

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.1'782:539.216.2:537.622.4

ИЗМЕНЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР Fe/Si В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА И ПОСТРОСТОВОГО НАГРЕВА

© 2008 г. С. Н. Варнаков***, С. В. Комогорцев*, J. Bartolome***, J. Sesé****,
С. Г. Овчинников*, А. С. Паршин**, Н. Н. Косырев*

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Академгородок

**Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева,
660014 Красноярск, просп. Красноярский рабочий, 31

***Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. CSIC – Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 50009, Spain

****Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 50009 Spain

Поступила в редакцию 27.04.2007 г.;
в окончательном варианте – 02.10.2007 г.

Представлены результаты исследований намагниченности многослойных пленок Fe/Si с нанометровыми слоями, полученных термическим испарением в сверхвысоком вакууме. В пленках $(\text{Fe/Si})_n$ обнаружена зависимость величины намагниченности и ее температурного градиента от толщины индивидуального слоя Fe. Показано, что эта зависимость является следствием образования химического интерфейса на границах раздела Fe–Si в процессе синтеза – немагнитной фазы, доля которой составляет до 50% от толщины индивидуального слоя Fe. На основе анализа необратимого изменения намагниченности, предложен метод оценки кинетических коэффициентов реакции синтеза немагнитного силицида, протекающей в многослойных наноструктурах Fe/Si при высоких температурах. На примере пленки Fe(1.2 нм)/Si(1.5 нм)/Fe(1.2 нм)/Si(1.5 нм)/Fe(1.2 нм)/Si(10 нм) этим методом определена энергия активации E_a и коэффициент диффузии D_0 .

PACS: 75.70.Cn, 81.15.Kk

1. ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающий интерес в последние годы проявляется к многослойным магнитным структурам в связи с уникальностью их физических свойств и перспективами практического использования [1–3]. В пленочных наноструктурах Fe/Si наблюдаются такие свойства, как температурно-зависимое изменение параметра обменного взаимодействия [4], фотоиндуцированное изменение межслоевого обменного взаимодействия [5].

В большинстве теоретических моделей для описания этих физических свойств предполагается, что границы раздела слоев в многослойных наноструктурах сплошные и резкие [4]. В то же время известно, что в материалах подобного типа при нанометровой толщине индивидуальных слоев важными типами структурного несовершенства, способными существенным образом повлиять на физические свойства, являются шероховатость поверхности раздела соседних слоев и их взаимная диффузия [6].

В данной работе объектом исследования является зависимость относительного количества немагнитной фазы, которая формируется на границе раздела слоев как в процессе синтеза пленок, так и в дальнейшем за счет процессов, протекаю-

щих при повышенных температурах, от толщины нанометрового слоя в пленках $(\text{Fe/Si})_n$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы были получены методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на подложках монокристаллического кремния Si(100) и Si(111) с тонким буферным слоем SiO_2 (2 нм) при комнатной температуре на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии “Ангара” [7]. Базовый вакуум в технологической камере составлял 10^{-7} Па. Скорость роста слоев соответствующих материалов и толщина контролировалась *in situ* быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М и составляла для железа 0.3 и 1.4 нм/мин для кремния. На рис. 1 представлен фрагмент зависимости эллипсометрических параметров Ψ и Δ в процессе роста пленки Si/Fe. Участок 1 (левее особенности с координатами $\Psi \approx 11.3^\circ$ и $\Delta \approx 166^\circ$) соответствует росту слоя кремния, участок 2 (правее особенности) соответствует росту слоя железа. Также на рис. 1 приведены расчетные линии одинаковой толщины, позволяющие отслеживать *in situ* толщину пленки железа [8]. Толщины пленок дополни-

