

文章编号: 1004-0609(2005)11-1833-05

超高真空电子束蒸镀 Fe/Ru 多层膜的结构和磁性^①

耿魁伟, 曾 飞, 谷 宇, 李晓伟, 宋 成, 潘 峰
(清华大学 材料科学与工程系 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用超高真空电子束蒸镀方法制备了 Fe/Ru 多层膜, Ru 层厚度固定为 2 nm, Fe 层厚度为 0.6~5 nm, 研究了 Fe 层厚度的变化对薄膜结构及其磁性能的影响。Fe 层厚度小于 5 nm 时, 受 Ru 层 HCP 结构的影响, Fe 层生长为六方晶格的亚稳相。多层膜呈现明显的平面易磁化特性, 并随 Fe 厚度降低而减弱。Fe 的平均原子磁矩和 Fe 层厚度的倒数存在线性关系, 与死层理论预言的结果相一致。实验结果证实, 亚稳相六方晶格的 Fe 具有铁磁性, 其平均原子磁矩计算值为 $1.9\mu_B$, 略低于 BCC Fe, Fe/Ru 界面层的死层厚度为 0.25 nm。

关键词: Fe/Ru 多层膜; 电子束蒸镀; 磁性; 死层; 亚稳相

中图分类号: TM 278; TB 43

文献标识码: A

Structural and magnetic properties of Fe/Ru multilayers prepared by ultra-high vacuum electron-gun evaporation

GENG Kuí-wei, ZENG Fei, GU Yu, LI Xiao-wei, SONG Chen, PAN Feng

(Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education,

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Fe/Ru multilayers were prepared by ultra-high vacuum electron-gun evaporation with Ru film thickness of 2 nm and Fe film thickness of 0.6~5 nm. The structure and magnetic properties of Fe/Ru multilayers were investigated. A metastable HCP Fe phase is obtained when thickness of Fe film (t_{Fe}) is less than 5 nm. Magnetic measurement indicates that the metastable HCP Fe phase exhibits ferromagnetic behavior and has a magnetic moment of $1.9\mu_B$, which is a little less than BCC Fe. A linear relationship of the magnetic moment per atom versus $1/t_{Fe}$ is obtained which is in correspondence with "dead layer" theory very well. The interface thickness ($d_{int} = 0.25$ nm) is calculated which is less than reported before. It indicates that the preparation method affects the interface thickness.

Key words: Fe/Ru multilayers; electron-gun evaporation; magnetic properties; dead layer; metastable HCP iron

近十几年来, 微电子技术的发展十分迅猛, 对电子元器件提出了更高要求。多层膜结构除了具有一般薄膜的优点外, 通常还具有较好的信噪比、较强的各向异性等特点, 加之其独特的超结构特性以及丰富的界面结构和相关的纳米现象, 因此多层膜的研究一直受到广泛关注。Fe 是磁性元素 (Fe, Co, Ni) 中原子磁矩最大的, 因此磁性多层膜中铁

的结构和磁性及其相互关系一直是研究者的关注重点, 并进行了大量研究。Fe 和其他金属的多层膜系统中, Fe 往往受组元金属的影响形成其他结构, 有较丰富的结构变化。在 Fe/Cu, Fe/Pt, Fe/Pd, Fe/Ti 多层膜中得到了具有铁磁性的 fcc 结构的 Fe^[1], 在 Fe/Sb 中得到了菱形结构的 Fe^[2]。

Fe 和 HCP 金属之间一般存在着较大的晶格错

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50325105; 50371040)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 耿魁伟 (1973-), 男, 博士研究生

通讯作者: 耿魁伟, 电话: 010-62792110; E-mail: gkw02@mails.tsinghua.edu.cn

配, 因此 Fe 容易在界面处形成非晶和亚稳结构, 如在 Fe/Zr^[3] 多层膜中, 当 Fe 层厚度小于 2.5 nm 时形成非晶, 具有铁磁性, 有文献报道在 $t_{\text{Fe}} + t_{\text{Zr}} < 5 \text{ nm}$ 时多层膜转变为非晶。类似现象在其他 Fe/HCP 系统中也曾发现, 如在 Fe/Gd, Fe/Dy, Fe/Tb 中得到了非晶 Fe^[4-7]。除此以外, Fe 在界面处亚稳相的形成以及“死层”对其磁性的影响引起广泛兴趣。“死层”理论就是基于 Fe/Ru 多层膜的研究提出的。

