

УДК 539.26 +537.621
PACS 75.75.-c; 68.65.Ac

Магнитные и структурные особенности слоистых наносистем CoFeZr/Si

Ю.И. Чекрыгина¹, А.Ю.Девизенко¹, Е.В. Лебедева², И.Г. Шипкова¹

¹НТУ «Харьковский политехнический институт», ул.Фрунзе, 21,
61002, Харьков, Украина

²МГУ им.Ломоносова, Ленинские горы, 1, 119991, Москва, Россия

Представлены результаты измерений статических магнитных свойств, а также спектры малоугловой рентгеновской дифракции (МРД) для многослойных наноструктур CoFeZr(t_m)/Si(t_{Si}) с толщинами слоев в интервале $t_m \sim 2-3$ нм, $t_{Si} \sim 0,5-5$ нм. Обнаружено, что намагниченность структур немонотонно изменяется с ростом толщины кремниевого слоя, уменьшаясь до нуля при $t_{Si} \gg 5$ нм. Путем моделирования внутреннего строения наносистем с учетом величин магнитного момента пленок показано, что поведение магнитных параметров можно объяснить образованием немагнитных силицидных прослоек на границе раздела металл-кремний.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, наноструктуры, намагниченность, кремниевый слой.

Представлено результати вимірювань статичних магнітних властивостей, а також спектри малокутової рентгенівської дифракції (МРД) для багатошарових наноструктур CoFeZr(t_m)/Si(t_{Si}) з товщинами шарів в інтервалі $t_m \sim 2-3$ нм, $t_{Si} \sim 0,5-5$ нм. Виявлено, що намагніченість структур немонотонно змінюється з ростом товщини кремнієвого шару, знижуючись до нуля при $t_{Si} \gg 5$ нм. Шляхом моделювання внутрішньої будови наносистем з урахуванням величин магнітного моменту плівок показано, що поведінку магнітних параметрів можна пояснити утворенням немагнітних силицидних прошарків на границі розділу метал-кремній.

Ключові слова: рентгенівська дифракція, наноструктури, намагніченість, кремнієвий шар.

The results of measurements of static magnetic properties and glancing angle X-ray diffraction spectra of CoFeZr(t_m)/Si(t_{Si}) multilayers nanostructures with the thicknesses of layers in the range $t_m \sim 2-3$ nm, $t_{Si} \sim 0,5-5$ nm are presented. It was found that the magnetization of structures changed non-monotonically with increase of silicon layer thickness and reduced to zero at $t_{Si} \gg 5$ nm. The model of nanosystem inner state was computed taking into account the values of the films magnetic moment. It was shown that the behaviour of magnetic parameters can be explained by formation of the nonmagnetic silicide interlayers at the metal-silicon interface.

Keywords: x-ray diffraction, nanostructures, magnetization, silicon layer.

Введение

Физические эффекты в мультислойных магнитных структурах (например, эффекты гигантского и туннельного магнитосопротивления), которые в последнее десятилетие дали возможность разработать ряд новых устройств для считывания и записи информации [1,2], относятся к размерночувствительным эффектам. Магнитные и электрические свойства таких структур критическим образом зависят от толщин слоев, составляющих систему. Для мультислойных структур, содержащих в качестве немагнитной прослойки различные материалы (проводники, диэлектрики или полупроводники), характер толщинных зависимостей свойств может значительно отличаться. Так, например, для структур с прослойками из немагнитного металла с изменением их толщины наблюдается изменение характера обменного взаимодействия от ферромагнитного к антиферромагнитному с

периодом осцилляций ~ 1 нм [3]. Для систем с полупроводниковой прослойкой взаимодействие может сохраняться антиферромагнитным, в ряде случаев проявляя осцилляции с меньшим периодом [4,5].