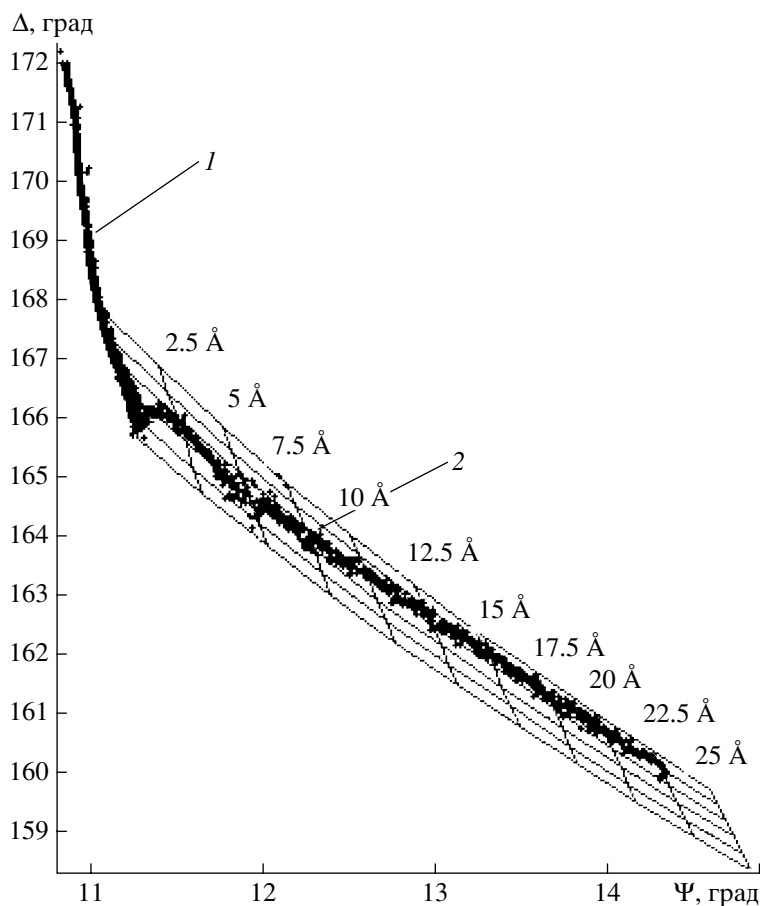


Рис. 1. Зависимость эллипсометрических параметров Ψ и Δ в процессе роста пленки Si/Fe. Участок 1 соответствует росту слоя кремния, 2 – железа. Моделирование проводилось с помощью приближения многослойной системы [9].

тельно контролировались с помощью стандартного метода рентгеновской флуоресценции.

В данной работе были исследованы пленки Si(*hkl*)/SiO₂(2 нм)/Fe(*d*_{Fe})/Si(1.5 нм)/Fe(*d*_{Fe})/Si(1.5 нм)/Fe(*d*_{Fe})/Si(10 нм) с варьируемой толщиной железа *d*_{Fe}(1.2, 1.6, 2.6, 3.8 нм).

Контроль температуры испарителей, управление заслонками в процессе формирования многослойной структуры осуществлялись автоматизированным программно-аппаратным комплексом [7]. Качественный и количественный состав получаемых слоев проводился *in situ* методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Для количественной интерпретации экспериментальных спектров ХПЭЭ использованы новые методы обработки [10]. Из сечений неупругого рассеяния электронов, определенных из экспериментальных спектров для двухслойных структур Fe/Si, рассчитаны объемные вклады железа и кремния в интерфейсе, в зависимости от толщины верхнего слоя железа *d*_{Fe} или кремния *d*_{Si}. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) полученных многослойных пленок

(Fe/Si)_{*n*}, изученные в работе [11], указывают на хорошо определенную сверхрешетку, характерные периоды модуляции которой хорошо согласуются с технологически заданным регламентом.

Определение магнитных характеристик (Fe/Si)_{*n*} проводилось на СКВИД магнитометре [12] в диапазоне температур от 4.2 до 800 К. Магнитный момент в отсутствие поля лежит в плоскости пленок, что проявляется в характерных прямоугольных петлях гистерезиса, полученных в геометрии – внешнее поле *H* параллельно плоскости пленки. Величина коэрцитивной силы *H*_С исследуемых образцов составляла от 60 до 200 Э. Температурный ход намагниченности измерялся во внешнем поле *H* = 700 Э, соответствующего состоянию магнитного насыщения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования намагниченности от температуры в диапазоне от 4.2 до 400 К показали, что и сама величина намагниченности, и ее температурный ход являются обратимыми и отличаются в пленках с различной толщиной слоя Fe: с уменьшением

Сводные данные величин намагниченности M_0 и количества немагнитной фазы x для пленок Si(*hkl*)/SiO₂ (2 нм)/Fe(d_{Fe})/Si(1.5 нм)/Fe(d_{Fe})/Si(1.5 нм)/Fe(d_{Fe})/Si(10 нм) с различной толщиной слоев железа d_{Fe}

