

05

Влияние температуры синтеза на структурные и магнитные свойства пленок Fe_3O_4 на поверхности $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$

© В.А. Викулов, В.В. Балашев, Т.А. Писаренко,
А.А. Димитриев, В.В. Коробцов

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного
отделения РАН, Владивосток
Школа естественных наук Дальневосточного федерального
университета, Владивосток
E-mail: vikulov@mail.dvo.ru

Поступило в Редакцию 23 ноября 2011 г.

Реактивным распылением железа в атмосфере кислорода сформированы пленки магнетита на поверхности $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$. Методами атомно-силовой микроскопии, комбинационного рассеяния света и вибрационной магнитометрией изучено влияние температуры формирования на структурные и магнитные свойства структур $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Установлена оптимальная температура для формирования поликристаллических пленок магнетита с наилучшими магнитными характеристиками.

Магнетит (Fe_3O_4), благодаря высокому значению спиновой поляризации электронов и высокой температуре Кюри (580°C), является одним из перспективных материалов для использования в гибридных структурах спинтроники [1,2]. К настоящему времени известен ряд работ, в которых исследовался рост тонких пленок Fe_3O_4 различными методами, такими как импульсное лазерное напыление [3], молекулярно-лучевая эпитаксия [4] и высокочастотное распыление [5]. Недавно нами была продемонстрирована возможность синтеза однородных по составу поликристаллических пленок Fe_3O_4 методом реактивного распыления Fe в атмосфере кислорода на тонких буферных слоях SiO_2 . Однако в указанной работе эксперименты были проведены при фиксированной температуре подложки SiO_2/Si (T_{dep}) [6]. Известно, что температура синтеза существенным образом влияет на структурные свойства пленок Fe_3O_4 , которые определяют их магнитные характеристики [7]. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния температуры

формирования на структурные и магнитные свойства пленок Fe_3O_4 , синтезированных методом реактивного распыления Fe в атмосфере кислорода на туннельно-прозрачных буферных слоях SiO_2 .

В качестве подложек использовался монокристаллический кремний n -типа ($4.5 \Omega \cdot \text{cm}$) с ориентацией (001). Тонкий слой (1.5 nm) SiO_2 был получен методом влажной химической обработки поверхности Si. Эксперименты по синтезу пленок Fe_3O_4 проводились на сверхвысоковакуумной установке, оснащенной системами дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение и спектральной эллипсометрии. Температура подложки в процессе синтеза пленок варьировалась от 200 до 400°C с шагом 50°C, а толщина слоя оксида железа определялась по данным спектральной эллипсометрии и составляла 50 nm. Детально условия эксперимента описаны в работе [6].

Информация о структурно-фазовом составе сформированных пленок была получена из анализа данных ДБЭ. Картины ДБЭ от пленок, выращенных при T_{dep} , показывали дифракционные кольца, характерные для поликристаллических пленок магнетита с [311]-текстурой [6], резкость которых увеличивается с ростом T_{dep} , что указывает на увеличение размеров кристаллитов. Это подтверждается данными атомной силовой микроскопии (АСМ). На рис. 1, *a* показано типичное изображение поверхности сформированных пленок оксида железа, полученное на микроскопе SOLVER-P47. Видно, что поверхность имеет „зернистую“ структуру с микровпадинами, латеральные размеры которых соизмеримы с размерами зерен (вставка на рис. 1, *a*). Анализ АСМ-изображений показал, что плотность микровпадин составляет $3.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ при $T_{dep} = 200^\circ\text{C}$ и уменьшается в 2–3 раза у пленок, сформированных при более высоких температурах. Глубина микровпадин на поверхности пленок, синтезированных при разных T_{dep} , не превышала 20 от их толщины (50 nm). В связи с этим мы считаем, что пленки не имеют сквозных пор и являются структурно-сплошными. С ростом T_{dep} от 200 до 400°C средний размер зерен и среднеквадратичная шероховатость поверхности увеличивались в ~ 2.5 и 3 раза соответственно (рис. 1, *b*). Плотность зерен монотонно убывает с ростом температуры формирования от $3.0 \cdot 10^{11}$ до $5.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Более детальная идентификация фазового состава синтезированных пленок была проведена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР в диапазоне частот 190–900 cm^{-1} регистрировались на спектрометре NTEGRA Spectra при возбужде-