В настоящее время в связи с перспективами применения в устройствах спиновой электроники особое внимание уделяется исследованию наноструктур, содержащих чередующиеся слои ферромагнитного металла и кремния. Для правильной оценки размерных параметров этих систем (толщины магнитных и немагнитных слоев, их шероховатость) необходимо учитывать возможность протекания различных процессов на границе раздела слоев. Так, известно, что в системах «переходный металл – кремний» в области интерфейса происходит перемешивание металла и кремния, и при определенных условиях могут проходить твердофазные реакции, приводящие к образованию силицидов металла [6,7]. В работе [8] исследованы наносистемы $[Fe/Si]_n$, полученные методом термического испарения, и на основании

данных электронной спектроскопии и измерения намагниченности проведены оценки толщины промежуточного слоя с составом Fe₃Si (в расчете на одну границу раздела Fe/Si эта толщина составила ~ 9 Å). Результаты исследования пленок Co/Si, изготовленных путем ионного распыления [9], также показали, что характер поведения магнитных свойств свидетельствует о межслоевом перемешивании Co и Si (оценочная глубина ~ 15 Å). Образование перемешанных зон металла с Si наблюдали в работе [10] при росте мультислойных структур FeCo/Si. Применение in situ методов рассеяния рентгеновских лучей и поляризованных нейтронов позволило установить состав интерфейсных слоев, который соответствовал соотношениям атомов, характерным для силицидов металл-кремний (MeSi) и Me₂Si.

В ряде случаев возникает необходимость использования в качестве магнитной составляющей мультислойной структуры сплавов сложных составов, например, CoFeZr, CoFeB, которые представляют собой легко аморфизируемые системы с высоким содержанием ферромагнитной фазы [11,12]. Учет влияния структуры, размерных параметров и интерфейсных процессов на физические свойства таких систем – задача достаточно сложная, требующая комплексного метода исследования. В данной работе была поставлена цель – определить взаимосвязь между изменениями магнитных характеристик и внутренним строением нанослойных структур CoFeZr/Si, используя результаты магнитных измерений, проведенных с помощью высокочувствительного вибрационного магнитометра, данные ферромагнитного резонанса и структурные данные, полученные методом малоугловой рентгеновской дифракции.

Объекты исследования и методика

Исследуемые наноструктуры [Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/a-Si]₄₀ содержали слои магнитного материала толщиной t_m от 2 до 3 нм и прослойки аморфного кремния толщиной t_{Si} в интервале 0,5-5 нм. Образцы изготовлены в Воронежском государственном техническом университете методом ионно-лучевого распыления в среде аргона на кремниевые подложки [11]. (Толщины слоев, которые приводятся в дальнейшем, получены путем расчета распределения материала слоя по подложке).

Статические магнитные характеристики пленочных структур были измерены с помощью высокочувствительного вибрационного магнитометра в полях от 100 Э до 1 кЭ при комнатной температуре. Петли гистерезиса измеряли в плоскости слоя в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Среднюю намагниченность насыщения определяли путем сравнения сигналов исследуемых образцов и эталона с известными площадью и толщиной.

Спектры ФМР регистрировались с помощью спектрометра ЭПР на частоте 9.27 ГГц [13]. По экспериментально полученным резонансно-полюсовым зависимостям были определены значения полей резонанса H_{res} , позволяющие рассчитать величину эффективной намагниченности M_{eff} согласно уравнениям Киттеля [14].

Исследования малоугловой рентгеновской дифракции (МРД) проводились на дифрактометре ДРОН-3М в Cu-K α 1 излучении по схеме $\theta/2\theta$ сканирования в пределах углов скольжения 0-5°.

Моделирование экспериментальных кривых МРД от многослойных покрытий проводилось с помощью построения теоретических дифракционных кривых $R = f(\theta)$, которые представляют собой результирующие амплитуды отраженной волны от многослойной структуры в зависимости от угла падения θ рентгеновского луча. Теоретические кривые, основанные на формулах Френеля, рассчитывались методом рекуррентных соотношений [15].

