} , і можливе виникнення феромагнітного стану (крива ВСФ) стає переважним при великих значеннях r_{ik} . Антиферомагнітний зв'язок здійснюється на проміжних відстанях. Він може бути розглянутий як обмінна взаємодія між електронами, що здатна зменшити їх кулонівське відштовхування, здійснюване різницею просторових хвильових функцій з рівними спінами. Непряма обмінна взаємодія спостерігається на відстанях порядку кількох міжатомних відстаней. Вона здійснюється s - і p -електронами. Спін i поляризує s - і p -електронний газ, і на другий спін діє індукована поляризація. Ця взаємодія починається у феромагнетиках за малих відстаней і осцилює з періодом λ_F/r , де $\lambda_F = 2\pi/K_F$ – ферміївська довжина хвилі і K_F – хвильовий вектор Фермі. Феромагнітний зв'язок на малих відстанях впливає з мір-

кувань симетрії. Обидва спіни взаємодіють тим самим чином із s - і p -електронами, так що реалізуються одна $\uparrow\downarrow\uparrow$ або інша $\uparrow\uparrow\uparrow$ спінова конфігурація. Осцилювальна поведінка на великих відстанях виникає тому, що s -, p -електронний газ відгукується екстраспіновою статичною хвилею. Ця хвиля містить просторові частоти з хвильовим вектором $2K_F$, який є найбільшим хвильовим вектором нульової енергії збудження. В реальному просторі зайняті стани мають невизначеність довжини хвилі λ_F . Заряд і спінова густина визначаються як квадрат хвильової функції. Такий непрямий зв'язок s - і p -електронів описується взаємодією нижчого порядку РККІ. Щоб отримати магнетизм в об'ємному твердому тілі, потрібно провести інтегрування всіх зв'язків між атомними парами за всіма напрямками і на малих відстанях. Таким чином, РККІ – осциляції стають усередненими. Проте у шаруватих структурах вони залишаються явними і призводять до осциляції магнітних зв'язків. Сума в рівнянні (2.3) часто спрощується шляхом обрізання слабкого зв'язку на великих відстанях. У результаті залишаються лише перші доданки, що залежать від магнітного моменту атомів, що мають одну – три ступені вільності.

Магнітні зв'язки вищого порядку починають спостерігатись у низькорозмірних структурах, зокрема коли магнітні зв'язки нижчого порядку в рівнянні (2.2) проходять через нуль при РККІ - осциляціях. Другий доданок у співвідношенні для повної енергії магнітної взаємодії біквадратний відносно магнітних моментів атомів:

$$E_2 \propto + \sum J_2(r_{ik})(\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_k)^2. \quad (2.3)$$

При варіюванні кута θ між двома магнітними моментами \mathbf{M}_i і \mathbf{M}_k мінімум енергії проявляється при $\pm 90^\circ$ ($J_2 -$

додатний) або при 0° і 180° (J_2 – від’ємний). Білінійний зв’язок у рівнянні (2.2) має мінімум при 0° (J_1 – додатний, феромагнетизм) або при 180° (J_2 – від’ємний, антиферомагнетизм), але не пояснює зв’язок при 90° . Зв’язок під кутом 90° виявлений у тонкоплівкових системах, таких як Fe/Cr(100), коли товщина плівок досягає точки, де J_1 перемикається від феромагнетизму до антиферомагнетизму. На відстанях більших, ніж 10 нм, магнітостатичні диполі взаємодіють за допомогою обмінної взаємодії. У цьому разі орієнтація частинок або шарів така, неначе взаємодіяли б макроскопічні магніти.

Магнітна анізотропія є іншою магнітною особливістю, що стає швидкозникаючою, як тільки об’ємна симетрія зменшується в низькорозмірних структурах. Загалом густина магнітної енергії E змінюється пропорційно $\cos^2\theta$ (θ – кут між намагніченістю і віссю симетрії в кристалі або плівці), тобто

$$E = K \cdot \cos^2\theta, \quad (2.4)$$

де K – константа анізотропії.

Величина K може бути від’ємною («легка вісь» намагнічування) або додатною («важка вісь» намагнічування). Причиною анізотропії можуть бути різні явища, що відповідають за кристалографічну або дипольну анізотропію. Причиною об’ємної кристалічної анізотропії є спін-орбітальна взаємодія, що проявляється при утворенні кристалічної решітки. Для загальновідомих феромагнітних матеріалів легкою віссю є напрями $[100]$ ОЦК Fe і $[0001]$ у ГЦП Co, $[111]$ у ГЦК Ni і $[0001]$ в ГЦП Gd. У наноструктурах симетрія системи знижується за рахунок наявності поверхні та міжфазної межі, де орбіталі, перпендикулярні й паралельні на межі, стають неадекватними. Дещо повер-

хні показують додаткову анізотропію в площині, що може бути власною, наприклад для поверхонь (110) ГЦК та ОЦК структур, або індукованою. Якщо спостерігається невідповідність решіток магнітного шару і підкладки, то виникає магнітопружна анізотропія, що також відноситься до магнітострикції. Друге основне джерело анізотропії – це магнітно-дипольна взаємодія, густина енергії якої визначається із співвідношення $E = \frac{1}{2} M H_d$ (H_d – поле розмагнічування). Цей вид анізотропії більш помітно проявляється в тонких плівках ($K = -2\pi M^2$) і дротах ($K = -\pi M^2$), у яких намагніченість анізотропії лежить у площині плівки або вздовж осі дроту.