BCC Fe 晶格常数为 0.286 65 nm, 与 HCP Ru 有较大的晶格错配 (Ru 的晶格常数 $a = 0.270 \text{ 59 nm}$, $c = 0.428 \text{ 15 nm}$), 界面容易形成非晶或者亚稳相。Mauere 等^[8] 研究了短周期的 Fe/Ru 超晶格, 指出 Fe 层具有大原子体积的 HCP 结构可能和 Fe 的高自旋态有关。Kübler^[9] 对 Fe/Ru 系统进行了理论计算, 结果表明 HCP Fe 具有非磁性的基态, 但是体积的扩张会产生反铁磁态, 然后产生高自旋的铁磁态, 指出通过 Ru 上外延生长可能得到 HCP Fe。Tian 等^[10] 研究了在 Ru(0001) 面上生长的 Fe 膜, 发现 Fe 的生长模式为 Stranski-Krastanov 模式, 即岛状生长后的层状生长。首先生长的 Fe 单层为六方伪晶, 然后生长各个方向的 BCC Fe{110} 畴和衬底的 6 次对称相适应。Lin 等^[11] 和 Liu 等^[12] 也进行了相关的研究。总的看来, Fe/Ru 系统的研究中理论研究较多, 而且大多数研究者^[13-16] 的实验集中在分子束外延和溅射制备的单晶膜上, 对电子束蒸镀制备的多晶膜研究较少, 对 Fe/Ru 多层膜的磁电阻性能也少有研究。在文献[17]中, 本文作者在 Baudelet 模型^[18] 基础上, 提出了在 Fe/Ru 多层膜中 Fe 较薄时按一种类 BCC 的六方结构生长, 并且证实这种类 BCC 的六方结构的 Fe 具有铁磁性。

本实验采用超高真空电子束蒸镀的方法制备了 Fe/Ru 多层膜, 研究不同制备条件对多层膜结构和磁性的影响, 同时针对 Ru 进一步研究了 Fe/Ru 多层膜的磁电阻性能。

1 实验

实验中采用电子束蒸发的方法制备多层膜样品, 与溅射方法相比, 使用蒸发的沉积方法, 到达基板的原子能量较低, 可以得到较好的界面。采用北京师范大学低能物理所研制的 UTT400 型超高真空镀膜机制备薄膜样品。镀膜时本底真空度为 $1.8 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 工作真空度为 $(3 \sim 5) \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。采

用电子束交替蒸镀纯 Fe (99.999%) 和纯 Ru (99.99%) 两种组元金属。制备的多层膜样品设计为: Ru 层固定为 2 nm, Fe 层厚度在 0.6~5.0 nm 之间变化。镀膜时基片温度不超过 30 °C, 镀膜速率一般控制在 0.03 ~ 0.05 nm/s。

2 结果与讨论

2.1 小角 X 射线衍射

多层膜的周期结构利用 X 射线小角衍射分析技术来精确测定。实验中采用日本理学 (Rigaku) 的 D/max-rB 转靶衍射仪, 利用修正的布拉格公式就可以计算出多层膜的调制周期。

图 1 所示为 [Fe(5 nm)/Ru(2 nm)]₁₁ 的小角 X 射线衍射谱, 可以清晰观察到对应于多层膜周期的 3 个峰和对应于总膜厚和周期数的 9 个小峰。表明多层膜有较好的周期性, 经过计算多层膜的周期 (7.7 nm) 和设计值较为接近。

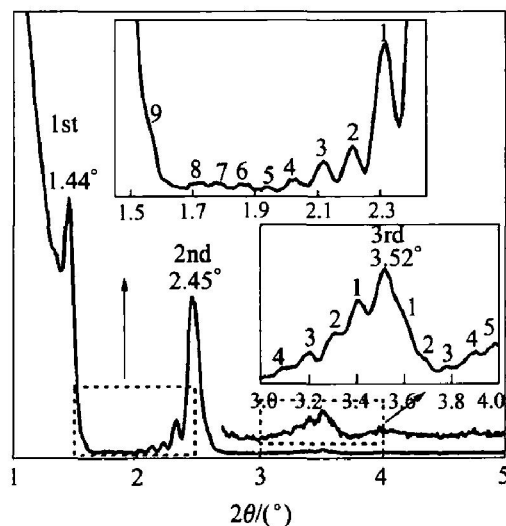


图 1 [Fe(5 nm)/Ru(2 nm)]₁₁ 的小角 X 射线衍射谱

Fig. 1 Low angle XRD patterns of [Fe(5 nm)/Ru(2 nm)]₁₁ multilayer

2.2 多层膜的结构

图 2 将 [Fe(1.2 nm)/Ru(2 nm)]₂₅ 选区电子衍射谱和纯 Fe、纯 Ru 选区电子衍射谱进行了对比。由图可以清楚看到, 选区电子衍射谱中只有一套 HCP 的衍射花样, 观察不到纯 Fe 的 BCC 花样。这表明 Fe 受到 Ru 层的影响, 按照 HCP 的晶格生长。

