

05

Мессбауэровское исследование процесса формирования слоев Fe в сверхрешетках Fe/Cr

© В.А. Цурин, Л.Н. Ромашев, В.В. Устинов,
А.П. Танкеев, В.В. Овчинников

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: tsurin@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2008 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии исследован процесс формирования слоев Fe в сверхрешетках Fe/Cr. Показано, что магнитные кластеры, возникающие на начальных стадиях формирования слоев Fe и обеспечивающие этим наноструктурам суперпарамагнитные свойства, включают в себя не только атомы Fe, составляющие ядро трехмерного кластера, но и соседние обменно-связанные с ними атомы Cr. Определены толщины слоев Fe, соответствующие переходам их от суперпарамагнитного к ферромагнитному состоянию.

PACS: 81.07.-b

Одним из физических эффектов, способных обеспечить в настоящее время существенный прогресс в магнитоэлектронике, является эффект гигантского магнитосопротивления, обнаруженный в металлических пространственно-модулированных системах, таких как мультислойные наноструктуры (магнитные сверхрешетки) и гранулированные пленки. Многочисленными экспериментальными исследованиями на различных металлических магнитных сверхрешетках, состоящих из чередующихся слоев ферромагнитного и „немагнитного“ металлов, показано (см., например, [1–5]), что межслойные границы (интерфейсы) оказывают существенное влияние на взаимное магнитное упорядочение соседних ферромагнитных слоев в сверхрешетке и, как следствие, на величину магниторезистивного эффекта. В связи с этим становится актуальным, с одной стороны, выяснение атомной и магнитной структуры слоев на начальных стадиях их формирования и в какой мере эта структура наследуется в дальнейшем интерфейсами и сплошными слоями.

Сведения о такой наследственности будут способствовать разработке методов целенаправленного управления физическими свойствами слоистых наноструктур. С другой стороны, известно [6], что мультислойные магнитные наноструктуры приобретают уникальные магнитотранспортные свойства при переходе магнитных слоев от сплошного состояния к кластерному при уменьшении их толщины. Изучение такого типа кластерно-слоистых наноструктур является важным с точки зрения как фундаментального магнетизма, так и практических приложений в магнитной наноэлектронике. Отметим, что наиболее удобной модельной системой для изучения отмеченных выше свойств являются сверхрешетки Fe/Cr с ультратонкими слоями Fe.

Ранее проведенные магнитные исследования сверхрешеток Fe/Cr с тонкими слоями Fe показали, что при средней толщине слоев Fe, менее 2–3 Å, эти наноструктуры обладают суперпарамагнитными свойствами [6]. Это свидетельствует о том, что на начальных стадиях формирования слоев Fe атомы Fe, осаждающиеся из атомного пучка на поверхность подложки или предварительно напыленного слоя Cr, распределяются не равномерно, а группируются в основном в виде хаотически распределенных по поверхности наноразмерных островков — кластеров, различных по форме и числу атомов. По мере увеличения количества осаждающихся атомов Fe кластеры увеличиваются в размерах, под действием обменных сил в них устанавливается ферромагнитное упорядочение атомных магнитных моментов, далее между соседними кластерами появляется магнитное взаимодействие, происходит их коагуляция и, наконец, сформируется сплошной слой Fe.

Цель данной работы заключалась в детальном изучении процесса формирования слоев Fe в эпитаксиальных сверхрешетках Fe/Cr с помощью эффекта Мессбауэра. Представляло интерес извлечь из мессбауэровских спектров информацию не только о магнитном состоянии сформировавшихся слоев Fe, но и о магнитных кластерах, образующихся на начальных стадиях эпитаксиального роста этих слоев.