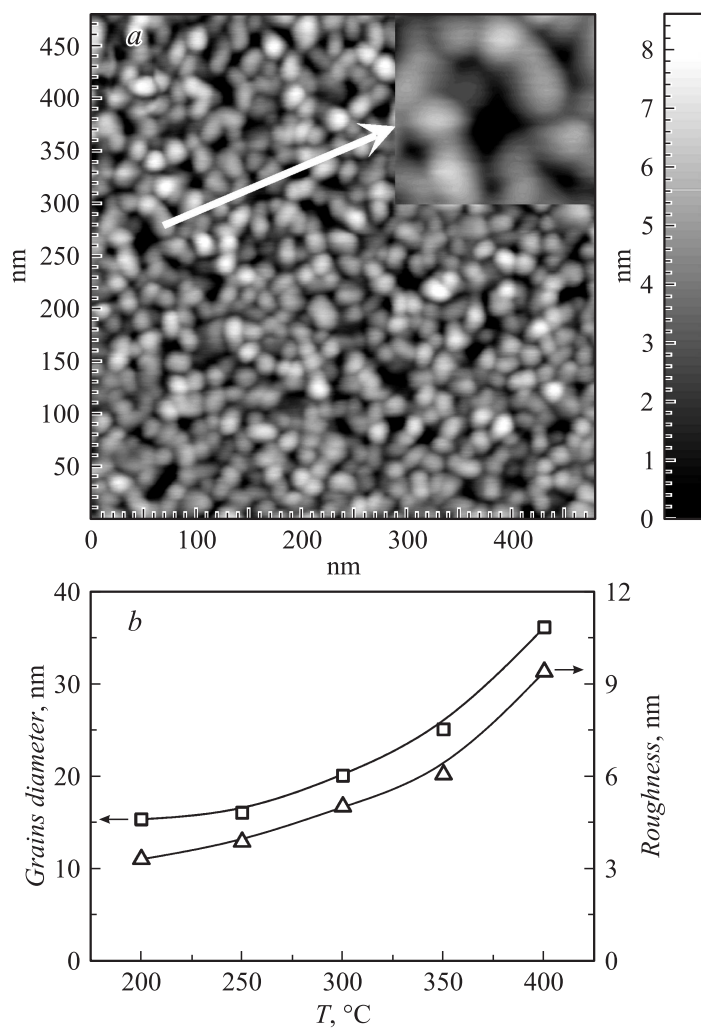


Рис. 1. *a* — АСМ-изображение поверхности пленки Fe_3O_4 , сформированной при $T_{dep} = 300^\circ\text{C}$, на вставке — изображение микровпадины; *b* — зависимость среднего диаметра зерна и среднеквадратичной шероховатости поверхности от температуры синтеза.

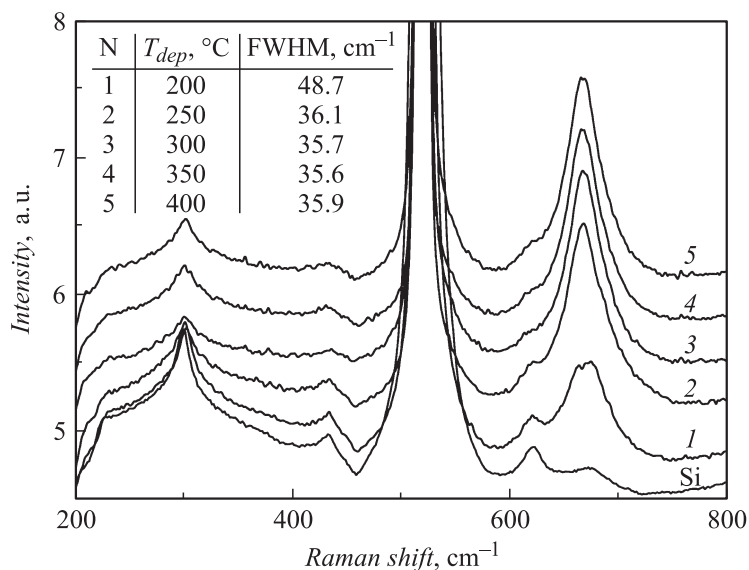


Рис. 2. Спектры КР от пленок Fe_3O_4 , полученных при T_{dep} : Si — подложка SiO_2/Si ; 1 — 200°C, 2 — 250°C, 3 — 300°C, 4 — 350°C, 5 — 400°C. Спектры разнесены для наглядности. На вставке приведены значения полуширины пика A_{1g} .