Толщина слоя железа d_{Fe} , нм	1.2	1.6	2.6	3.8
M_0 , Гс на Si(100)	870	1010	1375	1740
x на Si(100)	0.50	0.42	0.21	0.00
M_0 , Гс на Si(111)	905	1305	1500	1720
x на Si(111)	0.48	0.25	0.14	0.01

толщины слоя Fe намагниченность уменьшается, а величины ее температурного градиента возрастают [13]. В нашей работе [13] также было показано, что кривые $M(T)$ отличаются для пленок, полученных на подложках кремния с различной кристаллографической ориентацией. Экспериментальные кривые, полученные в работе [13], были описаны теоретическими выражениями, дающими уменьшение намагниченности с температурой за счет возбуждения тепловых магнонов. Это позволило определить такие параметры, как M_0 – намагниченность при 0 К, а также величину константы обменного взаимодействия. Было показано, что уменьшение намагниченности M_0 от толщины индивидуального слоя Fe является следствием образования немагнитного химического соединения на границах раздела Fe–Si. Однако в [13] мы обрабатывали зависимость намагниченности M_0 от толщины индивидуального слоя Fe, предполагая независимость параметров интерфейса от d_{Fe} . В этой работе мы рассмотрим общий случай, не делая дополнительных предположений о зависимости параметров интерфейса от d_{Fe} .

Из публикаций по структуре и фазовому составу структур Fe–Si следует, что в них образуются как стабильные фазы: магнитные твердые растворы Fe–Si, немагнитные силициды ϵ -FeSi, β -Fe₂Si, так и метастабильные силициды Fe₃Si, α -FeSi₂, c -FeSi [14]. Величина намагниченности гетерофазной структуры является усредненной, и будет определяться фазовым составом и величинами намагниченностей составляющих фаз. В термодинамическом равновесии в непосредственном контакте с магнитной фазой (твердые раствор α Fe(Si) должна находиться немагнитная фаза – моносилицид FeSi [15]. В нашем случае часть Fe может попадать в состав немагнитных фаз уже в процессе синтеза, поэтому намагниченность пленок с толщиной индивидуального слоя Fe меньше 2 нм при $T = 0$ К оказывается ниже намагниченности Fe₇₅Si₂₅ (1200 Гс) [13].

Изменение величины намагниченности M_0 , обусловленное формированием немагнитных силицидов, описывается выражением:

$$M_0 = M_{\text{bcc}}(1 - x), \quad (1)$$

где x – относительная объемная доля немагнитной фазы, M_{bcc} – намагниченность α -фазы железа. Используя для оценки $M_{\text{bcc}} = 1740$ Гс и величины M_0 (см. таблицу), мы получили величины x количества немагнитной фазы, образовавшейся в процессе синтеза пленок.

Общей особенностью всех зависимостей $M(T)$ является то, что при нагреве выше некоторой температуры T_s (400–650 К) зависимость $M(T)$ становится необратимой. Характерный пример такой зависимости намагниченности (в приведенных единицах $m(T) = M/M(0)$) проиллюстрирован на рис. 2 для пленки с $d_{\text{Fe}} = 1.2$ нм, полученной на Si(111).

Пунктирной линией на рис. 2 показан ход намагниченности (для α Fe(Si)), соответствующий теории среднего поля для структурно-совершенных объемных ферромагнетиков. В нашем случае вид зависимости $m(T)$ иной, характерный для структурно-разупорядоченных и низкомерных ферромагнетиков, что видно из несовпадения $m_b(T)$ с $m(T)$ в низких температурах. Далее мы подобрали параболическую функцию $m_1(T)$ (сплошная линия), удовлетворяющую следующим условиям: $m_1(0) = 1$; $m_1(T_C)$ для α Fe(Si) = 0 и $m_1(T)$ хорошо описывает уменьшение намагниченности в области температур от 0 до 400 К. Величина $X' = (m_1(T) - m(T))/m_1(T)$, таким образом, дает долю образовавшейся немагнитной фазы (рис. 3).