Результаты эксперимента и обсуждение

На рис.1 представлены петли гистерезиса, измеренные в плоскости пленки в двух взаимно перпендикулярных направлениях для различных толщин магнитного слоя и прослойки кремния. Значения эффективных толщин слоев t_m и t_{Si} , задаваемых в эксперименте, указаны на рисунке. Как видно, в плоскости пленки во всех случаях наблюдается слабая анизотропия. При наименьших толщинах слоев коэрцитивная сила образцов $H_c \approx 6-7$ Э, поле насыщения $H_s \approx 50$ Э (рис.1а). Рост эффективных

толщин вызывает изменение параметров петель гистерезиса, которые постепенно приобретают форму, характерную для магнитомягких пленок с одноосной анизотропией в плоскости, при этом коэрцитивная сила уменьшается - $H_c < 1$ Э (рис.1в). При росте t_{Si} до 4,5-5 нм магнитный момент наноструктуры снижается практически до нуля.

Используя данные эксперимента о величине магнитного момента пленок и значения эффективных толщин t_m и t_{Si} , были определены средняя статическая намагниченность пленки I_S^f и намагниченность магнитного слоя I_S^m . Также были рассчитаны ожидаемые значения средней намагниченности наноструктуры I по формуле

$$I = \frac{t_m}{t_m + t_s} \cdot I_{S_{bulk}}^m,$$

где $I_{S_{bulk}}^m \approx 1300$ Гс для сплава Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀ (Величину