нии на длине волны 488 nm Ar^+ -лазером при комнатной температуре. Мощность лазерного излучения, достигающего поверхности образца, составляла 8 mW. Согласно работе [8], монокристаллический Fe_3O_4 характеризуется пятью активными рамановскими модами: $A_{1g}(\omega = 669 \text{ cm}^{-1})$, $E_g(\omega = 410 \text{ cm}^{-1})$ и $3T_{2g}(\omega(T_{2g}^1 = 193 \text{ cm}^{-1}), \omega(T_{2g}^2 = 540 \text{ cm}^{-1}), \omega(R_{2g}^3 = 300 \text{ cm}^{-1}))$. В исследуемом диапазоне спектра также могут проявляться интенсивные пики, соответствующие модам A_{1g} других фаз оксида железа (228, 447 cm^{-1} для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 695 cm^{-1} для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [9]. На спектрах КР образцов (рис. 2), при температурах формирования больше 250°C, наблюдается интенсивный пик на частоте 669 cm^{-1} . Моды магнетита E_g , T_{2g}^2 , T_{2g}^3 не проявляются из-за слабой интенсивности и суперпозиции с характеристическими модами кремния на частотах 520 и 303 cm^{-1} . Спектры КР вблизи частоты 669 cm^{-1} были разложены на составляющие кривые Лоренца.

Анализ спектров показал присутствие некоторого количества фазы γ - Fe_2O_3 в пленках, сформированных при $T_{dep} = 200^\circ\text{C}$, которая исчезла при более высоких температурах формирования. Полуширина пика (FWHM) моды $A_{1g}\text{Fe}_3\text{O}_4$ уменьшается с ростом T_{dep} от 200 до 300°C и практически не меняется при дальнейшем повышении температуры синтеза (см. таблицу на рис. 2). Если принять во внимание, что мода A_{1g} ответственна за структурные свойства Fe_3O_4 [10], то наблюдаемое уменьшение полуширины пика с ростом T_{dep} может быть вызвано структурным упорядочением зерен.

Информация о влиянии температуры синтеза на магнитные свойства пленок Fe_3O_4 была получена из анализа петель магнитного гистерезиса (рис. 3, *a*), полученных индукционным методом на вибромагнитометре. Установлено, что пленки Fe_3O_4 являются магнитно-изотропными. Обнаружено, что с ростом T_{dep} коэрцитивная сила (H_c) незначительно уменьшается от 305 Ое при $T_{dep} = 200^\circ\text{C}$ до 270 Ое при $T_{dep} = 400^\circ\text{C}$, эффективная намагниченность насыщения (M_{eff}) увеличивается в 1.5 раза, а зависимость приведенной остаточной намагниченности (M_r/M_s) от температуры формирования имеет максимум при $T_{dep} = 300^\circ\text{C}$ (рис. 3, *b*). Определенные величины H_c сравнимы с величинами коэрцитивной силы пленок магнетита, полученных другими методами для поликристаллических пленок магнетита [11,12].

В работе [13] показано, что коэрцитивная сила нанокристаллических пленок может быть представлена суммой компонент, обусловленных межзеренными границами (H_v), размером зерна (H_K), шероховатостями поверхности (H_s), рельефом поверхности (H_{ms}) и порами (H_w): $H_c = (H_v^{3/2} + H_K^{3/2} + H_s^{3/2} + H_{ms}^{3/2} + H_w^{3/2})^{2/3}$. Характер различных компонент H_c в зависимости от размера зерен, дисперсии легких осей кристаллографической анизотропии, толщины пленки, средней глубины и диаметра микровпадин рассмотрен в работе [13], а влияние параметров шероховатости среднеквадратичная амплитуда (h) и период (l) на величину H_c — в работе [14]. Поскольку в нашем случае сформированные пленки Fe_3O_4 являются структурно-сплошными, то основной вклад в коэрцитивную силу могут давать компоненты H_K , H_{ms} и H_s . Компонента H_K возрастает из-за увеличения размера зерна, а компоненты H_s и H_{ms} уменьшаются из-за изменения отношения $h/l^{4/3}$ и уменьшения плотности микровпадин соответственно. Изменение соотношения этих компонент и приводит к уменьшению H_c . Увеличение M_s может быть вызвано уменьшением объемной доли межзеренных границ в