图 3 所示为 Fe 层厚度为 2 nm 和 5 nm 的 SAD 谱。从图 3(a) 中可以看到多层膜仍然只有一套 HCP 衍射环, 这说明 Fe 层的生长受到 Ru 层结构

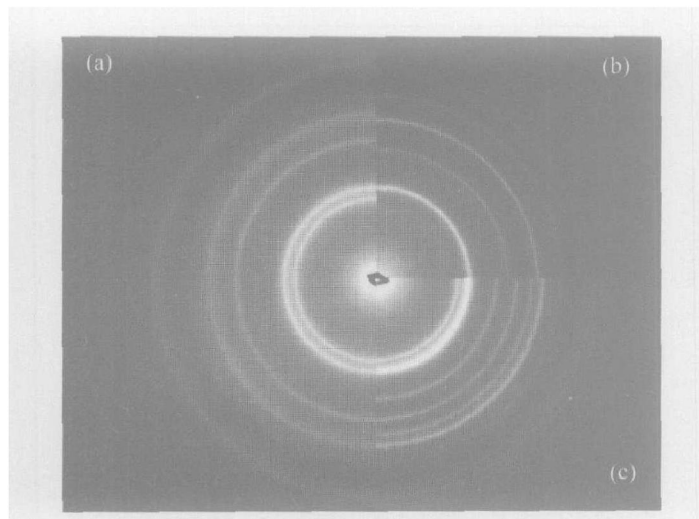


图 2 [Fe(1.2 nm)/Ru(2 nm)]₂₅ 多层膜和纯 Fe, 纯 Ru 的选区电子衍射谱

Fig. 2 SAD patterns of [Fe(1.2 nm)/Ru(2 nm)]₂₅ multilayer(a) compared with pure Fe(b) and pure Ru(c)

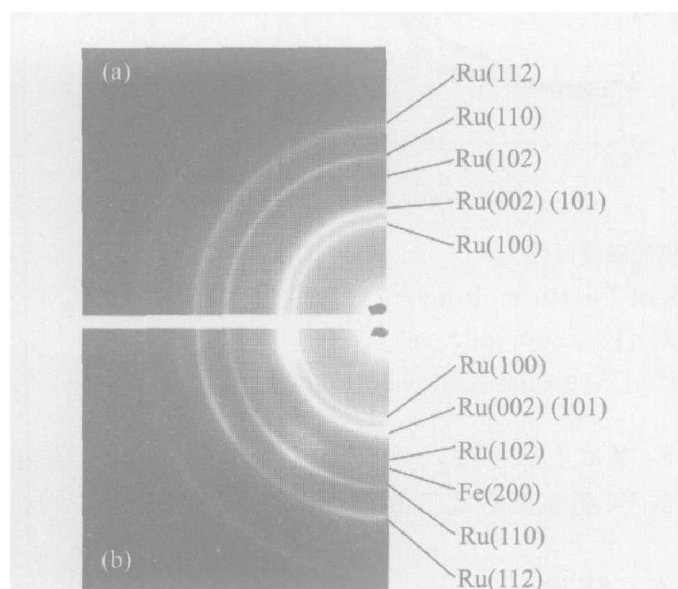


图 3 Fe/Ru 多层膜的选区电子衍射谱

Fig. 3 SAD patterns of Fe/Ru multilayers

- (a) —[Fe(2 nm)/Ru(2 nm)]₂₀;
(b) —[Fe(5 nm)/Ru(2 nm)]₁₁

的强烈影响, 即使在 Fe 层厚度达到 Ru 层厚度时 ($t = 2 \text{ nm}$), Fe 也受到 Ru 层的影响, 完全按照 HCP 的晶格生长。只有在 Fe 层的厚度增大到 5 nm 时, 才观察到 BCC Fe 衍射环的出现。

2.3 多层膜的磁性

多层膜磁学性能的测定采用 Lakeshore7303 型振动样品磁强计 (VSM) 在室温下进行测量。VSM 的外加磁场最高为 $8 \times 10^5 \text{ A/m}$, 磁性测量灵敏度为 $2 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。