Для решения поставленной задачи была использована серия сверхрешеток и кластерно-слоистых наноструктур Fe/Cr, на которых ранее уже были проведены исследования магнитных и магнитотранспортных свойств [6]. Эти наноструктуры были выращены на отечественной установке молекулярно-лучевой эпитаксии „Катунь-С“ в сверхвысоком вакууме на монокристаллических подложках из Al_2O_3 и MgO в одинаковых оптимальных технологических условиях, обеспечивающих

получение совершенной структуры слоев и интерфейсов. Толщину слоев Cr и ^{57}Fe задавали по времени их напыления и уточняли по данным рентгеновского микроанализа. У всех исследованных сверхрешеток толщина слоев Cr была постоянной — около 10 Å, а толщина слоев ^{57}Fe (d_{Fe}), усредненная по времени напыления, была различной — от 0.9 до 15.3 Å. Количество пар слоев Fe и Cr было от 30 до 60 в зависимости от толщины слоев Fe.

Мессбауэровские измерения проводились на спектрометре СМ-2201 при комнатной температуре на ядрах ^{57}Fe в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов конверсии (КЭМС), в пропорциональном проточном счетчике. Источником γ -излучения служил ^{57}Co в Cr. Направление γ -квантов совпадало с нормалью к плоскости исследуемой пленки (сверхрешетки). Математическую обработку спектров проводили с использованием метода восстановления функции плотности распределения параметров сверхтонкого взаимодействия по программе DISTRY. Осуществлялось также моделирование формы мессбауэровских спектров. Параметры моделей определялись на основе поиска минимума нелинейных функционалов с использованием программы SPECTR программного комплекса MSTOOL [7].

Исследования показали, что мессбауэровские спектры, получаемые на сверхрешетках с ультратонкими (кластерными) слоями ^{57}Fe , обладающими суперпарамагнитными свойствами, представляют собой монолинию. Поскольку разница в изомерных сдвигах для состояния резонансного ядра ^{57}Fe в окружении исключительно из атомов Fe и для состояния этого же ядра в окружении из атомов Cr почти в два раза меньше ширины синглетной мессбауэровской линии, то визуального расщепления монолинии не наблюдается. Поэтому для выявления тонкой структуры кластерно-слоистых сверхрешеток нами проанализирована форма монолиний, снятых в растянутом скоростном диапазоне, с использованием метода восстановления функции плотности распределения изомерного сдвига $P(I.S.)$.

На рис. 1, а представлены аппаратурный (измеренный в эксперименте) и истинный $P(I.S.)$ спектр (функция распределения изомерных сдвигов, полученная в результате программного „устранения“ аппаратурной ширины линий) для кластерно-слоистой сверхрешетки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}78 \text{ \AA}/[\text{Fe}(0.9) \text{ \AA}/\text{Cr}(10) \text{ \AA}]_{60}$. Как показано на рис. 1, а, функцию распределения $P(I.S.)$ можно представить как суперпозицию трех гауссианов с максимумами, соответствующими изомерному сдвигу