Протекание твердотельной реакции $\text{Fe} + \text{Si} \rightarrow \text{FeSi}$, происходящей на границе раздела слоев, связано с диффузией Fe и Si через слой уже образовавшегося силицида. Этот механизм и определяет скорость реакции. Кинетическое уравнение, учитывающее изменение температуры в процессе синтеза немагнитного силицида, можно записать следующим образом [16]:

$$X'(t) \equiv \frac{d(t)}{d(t_{\text{finish}})} = \frac{\sqrt{D(T)(t - t_s)}}{d(t_{\text{finish}})} = \frac{\sqrt{D_0(t - t_s) \exp(-E_a/(k_B \alpha t))}}{d(t_{\text{finish}})}, \quad (2)$$

где $d(t)$ – толщина слоя образовавшегося силицида; D_0 – коэффициент диффузии; E_a – энергия активации; k_B – постоянная Больцмана; $\alpha = 5$ К/мин скорость нагрева. В приведенной формуле учитывается зависимость коэффициента диффузии от температуры, которая, в свою очередь, линейно увеличивается со временем $T = \alpha t$.

Описав зависимость $X'(t) = d(t)/d(t_{\text{finish}})$ этим уравнением (пунктирная линия на рис. 3), мы получили: $D_0 = 1.3 \times 10^{-12}$ см²/с; $E_a = 0.7$ эВ, и оценка времени полного превращения дает ~2000 с.

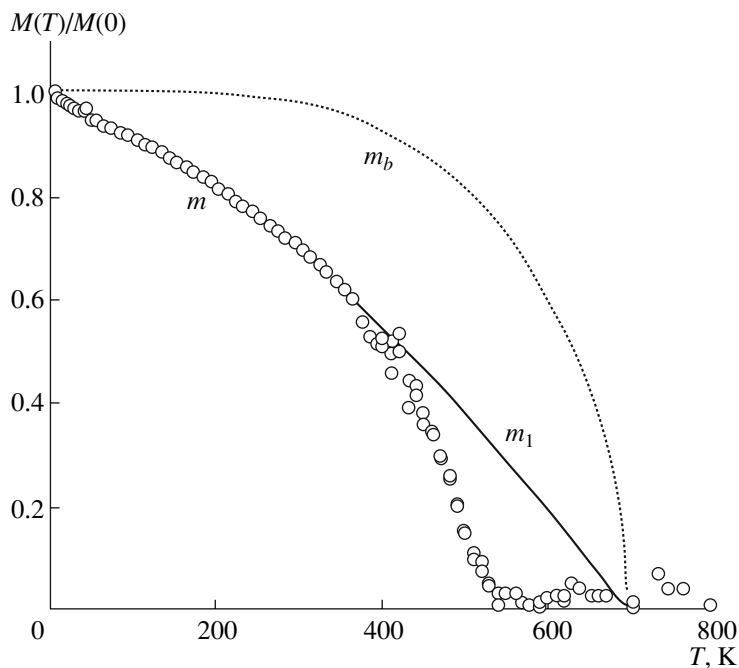


Рис. 2. Зависимость намагниченности от температуры в приведенных единицах для пятислойной структуры Fe/Si с толщиной индивидуального слоя $d_{Fe} = 1.2$ нм.

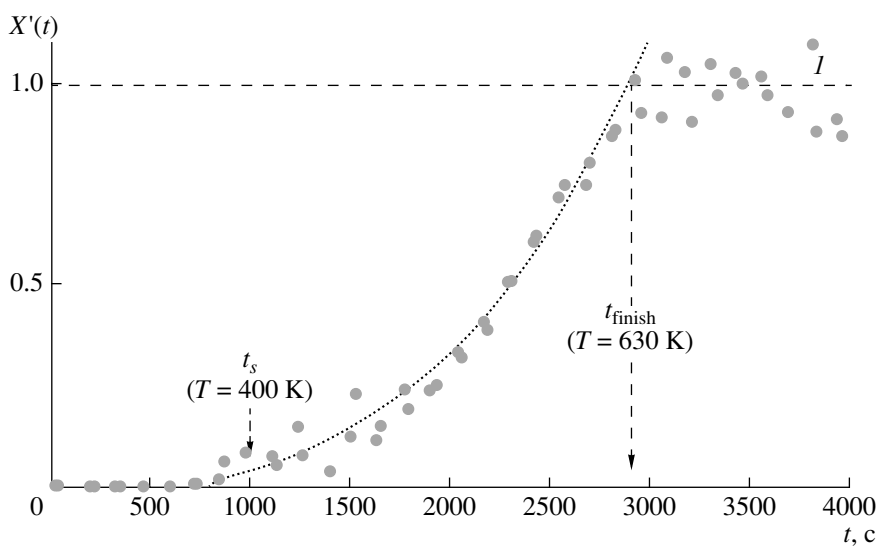


Рис. 3. Зависимость доли немагнитной фазы в пятислойной структуре Fe/Si с толщиной индивидуального слоя $d_{Fe} = 1.2$ нм от времени твердотельной реакции.