图 4 所示为 Fe/Ru 多层膜平行膜面和垂直膜面的磁滞回线, 图 4(a) ~ (c) 都表现为平面易磁化特性, 而且在平行方向上表现为较好的软磁特性。由图可知, 随着 Fe 层厚度的降低, 平行膜面方向的回线渐渐向垂直方向靠拢, 表明 Fe 层厚度的减小会影响多层膜的平面易磁化特性。当 Fe 层厚度降低到 0.6 nm 时, 平行和垂直方向的磁滞回线几乎重合, 并表现出向超顺磁过渡的趋势。这一结果和 Liu 和 Bader^[12] 报道的类似。

上述结果提出一种结构与磁性的关系, 可为磁化方向的改变提供一个新的解释。当岛的宽度小于某临界值时为垂直磁化, 超过此临界值或者岛与岛之间结合为连续膜时就变为平行磁化。当岛的宽度继续降低至超顺磁的临界尺寸, 多层膜就表现出超顺磁行为。

通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP), 实验中测量了多层膜中 Fe 的含量, 可以分析多层膜中 Fe 原子磁矩的变化, 结果如图 5(a) 所示。多层膜 Fe 的平均原子磁矩随着磁性层 (Fe 层) 厚度的减小而降低, 这符合死层理论: 即在多层膜中, 在磁性层和非磁性层的界面处有 1~2 层 Fe 原子由于强烈的 d 电子杂化, 铁磁性消失, 形成所谓的“死层”。磁性层越薄, 死层在其中所占的比例就越大, 从而导致平均原子磁矩的下降。根据死层理论, 可以得到多层膜中 Fe 的平均原子磁矩 $\bar{\alpha}_{\text{Fe}}$ 为:

$$\bar{\alpha}_{\text{Fe}} = \frac{\alpha_{\text{Fe}}(d_{\text{Fe}} - 2\Delta d) + 2\Delta d\alpha_{\text{int}}}{d_{\text{Fe}}} \quad (1)$$

式中 d_{Fe} 为 Fe 层单层厚度; Δd 为界面层厚度, 即死层厚度; α_{Fe} 为 Fe 原子磁矩 (非界面层); α_{int} 为界面层 Fe 磁矩。根据死层理论, 有 $\alpha_{\text{int}} = 0$, 故

$$\bar{\alpha}_{\text{Fe}} = \alpha_{\text{Fe}} \left[1 - \frac{2\Delta d}{d_{\text{Fe}}} \right] \quad (2)$$

即

$$\bar{\alpha}_{\text{Fe}} \sim \frac{1}{d_{\text{Fe}}} \quad (3)$$

死层理论表明, 多层膜中 Fe 的平均原子磁矩和 Fe 单层的厚度的倒数存在线性关系。根据“死层”理论假设推导出的磁矩同 Fe 层厚度倒数的 (图 5(b)) 直线拟合非常吻合, 很好地验证了死层理论。

通过外延还推导出了界面的厚度为 0.25 nm, 和文献报道的 1~2 原子层相符, 但比文献[17]报道的数据 ($\Delta d = 0.46 \text{ nm}$) 要小, 这说明镀膜质量对死层厚度有一定影响。将线性拟合曲线外延还推导出 Fe 的磁矩为 $1.9\mu_{\text{B}}$, 比 Fe 的标准原子磁矩 $2.2\mu_{\text{B}}$ 低。结合电子衍射花样的结构分析, 多层膜中的