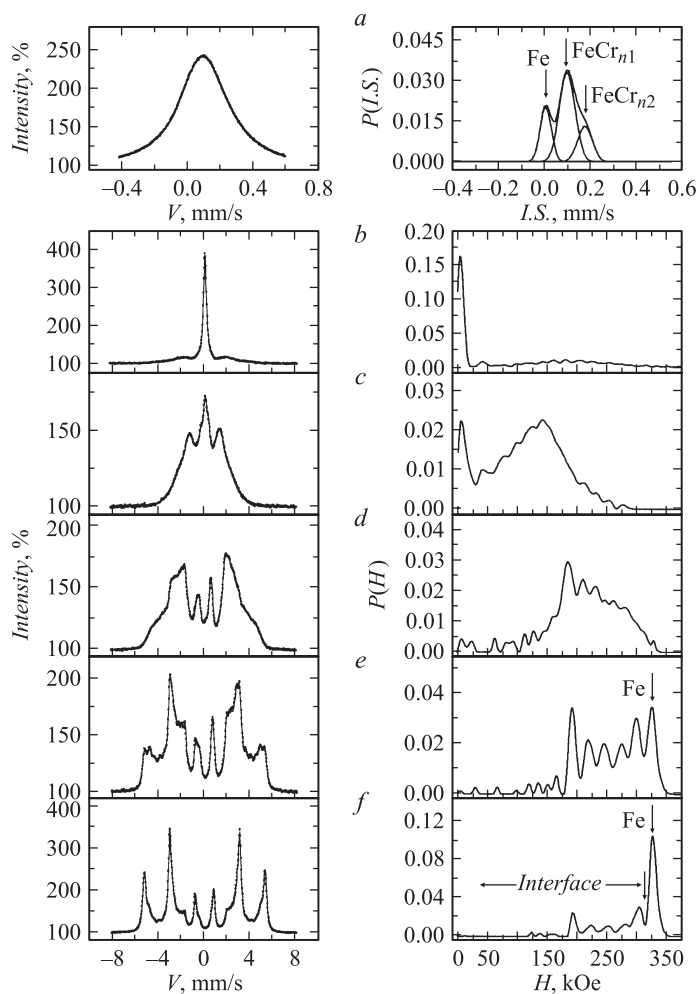


Рис. 1. Мессбауэровские КЭМС-спектры сверхрешеток Fe/Cr с различной толщиной слоев железа (d_{Fe}): *a* — монолиния, снятая в растянутом скоростном диапазоне спектрометра на мультислойной наноструктуре $Al_2O_3/Cr78\text{\AA}/[Fe(09)\text{\AA}/Cr(10)\text{\AA}]_{60}$ (слева), и функция распределения изомерного сдвига $P(I.S.)$ (справа); *b*–*f* — спектры от сверхрешеток $MgO/Cr80\text{\AA}/[Fe(d_{Fe})\text{\AA}/Cr(10)\text{\AA}]_n$ (слева) и функции плотности вероятности распределения сверхтонкого поля $P(H)$ (справа).

α -Fe и Cr-Fe с различной концентрацией Cr. Наличие максимума с изомерным сдвигом, соответствующим окружению атома Fe 8 атомами Fe, предполагает образование трехмерного кластера Fe толщиной по крайней мере в 3 слоя, параллельных плоскости (100). Второй гауссиан (FeCr_{n1}) соответствует переходной области кластер Fe-, матрица Cr⁺, где атомы Fe перемешаны с атомами Cr. Третий гауссиан (FeCr_{n2}) соответствует, вероятнее всего, матрице Cr, в которой атомы Fe окружены 8 атомами Cr. С увеличением толщины напыляемого слоя Fe от 0.9 до 2.5 Å площадь гауссиана, соответствующего кластерам Fe, увеличивается, что свидетельствует об увеличении размеров кластеров. Таким образом, из анализа мессбауэровских спектров можно сказать, что сверхрешетки Fe/Cr, в которых формирование слоев Fe было приостановлено на первых стадиях, представляют собой неоднородные наноструктурные образования, состоящие из распределенных в хромовой матрице отдельных кластеров Fe, имеющих ядро из „чистого“ Fe и „оболочку“-интерфейс Fe-Cr.

Судя по величине изомерного сдвига, окружение резонансного атома в 1-й координационной сфере представлено 8 атомами Fe, что соответствует кластеру Fe с толщиной порядка 3 атомных монослоев (ML). Окружение резонансного атома в 1-й и 2-й координационных сферах 8 и 6 атомами Fe соответственно достигается при толщине кластера Fe порядка 5 ML, что соответствует примерно 7 Å. При толщинах кластеров Fe менее 5 ML происходит переход кластерно-слоистой наноструктуры Fe/Cr к суперпарамагнитному состоянию.