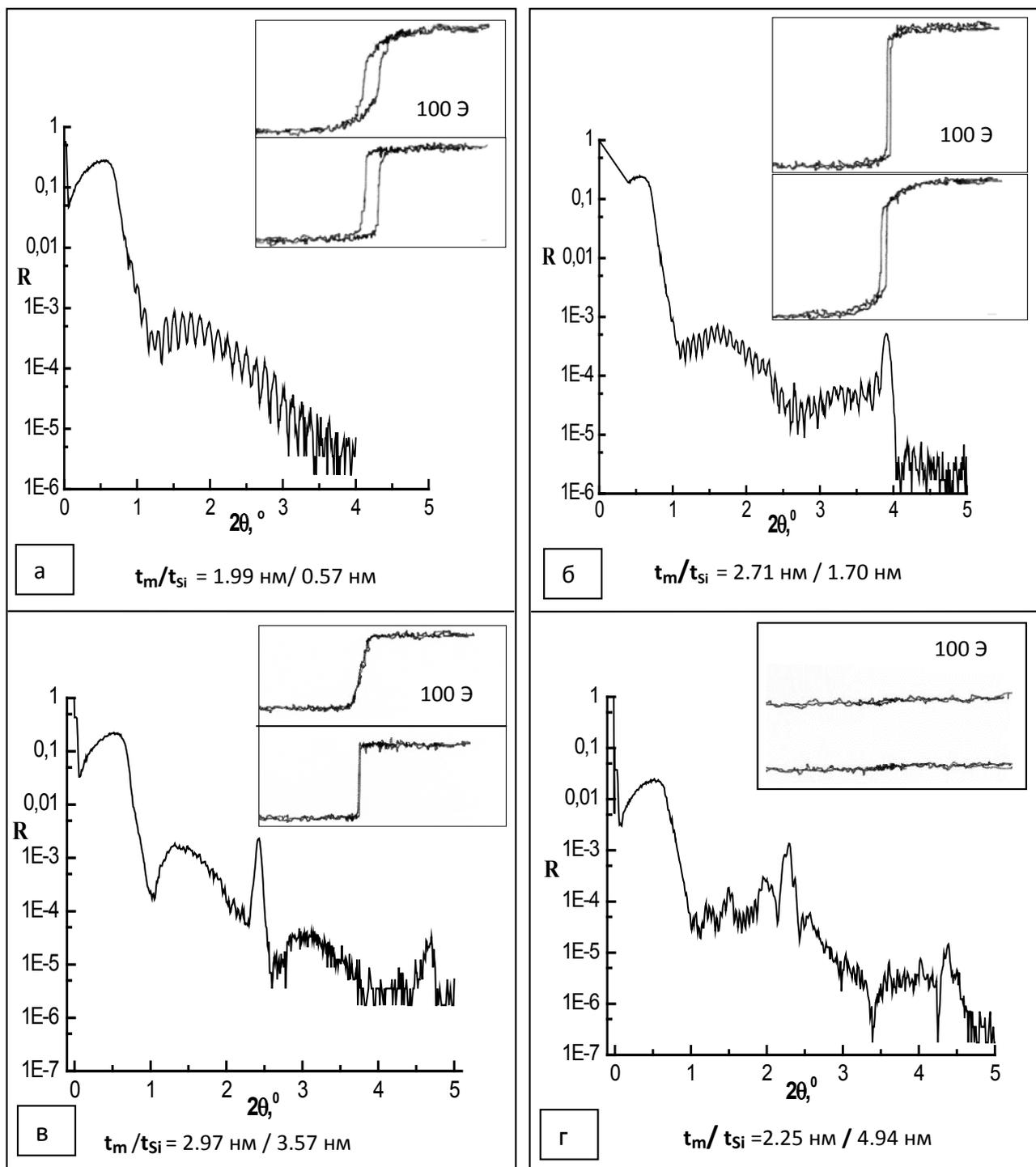


Рис. 1. Графики малоугловой рентгеновской дифракции и кривые намагничивания наноструктур $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/\text{a-Si}]_{40}$ (t_m – эффективная толщина магнитного слоя, t_{Si} – эффективная толщина слоя кремния).

$I_{S \text{ bulk}}$ определили на толстых слоях $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$. Графики зависимостей величин намагниченности как функций эффективной толщины одного слоя кремния показаны на рис.2. Как видно из рисунка, экспериментальные значения I_S^f заметно ниже ожидаемых величин I во всем интервале толщин, а величина I_S^m немонотонно изменяется и намного меньше намагниченности массивного материала.

Параллельно со статическими значениями намагниченности определяли так называемую динамическую намагниченность наноструктур

M_{eff} . Для нахождения этой величины не требуется знание толщинных параметров наноструктуры. Намагниченность рассчитывали, используя формулу [14]:

$$v_{\text{res}} = \frac{g \cdot \mu_B}{h} \sqrt{H_{\text{res}} (H_{\text{res}} + 4\pi M_{\text{eff}})},$$

где v_{res} – резонансная частота; g – g-фактор магнитного материала; μ_B – магнетон Бора; h – постоянная Планка;

H_{res} – поле резонанса, найденное по спектрам ФМР.
Обнаружено, что намагниченность M_{eff} не всегда

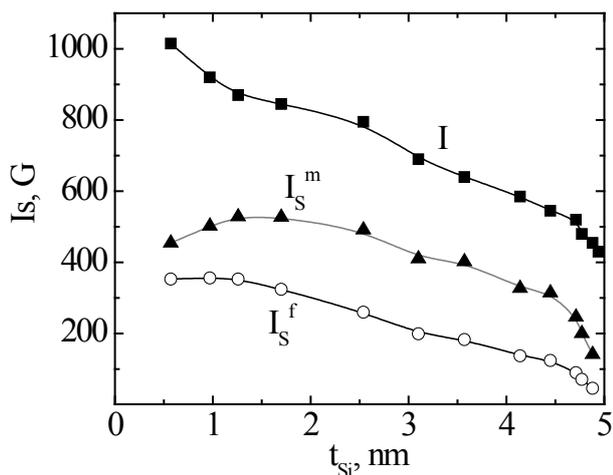


Рис. 2. Зависимости ожидаемой средней намагниченности I , экспериментальных значений намагниченности пленки I_S^f и магнитного слоя I_S^m от эффективной толщины прослоек кремния для наноструктур $(CoFeZr/Si)_{40}$