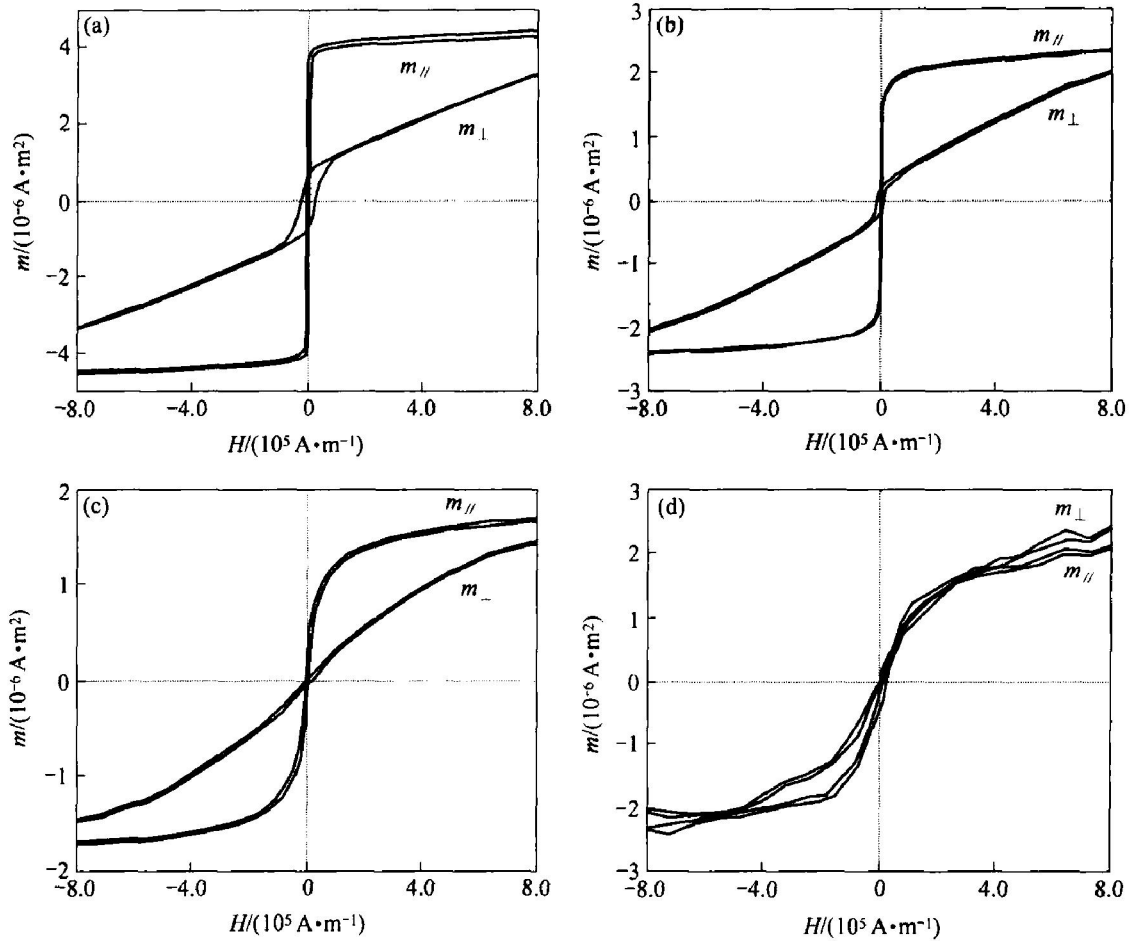


图 4 Fe/Ru 多层膜的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic properties of Fe/Ru multilayers

(a) $[\text{Fe}(5 \text{ nm})/\text{Ru}(2 \text{ nm})]_{11}$; (b) $[\text{Fe}(2 \text{ nm})/\text{Ru}(2 \text{ nm})]_{20}$;
(c) $[\text{Fe}(1.2 \text{ nm})/\text{Ru}(2 \text{ nm})]_{25}$; (d) $[\text{Fe}(0.6 \text{ nm})/\text{Ru}(2 \text{ nm})]_{30}$