Таким образом, установлено, что в синтезированных многослойных наноструктурах Fe/Si, на границе раздела изначально формируется немагнитная фаза, доля которой составляет до 50% от толщины индивидуального слоя Fe. На основе анализа необратимого изменения намагниченности предложен метод оценки кинетических коэффициентов реакции синтеза немагнитного силицида, протекающей в многослойных нанострук-

турах Fe/Si при высоких температурах. На примере пленки Fe(1.2 нм)/Si(1.5 нм)/Fe(1.2 нм)/Si(1.5 нм)/Fe(1.2 нм)/Si(10 нм) этим методом определена энергия активации E_a и коэффициент диффузии D_0 .

Работа выполнена в рамках программы ОФН РАН “Спинтроника”, комплексного интеграционного проекта СО РАН № 3.5, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

(грант № 07-03-00320), гранта Президента МК-4931.2006.2, программы “Ramon y Cajal” и проекта MAT 2005/01272 of Spanish Ministry of Education and Science.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2472–2475.
2. *Camley R.E. and Stamps R.L.* Magnetic multilayers: spin configurations, excitations and giant magnetoresistance // *J. Phys. Condens. Matter.* 1993. V. 5. № 23. P. 3727–3786.
3. *Schuller I.K., Kim S., Leighton C.* Magnetic superlattices and multilayers // *JMMM.* 1999. V. 200. P. 571–582.
4. *Strijkers G.J., Kohlhepp J.T., Swagten H.J.M. and de Jonge W.J.M.* Origin of biquadratic exchange in Fe/Si/Fe // *Phys. Lett.* 2000. V. 84. P. 1812–1815.
5. *Патрин Г.С., Волков Н.В., Кононов В.П.* Влияние оптического излучения на магнитный резонанс в трехслойных пленках Fe/Si/Fe // *Письма в ЖЭТФ.* 1998. Т. 68. С. 287–291.
6. *Etienne du Tremolet de Lacheisserie, Gignous D., Schlenker M.* Magnetism: Materials and applications. Grenoble: University Joseph Fourier, Grenoble Sciences, 2005. 520 p.
7. *Варнаков С.Н., Лепешев А.А., Овчинников С.Г. и др.* Автоматизация технологического оборудования для получения многослойных структур в сверхвысоком вакууме // *ПТЭ.* 2004. Т. 6. С. 125–129.
8. *Ovchinnikov S.G., Varnakov S.N., Kosyrev N.N.* In situ ellipsometry for monitoring growth of three layer Fe/Si/Fe structure // Euro-Asian symposium “Trends in magnetism”. Krasnoyarsk, 2004. P. 303.
9. *Азам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
10. *Parshin A.S., Aleksandrova G.A., Varnakov S.N. et al.* Study of Fe/Si magnetic layered nanostructures by reflected electron energy loss spectroscopy // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2007. V. 1. № 4. P. 462–465.
11. *Варнаков С.Н., Паришин А.С., Овчинников С.Г. и др.* Структурные и магнитные характеристики однослойных и многослойных пленок Fe/Si, полученных термическим испарением в сверхвысоком вакууме // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. № 22. С. 1–8.
12. *Sesé J., Bartolomé J. and Rillo C.* Disposable sample holder for high temperature measurements in MPMS superconducting quantum interference device magnetometers // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. P. 046101.
13. *Варнаков С.Н., Bartolomé J., Sesé J. и др.* Размерные эффекты и намагниченность многослойных пленочных наноструктур (Fe/Si)_n // *ФТТ.* 2007. Т. 49. В. 8. С. 1401–1405.
14. *Mattson J.E., Kumar S., Fullerton E.E. et al.* Photo-induced antiferromagnetic interlayer coupling in Fe superlattices with iron silicide spacers (invited) // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. 6169–6173.
15. *Smithells C.J.* Metals reference book. London: Butterworths, 1967. V. 2. 683 p.
16. *Lau S.S., Feng J.S.-Y., Olowolafe J.O. and Nicolet M.-A.* Iron silicide thin film formation at low temperatures // *Thin Solid Films.* 1975. V. 25. P. 415–422.