Поряд із цим магнітокристалічна анізотропія збільшується за рахунок доданка, залежного від товщини плівки, K_{mf}/d (K_{mf} – константа міжфазної анізотропії), який враховує вплив поверхні, міжфазних меж і деформаційно-індукований розподіл густини магнітної енергії. У першому наближенні об'ємна анізотропія не залежить від товщини плівки, тоді як поверхнева і міжфазна зменшуються при збільшенні товщини плівки. Проте об'ємний розподіл може залежати від товщини плівки, оскільки її деформація і взаємодія з підкладкою можуть залежати від товщини. Прикладом є подвійний перехід від паралельної до перпендикулярної і навпаки – до паралельної анізотропії, який спостерігається у плівках Ni на Cu(100) зі збільшенням їх товщини. Плівка Ni намагнічується паралельно поверхні при семи атомних шарах. Анізотропія забезпечується поверхнею, міжфазною поверхнею та анізотропією форми. Між 7 і 40 моношарами намагніченість орієнтується перпендикулярно до площини плівки, тоді як орієнтація вздовж осі переважно обумовлена деформацією плівки Ni. Вище за критичну величину (близько 40 моношарів) плівка Ni починає релаксувати до структури об'ємного Ni, що є

ізотропною в другому порядку. Таким чином, анізотропія форми знову спостерігається, і вектор намагнічення орієнтується паралельно площині плівки.

У тонких плівках часто проявляється конкуренція між анізотропією форми, що орієнтує магнітні моменти паралельно поверхні та кристалографічною анізотропією, що визначає переважно перпендикулярну складову намагніченості. Проста оцінка відносного напруження показує, що зі зменшенням товщини міжфазна анізотропія істотно домінуватиме, оскільки густина енергії змінюється як $1/d$. Цим пояснюється перехід від паралельної намагніченості до перпендикулярної в епітаксialьних плівках з малим числом моношарів (менше п'яти), наприклад в ОЦК Fe на Ag(100) і ГЦК Fe на Cu(100).

Для трактування магнітних транспортних явищ необхідно розуміти механізм електроперенесення і формування магнітних моментів у магнітних шарах. У зв'язку з цим важливо відрізнити мажорний і мінорний спіни в s -, p - або d -електронів. Аргументом на користь електроперенесення заряду за рахунок s - або p -електронів може бути висока групова швидкість dE/dp (p – квазіімпульс) електронів у s - і p -зонах. У d -зоні, навпаки, електрони мають відносно низьку групову швидкість і велику ефективну масу. Густина станів на рівні Фермі, з іншого боку, майже на порядок менша для s - і p -зони, ніж для d -зони. Для оцінки спінової поляризації струму необхідно припустити, що мінорні спіни d -електронів домінують у загальній густині станів на рівні Фермі (принаймні для Ni і Co), де мажорні спіни d -зони повністю заповнені (Fe має основні спіни, поляризовані при E_F). Проте s -, p -електрони мають тенденцію розміщуватися протилежно до d -електронів, хоча їх набагато менше (лише близько 10 %). Вони завжди проявляють мажорну поляризацію спіну на рівні Фермі, незважаючи на

те, що s -, p -поверхня Фермі є більшою для мажорних спінів і обумовлена великим заповненням зони не лише для Ni та Co, а й Fe. Особливість спінової поляризації в даному випадку полягає в тому, що в Ni і Co вона на рівні Фермі протилежна повному магнітному моменту. Основний d -стан домінує при E_F , тоді як повна спінова поляризація є, звичайно, основною. Для s -, p -станів дещо стани є зворотними.

Магнітоопір (МО) – це зміна опору під дією магнітного поля. Цей фізичний ефект привернув увагу в міру того, як появлялася можливість формувати гранульовані та багаточастикові тонкоплівкові матеріали. Ряд фізичних явищ обумовлює різновиди магнітного опору і призводить до збільшення (додатний МО або АМО) або зменшення (від’ємний МО, тобто ГМО або магнітне тунелювання). При вивченні ГМО або спін-поляризованого тунелювання можна спостерігати гістерезисний хід залежності опору від напрямку зовнішнього магнітного поля.

Додатний МО у металах пов'язаний зі зменшенням середньої довжини вільного пробігу електронів (СДВП), оскільки вони рухаються по гелікоїдній траєкторії вздовж силових ліній магнітного поля. Ефект АМО спостерігається внаслідок того, що СДВП менша, ніж радіус гелікоїдної траєкторії. Це призводить до максимального значення опору, паралельної орієнтації магнітних моментів й істотного зменшення опору при перпендикулярній геометрії вимірювання. Домінуючі в провідності s - і p -електрони розсіюються сильніше, коли рухаються паралельно вектору намагнічування, і меншою мірою рухаються перпендикулярно до нього. Таким чином, ці явища можна пояснити в контексті електронних станів тонких плівок.