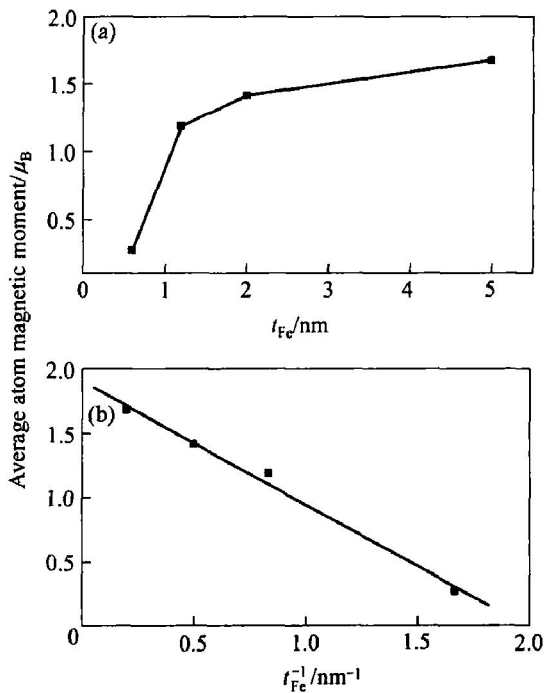


图 5 Fe/Ru 多层膜中 Fe 的原子磁矩

Fig. 5 Fe atom moment varies with Fe layer thickness

Fe 基本上都是按六方晶格生长。可知亚稳六方相的 Fe 磁矩要略低于 BCC Fe 的标准原子磁矩。

3 结论

采用超高真空电子束蒸镀的方法制备了 Fe/Ru 多层膜, 研究了其结构和磁性的变化和相互关系。Fe 层受到相邻的 Ru 层的强烈影响, 即使 Fe 层厚度增大到和 Ru 层厚度相等时(2 nm), Fe 层依然按照 Ru 的 HCP 晶格生长, 生成亚稳态的 HCP Fe。多层膜呈现明显的平面易磁化特性, 并随 Fe 厚度降低而减弱。Fe 的平均原子磁矩和 Fe 厚度的倒数存在很好的线性关系, 验证了死层理论。通过拟合计算出 Fe 的死层厚度为 0.25 nm, 亚稳态六方晶格的 Fe 的原子磁矩为 $1.9\mu_B$, 略低于 BCC Fe 的。

致谢

北京师范大学低能物理所的阎凤章老师以及北京大学物理系电镜实验室对研究提供了不少帮助,

在此一并表示感谢。

REFERENCES

- [1] Pan F, Zhang M, Liu B X. Magnetic properties of fcc iron in Fe/fcc metal multilayer[J]. Thin Solid Film, 1998, 334(1-2): 196-200.
- [2] Pan F, Zhang M, Ding M, et al. Metastable rhombohedral Fe phase formed in Fe/Sb multilayers and its magnetic properties[J]. Physical Review B, 1999, 59: 11458-11464.
- [3] Pan F, Zhang M, Liu X T, et al. Structural and magnetic characterization of evaporated Fe/Zr multilayers[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1999, 38: 1383-1387.
- [4] Morales M A, Lassri H, Fonseca Filho H D, et al. Magnetic studies in Fe/Zn multilayers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 256(1-3): 100-105.
- [5] Stobiecki T, Czapkiewicz M, Kopcewicz M. Interface structure, magnetic and electrical properties of Fe/Gd multilayers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995, 140-144: 535-536.
- [6] Baczewski L T, Kalinowski R, Wawro A. Magnetization and anisotropy in Fe/Gd multilayers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, 177-181: 1305-1307.
- [7] Zhang Z S, Zhang M, Pan F. Microstructure and magnetic behaviors of Fe/Hf multilayers by vapor deposition[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 192: 53-60.
- [8] Mauere M, Piecuch M, Ravet M F, et al. Magnetism and structure in hexagonal Fe/Ru superlattices with short periodicity[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1991, 93(1): 15-24.
- [9] Kübler J. Metastable magnetic ground state of hcp-Fe[J]. Solid State Communications, 1989, 72: 631-633.
- [10] Tian D, Li H, Jona F, et al. Study of the growth of Fe on Ru(0001) by low-energy electron diffraction[J]. Solid State Communications, 1991, 80: 783-787.
- [11] Lin T, Tomas M A, Schwickert M M, et al. Structure and magnetic properties of Ru/Fe(001) multilayers[J]. Physical Review B, 1998, 58: 862-868.
- [12] Liu C, Bader S D. Magnetic properties of ultrathin fcc Fe(111)/Ru(0001) films[J]. Physical Review B, 1990, 41: 553-556.
- [13] Korecki J, Przybylski M, Prokop J, et al. CEMS studies of ultrathin Fe films grown on Ru[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995, 140-144: 673-674.
- [14] Saint M D, Maurer M, Andres A D. Anomalous X-ray diffraction of an hexagonal Fe/Ru superlattice[J]. Physical Review B, 1992, 46: 15465-15471.
- [15] Knab D, Koenig C. Theoretical study of the onset of magnetism in $(\text{Fe})_x/(\text{Ru})_x$ superlattices[J]. Physical Review B, 1991, 43: 8370-8378.
- [16] Spisak D, Lorenz R, Hafner J. Ab initio study of hexagonal Fe/Ru multilayers[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89: 7080-7082.
- [17] Geng K W, He T, Yang G H, et al. Hexagonal iron formation in Fe/Ru multilayers and its magnetic properties[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 284(1): 26-32.
- [18] Baudelet F, Maurer M, Fontaine A, et al. Iron atomic packing in Fe-Ru superlattices by X-ray-absorption spectroscopy[J]. Physical Review B, 1993, 47: 2344-2352.

(编辑 龙怀中)