На рис. 1, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* представлены мессбауэровские спектры и соответствующие им функции распределения сверхтонкого поля $P(H)$ для сверхрешеток $\text{MgO/Cr}80 \text{ \AA}/[\text{Fe}(d_{\text{Fe}}) \text{ \AA}/\text{Cr}(10) \text{ \AA}]_n$ при $d_{\text{Fe}} = 2.4 \text{ \AA}$ (*b*), 3.5 (*c*), 5.2 (*d*), 7 (*e*), 15.3 Å (*f*). При толщинах слоя Fe 2.4 и 3.5 Å суперпарамагнетизм проявляется в виде тепловых флуктуаций магнитного момента кластера как целого, что приводит к размыванию магнитной сверхтонкой структуры спектра (рис. 1, *b* и *c*). Мессбауэровский спектр представляет собой суперпозицию монолинии и магниторасщепленной части. Образуются объемные кластеры, размер которых увеличивается, и при толщине напыляемого слоя примерно 4 Å и более они достигают такого размера, что между ними устанавливается ферромагнитное упорядочение. Отметим, что сверхтонкое поле, соответствующее „объемному“ α -Fe, начинает появляться при толщинах примерно 7 Å. Слой α -Fe не равномерен по толщине, поэтому меньшим полям соответствуют как области с меньшей толщиной Fe, так и интерфейс.

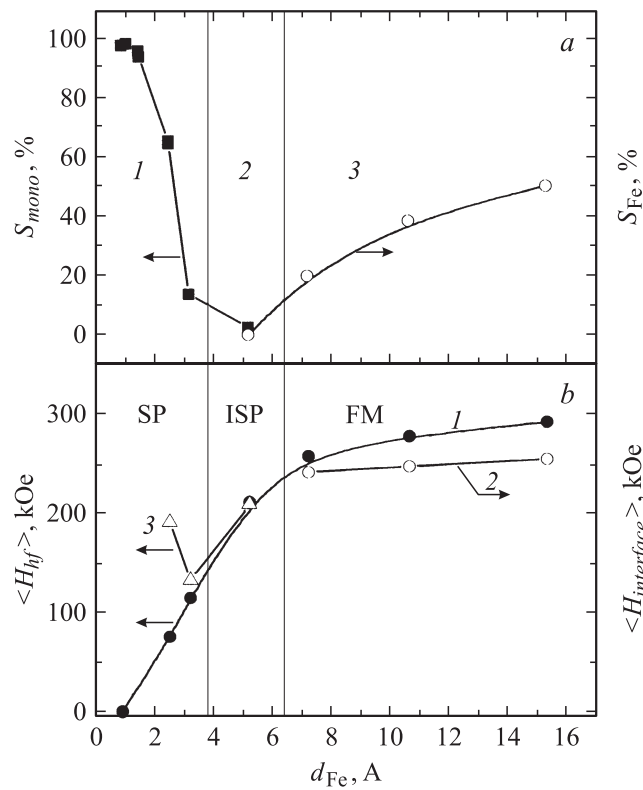


Рис. 2. Зависимости расчетных параметров КЭМС-спектров от толщины слоев железа d_{Fe} в сверхрешетках Fe/Cr: *a* — площади парамагнитной составляющей спектра S_{mono} и площади спектра S_{Fe} , соответствующие „объемному“ слою α -Fe; *b* — среднего сверхтонкого поля $\langle H_{hf} \rangle$ (кривая 1), среднего сверхтонкого поля для интерфейсного слоя $\langle H_{interface} \rangle$ (кривая 2), среднего сверхтонкого поля магнитной составляющей КЭМС-спектра (кривая 3).

На рис. 2, *a* показаны зависимости площади парамагнитной линии и площади субспектра, соответствующего α -Fe, от толщины слоя Fe в сверхрешетках, по которым можно судить о процессе формирования ферромагнитного порядка. Диапазон толщин слоя Fe можно условно разбить на 3 участка. Первый участок (SP) соответствует кластерно-

слоистым наноструктурам, проявляющим суперпарамагнитные свойства. Площадь моноклинии резко уменьшается, при этом магниторасщепленная часть спектра увеличивается, а при толщине слоя Fe менее 4 Å площадь моноклинии становится близкой к нулю. Второй участок (ISP) характеризуется наличием магнитоэлектронного взаимодействия между кластерами. При отсутствии этого взаимодействия кластеры проявляли бы чисто суперпарамагнитное поведение. Третий участок (FM) соответствует образованию сплошного слоя Fe со сверхтонкими параметрами, характерными для мессбауэровского спектра „объемного“ α -Fe. Этот участок соответствует ферромагнитному состоянию слоя.