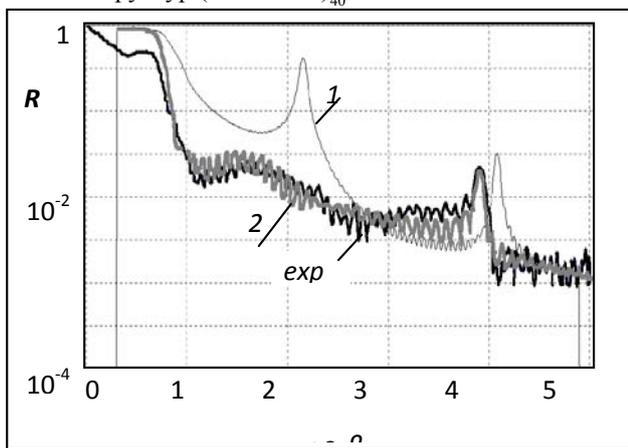


Рис. 3. Расчетные кривые малоугловой рентгеновской дифракции $R = f(\theta)$ по результатам моделирования системы Me/Si (1), системы Me/MeSi₂/Si (2) (где Me – CoFeZr, MeSi₂ – CoSi₂) и экспериментальная кривая МРД (exp) для наноструктуры $[CoFeZr(2.71 \text{ нм})/Si(1.70 \text{ нм})]_{40}$

совпадает с данным статических измерений, однако также немонотонно изменяется с ростом толщины немагнитной прослойки и существенно снижается в случае наибольших толщин t_{Si} (см. далее рис.4).

Для определения параметров внутреннего строения исследуемых многослойных наноструктур были проведены съемки малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для образцов с хорошо заметными различиями магнитных свойств. Графики угловой зависимости коэффициентов отражения $R(\theta)$ – кривые МРД - приведены на рис.1. Как видно из этих графиков, для всех образцов наблюдаются пики Киссинга, четкость которых уменьшается с ростом толщины

наноструктуры. Это можно трактовать как некоторое возрастание шероховатости последнего поверхностного слоя. Брэгговские пики отсутствуют в случае малых толщин слоев (рис.1а), и появляются на кривых МРД, начиная с образцов с суммарной толщиной бислоев более

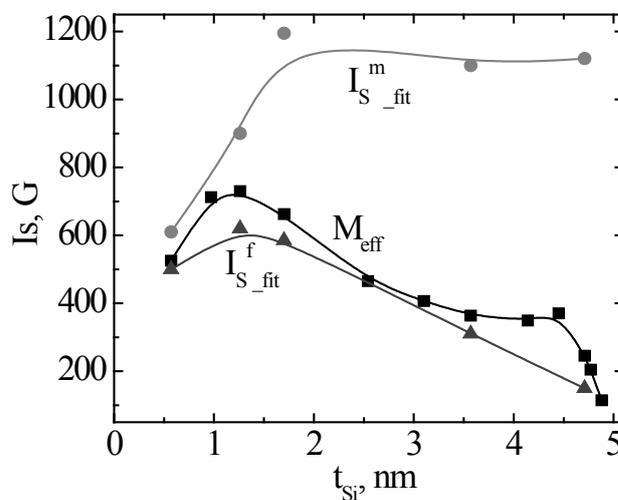


Рис. 4. Зависимости экспериментальных значений динамической намагниченности M_{eff} , а также значений намагниченности пленки I_S^f и магнитного слоя $I_S^m_{fit}$, рассчитанных с использованием результатов моделирования, от эффективной толщины прослоек кремния для наноструктур $(CoFeZr/Si)_{40}$

4,5 нм. Особого внимания заслуживает тот факт, что для структур с большой толщиной прослойки кремния, когда намагниченность системы уменьшается практически до нуля, периодичность слоев в системе сохраняется.