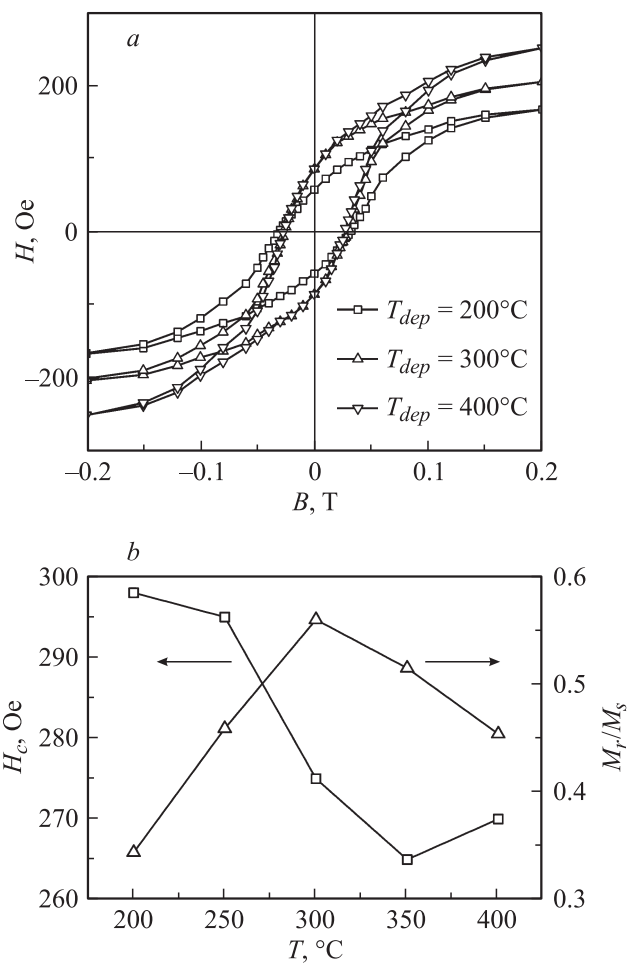


Рис. 3. *a* — петли гистерезиса пленок Fe_3O_4 , полученных при разных T_{dep} ; *b* — температурная зависимость коэрцитивной силы и приведенной остаточной намагниченности.

пленке вследствие увеличения размера зерна, поскольку измеряемая эффективная намагниченность является суммой намагниченности зерен и межзеренных границ $M_{eff}V = M_s V_g + M_{gb} V_{gb}$ (M_s и M_{gb} —

намагниченность зерна и межзеренных границ, V_g , V_{gb} , V — объем зерна, межзеренных границ и пленки) [15]. Приведенная остаточная намагниченность принимает максимальное значение в пленках, сформированных при $T_{dep} = 300^\circ\text{C}$. Этот факт может быть объяснен тем, что при температурах формирования ниже 300°C из-за изменения фазового и структурного состава пленок остаточная намагниченность пленок (M_r) увеличивается быстрее, чем эффективная намагниченность насыщения (M_s). Тогда как при температурах формирования выше 300°C M_r остается постоянной, а эффективная намагниченность насыщения пленки M_s увеличивается вследствие уменьшения доли дефектов в объеме пленки.

Таким образом, в работе показана возможность синтеза пленок Fe_3O_4 на поверхности SiO_2/Si методом реактивного распыления Fe в атмосфере O_2 в диапазоне температур от 200 до 400°C . Установлено, что сформированные пленки являются поликристаллическими с ярко выраженной (311)-текстурой зерен. Показано, что с ростом температуры формирования происходит структурное упорядочение зерен. Зависимость приведенной остаточной намагниченности от температуры формирования имеет максимум при $T_{dep} = 300^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН 09-III-A-02-023 и 09-I-ОФН-057, НШ-46342010.2 и гранта РФФИ № 11-02-98523-р_восток_a.

Авторы выражают благодарность профессору Л.А. Чеботкевич (ДВФУ) за обсуждение результатов, а также канд. ф.-м. наук Е.А. Чусовитину (ИАПУ ДВО РАН) за проведение исследований методом АСМ.

Список литературы

- [1] Yanase A., Siratori K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. P. 312.
- [2] Tsuda N., Nasu K., Fujimori A., Siratori K. // Electronic Conduction in Oxides. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 365 p.
- [3] Ziese M. et al. // J. Magnetism Magnetic Mat. 2005. V. 290–291. P. 1116–1119.
- [4] Zhou Y., McEvoy C., Ramos R., Shvets I.V. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 08J111.
- [5] Hong Yan, Ming Zhang, Hui Yan // J. Magnetism Magnetic Mat. 2009. V. 321. Is. 15. P. 2340–2344.
- [6] Балашев В.В., Коробцов В.В., Писаренко Т.А., Чеботкевич Л.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 10. С. 122–128.

- [7] *Zukova A. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 172502.
- [8] *Verbe J.L. // Phys. Rev.* 1974. V. 9. N 12. P. 5236–5248.
- [9] *Chamritski I., Burns G. // J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 4965–4968.
- [10] *Shailja Tiwari, Phase D.M., Choudhary R.J. // Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 234108.
- [11] *Tripathy D., Adeyeye A.O., Boothroyd C.B. // J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 08J105.
- [12] *Tang J., Wang K.-Y., Zhou W. // J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. N 11. P. 7690–7692.
- [13] *Malyutin V.I., Osukhovskii V.E., Ivanov A.A., Chebotkevich L.A., Lobov I.V., Voroviev Yu.D. // Phys. Stat. Sol.(a).* 1986. V. 93. P. 585–595.
- [14] *Li S.P., Samand A., Lew W.S., Xu Y.B., Bland J.F.C. // Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. N 10. P. 6871–6875.
- [15] *Вонсовский С.В. Магнетизм.* М., 1971. 1032 с.