На рис. 2, *b* представлены результаты расчетов величины средних сверхтонких полей $\langle H_{hf} \rangle$, полученных из анализа мессбауэровских спектров образцов, а также магнитных составляющих спектров и интерфейсов. Рост величины $\langle H_{hf} \rangle$ с увеличением толщины напыляемого слоя железа обусловлен как увеличением объема взаимодействующих кластеров, так и переходом системы в ферромагнитное состояние, характерное для сплошных слоев. Относительно медленное изменение параметра $\langle H_{hf} \rangle$ связано с увеличением вклада в среднее сверхтонкое поле от сформировавшихся слоев „объемного“ Fe. На это указывает насыщение зависимости среднего сверхтонкого поля интерфейсной части спектра (рис. 2, *b*, кривая 2) при $d_{Fe} > 7.2 \text{ \AA}$. Отметим еще одну особенность, которая характерна для этого диапазона толщин слоев железа. В данном диапазоне как слои Fe, так и интерфейсы приобретают фактически окончательно сформировавшуюся магнитную структуру. Четко проявляются максимумы в функции распределения сверхтонкого поля $P(H)$, соответствующие различным окружениям атома ^{57}Fe атомами Cr (рис. 1, *e, f*).

Обращает на себя внимание еще один экспериментальный факт. Величина среднего сверхтонкого поля, рассчитанная для магнитной составляющей мессбауэровского спектра, при увеличении толщины слоя железа от 2.5 до 3.2 Å уменьшается. По-видимому, это связано со структурой кластера. При 2.5 Å кластеры железа окружены оболочкой Fe—Cr, не дающей вклада в сверхтонкое поле, которое в этом случае определяется только флуктуацией магнитного момента кластера Fe как целого. При увеличении d_{Fe} до 3.2 Å интерфейсная оболочка Fe—Cr становится магнитной с меньшим магнитным моментом по сравнению с моментом в слое Fe, и вклад ее в среднее сверхтонкое поле будет существенным, что приводит к уменьшению величины сверхтонкого поля.

Таким образом, в результате анализа параметров мессбауэровских спектров кластерно-слоистых наноструктур Fe/Cr показано, что магнитные кластеры, обеспечивающие этим наноструктурам суперпарамагнитные свойства, включают в себя не только атомы Fe, образующие ядро кластера, но и соседствующие обменно-связанные с ними атомы Cr, образующие (Fe–Cr)-оболочку.

Авторы выражают благодарность М.А. Миляеву и В.П. Кривоногову за помощь в приготовлении образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 07-02-01289), Программы президиума РАН „Квантовые наноструктуры“ и Интеграционного проекта УрО РАН–ДВО РАН.

Список литературы

- [1] *Bland J.A.C., Heinrich B.* (Eds) // *Ultrathin Magnetic Structures*. V. 1 and 11. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [2] *Unguris J., Celotta R.J., Stiles M.D.* // *JMMM*. 1999. V. 200. P. 290–321.
- [3] *Багрец Н.В., Кравцов Е.А., Миляев М.А.* и др. // *ФММ*. 2003. Т. 96. № 1. С. 88.
- [4] *Устинов В.В., Цурин В.А., Ромашов Л.Н.* и др. // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2005. Т. 69. № 10. С. 1449–1454.
- [5] *Романов В.П., Уздин С.В., Уздин В.М., Ульянова С.В.* // *ФТТ*. 2006. Т. 48. В. 1. С. 144–151.
- [6] *Ustinov V.V., Romashev L.N.* et al. // *JMMM*. 2006. V. 300. N 1. P. 148–152.
- [7] *Русаков В.С.* // Алматы. ОПНИ ИЯФ НФЦ РК. 2000. 431 с.