В работе [13] было предложено объяснение снижения намагниченности структур CoFeZr/Si, основанное на предположении, что весь поступающий на подложку кремний в процессе распыления уходит на образование немагнитного силицида. Для проверки этого предположения мы провели теоретическое моделирование кривых МРД. При моделировании многослойной интерференционной структуры варьировались состав пакетов (Me-Si, Me-силицид, Me-силицид-Si, Me-силицид-Si-силицид), качественный состав силицидов, а также толщина, плотность и шероховатость слоев. Кроме того, при моделировании принимали во внимание величину магнитного момента всей структуры, полученную при измерении магнитных характеристик. Суммарный магнитный момент структуры-модели, равный произведению суммарной толщины магнитных слоев на намагниченность насыщения используемого массивного сплава не должен был превышать экспериментально найденный магнитный момент. В процессе моделирования было установлено, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых в большинстве случаев (кроме

Таблица 1

Данные об эффективных толщинах магнитного слоя (t_m), прослойки кремния (t_{Si}), суммарной толщине пленки (t), задаваемых в процессе изготовления; а также определенные по результатам моделирования суммарная толщина магнитных слоев t_{m_fit} и пленки t_{fit} ; экспериментальные величины магнитного момента единицы площади пленки (M/S) и полей резонанса спектров ФМР, измеренных в параллельной ориентации (H_{res}) для наноструктур $[CoFeZr/Si]_{40}$

№ обр	t_m , нм магн слой	t_{Si} , нм a-Si	t , нм	t_{m-fit} , нм сумм.магн.	t_{fit} , нм	M/S, Гс×нм	H_{res} , Э
1	1.99	0.57	102.4	59.05	72.35	36158	1217
2	2.37	0.97	133.6	-	-	47622	960
3	2.54	1.26	152.0	59.5	86.2	53727	940
4	2.71	1.70	176.4	47.8	97.38	57111	1018
5	2.87	2.54	216.4	-	-	56335	1326
6	2.93	3.10	241.2	-	-	48069	1450
7	2.97	3.57	261.6	43.5	153.54	47785	1555
8	2.99	4.14	285.2	-	-	39137	1590
9	2.93	4.45	295.2	-	-	36794	1537
10	2.71	4.71	296.8	23.85	176.4	26679	1906
11	2.60	4.77	294.8	-	-	20844	2058
12	2.39	4.88	290.8	-	-	13436	2450
13	2.25	4.94	287.6	6.95	154.85	-	-

образцов с наименьшей долей кремния) достигается при наличии в системе слоев металлического сплава, силицида вида $MeSi_2$ (где Me – кобальт) и прослоек Si (напр., рис.3). После удачного моделирования проведен расчет суммарной толщины всей наноструктуры и суммарной толщины магнитных слоев. Эти данные представлены в Табл.1. Используя эти толщины и экспериментальные значения магнитного момента, были рассчитаны значения средней намагниченности пленки $I_{S_fit}^f$ и намагниченности магнитных слоев $I_{S_fit}^m$ (рис.4).

Если сравнить данные о толщине наноструктуры, задаваемой при синтезе пленки, с толщиной, полученной в результате моделирования, можно заметить уменьшение суммарной толщины на 30-40%. Такое уменьшение должно быть связано с образованием новых фаз с плотностью, отличающейся от исходных слоев. Допуская, что результаты моделирования лучше отражают реальную ситуацию, чем технологически задаваемые толщины слоев, можно видеть, что значения средней статической намагниченности всей наноструктуры будут выше, чем рассчитано ранее, причем эти величины достаточно хорошо совпадают и со значениями динамической намагниченности (рис.4). Расчетная намагниченность магнитных слоев $I_{S_fit}^m$ при увеличении объемной доли Si в наноструктуре возрастает до величин, характерных для массивного материала CoFeZr.

Отметим, что при росте объемной доли кремния изменяется форма петель гистерезиса (рис. 1). Принимая

во внимание более высокие значения коэрцитивной силы у наноструктур с малым содержанием кремния, можно предположить, что в этих структурах процесс образования силицидов либо не происходит, либо силициды образуются не в виде сплошного слоя, а отдельных включений. В обоих случаях материал должен иметь худшие магнитные характеристики, чем чистый аморфный сплав CoFeZr. Наноструктуры с более высоким содержанием Si благодаря чередованию слоев аморфного магнитомягкого сплава и немагнитных прослоек силицид + кремний имеют более низкие значения коэрцитивной силы.

Таким образом, анализ результатов магнитных и структурных измерений показал, что в исследованных многослойных структурах $[Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si]_{40}$, которые изготовлены методом ионно-лучевого распыления, при эффективной толщине кремния $t_{Si} > 1$ нм немагнитная прослойка состоит из двух слоев: кремния и силицида металла, которые имеют разную электронную структуру. Этот факт необходимо учитывать при рассмотрении вопросов, связанных с межслоевым обменным взаимодействием в слоистых кремний-содержащих наноструктурах.

Выводы

Проведены измерения петель гистерезиса и намагниченности наноструктур $[Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si]_{40}$. Обнаружено, что величина магнитного момента

немонотонно зависит от эффективной толщины прослойки Si и снижается до нуля в области $t_{Si} \sim 4.5$ -5 нм.

Структурные измерения кривых малоугловой рентгеновской дифракции показали, что слоистость системы сохраняется в пленках с «нулевым» магнитным моментом (при высоком содержании кремния). Теоретическое моделирование кривых дает основание считать, что в структуре наряду со слоями кремния присутствуют прослойки силицидов металла, и что суммарная толщина магнитных слоев и всей пленки меньше технологически заданных.

Проведен расчет намагниченности с учетом толщин слоев, полученных при моделировании внутреннего строения пленки. Показано, что скорректированная средняя статическая намагниченность всей наноструктуры хорошо совпадает со значениями динамической намагниченности, а для структур с $t_{Si} > 2$ нм намагниченность магнитного слоя соответствует намагниченности массивного материала. Снижение средней намагниченности насыщения наноструктуры объясняется образованием немагнитных силицидов металла.

1. V.Dieny J.Magn.Magn.Mater. **136**, 335 (1994).
2. S.S.P.Parkin, C.Kaiser, A.Panchula et al. Nature Materials **3**, 862 (2004).
3. C.H. Marrows, N. Wiser, B.J.Hickey et al. J.Phys.:Condens. Matter. **11**, 81 (1999).
4. D.E.Burgler, M.Buchmeier, S.Cramm et al. J.Phys.: Condens. Matter. **15**, S443 (2003).
5. N.Yaacoub, C.Meny, O.Bengone et al. J.Magn.Magn.Mater. **316**, 2, e980 (2007).
6. Дж.Поут, К.Ту, Дж.Мейер Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции Мир, М. (1982), 576 с.
7. Ш.Мьюрарк Силициды для СБИС Мир, М. (1986), 172 с.
8. С.Н.Варнаков, А.С.Паршин, С.Г.Овчинников и др. Письма в ЖТФ **31**, 22, 1 (2005).
9. В.О.Васьковский, Г.С.Патрин, Д.А.Великанов и др. ФТТ **49**, 2, 291 (2007).
10. S.-J.Cho, Th.Krist, F.Mezei Thin Solid Films **434**, 1, 136 (2003).
11. Ю.Е. Калинин, К.Г.Королев, А.В.Ситников Письма в ЖТФ **32**, 6, 61 (2006).
12. D.Wang, C.Nordman, J.M.Daughton et al. IEEE Trans. Magn. **40**, 4, 2269 (2004).
13. С.А.Вызулин, А.В.Горобинский, Ю.Е. Калинин и др. ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия **2**, 32 (2009).
14. Ч.Киттель Введение в физику твердого тела, Наука, М. (1978), 791с.
15. А.В.Виноградов, И.А.Брытов, А.Я.Грудский и др. Зеркальная рентгеновская оптика, Машиностроение, Ленинград (1989), 463с.