

FeSi/Si 成份调制膜的二维磁性和死层效应*

刘宜华 马小丁 梅良模

山东大学物理系, 济南, 250100

1990 年 2 月 20 日收到

成功地制成了 FeSi/Si 非晶态成分调制膜. 固定 Si 层厚度, 系统改变 FeSi 层厚度 d_m . 发现, 随 d_m 下降, 饱和磁化强度 M_s 单调减小, 这主要是死层效应的贡献, 0K 下死层厚度约为 $5.8 \text{ \AA}$. 随 d_m 减小, 调制膜逐渐由三维磁性转变为二维磁性, 表现为出现低磁滞和无磁滞效应, 线性的 $M_s(T)$ - T 关系和 Curie 温度 T_c 的单调下降. T_c 满足如下关系: $\Delta T_c \propto d_m^{-\lambda}$, 其中 $\lambda = 1.6$.

PACC: 7570; 6860; 7550K

一、引 言

近年来, 磁性成分调制膜引起人们的极大关注, 这是因为它是研究二维磁性, 界面磁性, 层间磁耦合, 表面各向异性, 层间原子扩散等的有效手段, 也为探索新型人造材料提供了一种新方法. 非晶态成分调制膜不存在严重的晶格失配问题, 便于制成均匀结构的成分调制膜, 同时它具有工艺简单, 控制方便的优点. 我们用高频溅射法成功地制成了具有不同磁性层厚度的 FeSi/Si 非晶态磁性成分调制膜, 这种材料的原子扩散能力很低 (其原子扩散系数为 $10^{-26} - 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级^[1]), 因而材料的稳定性好, 是一种较好的研究对象.

由磁性合金和非磁性绝缘材料组成的成分调制膜构成了一大类研究对象, 在磁性层与非磁性层的交界处, 由于原子的互扩散作用, 形成了一层磁性死层, 它是由顺磁性离子团组成的, 死层的性质直接影响成分调制膜的磁性. 当非磁性层有足够的厚度时, 磁性层间的磁耦合作用可以忽略, 这就可以在很薄的磁性层下研究二维磁性. 本文将 FeSi/Si 非晶态成分调制膜为对象, 研究上述两个问题. 当改变非磁性层的厚度时, 可以用来研究磁性层间的磁耦合作用, 这方面的工作将另文报道^[2].

二、样 品 制 备

样品制备方法类似于文献 [3]. 采用双靶高频溅射系统, 两个靶电极分别镶有 FeSi 合金和单晶硅圆片, 靶的直径为 $\phi 80 \text{ mm}$, 工作台的直径为 100 mm , 两者均采用水冷.

* 国家自然科学基金和中国科学院物理研究所磁学开放研究实验室基金资助的课题.

靶和工作台的间距约为 40mm, 射频输入功率约为 180W. 真空系统的真空度达到 1×10^{-4} Pa 后, 充入 99.999% 的高纯 Ar, 溅射期间 Ar 压由压强自动控制仪稳定于 0.5Pa. 衬底采用 0.2mm 厚的玻璃片. 在这些条件下制成的 FeSi 单层膜具有良好的软磁性质. 电子探针分析其成分为 $\text{Fe}_{80.5}\text{Si}_{19.5}$, 这是 FeSi 合金形成非晶结构的下限范围^[4]. 用 X 射

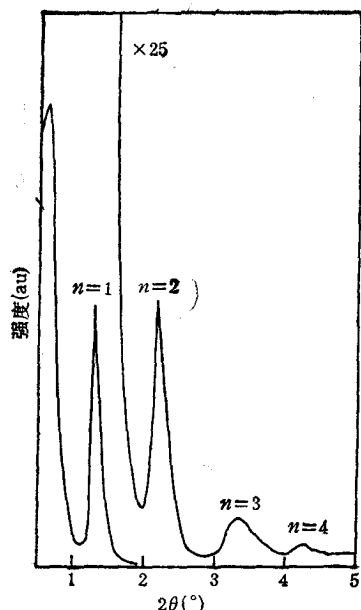


图 1 FeSi/Si 调制膜的 X 射线小角衍射图
 $d_m = 25.5 \text{ \AA}$

线衍射测量表明, 单层 FeSi 膜没有发现晶态衍射峰. 在玻璃衬底上轮流溅射 FeSi 和 Si 材料, 按照溅射速率控制溅射时间, 即可得到具有不同调制波长的磁性成分调制膜, 对 FeSi 和 Si, 其溅射速率分别为 $0.85 \text{ \AA/s}$ 和 $0.88 \text{ \AA/s}$. 用这种方法制成了一套具有不同 FeSi 层厚度的样品, 其 Si 层厚度保持为 $53 \text{ \AA}$ 的常数. 在另一组样品中改变 Si 层厚度发现, $53 \text{ \AA}$ 的 Si 层可以使磁性层间的耦合作用忽略不计^[2]. FeSi 层的厚度 d_m 从 $10.2 \text{ \AA}$ 增加到 $102 \text{ \AA}$, 共制得 7 种不同 FeSi 层厚度的样品, 其厚度值如表 1 所示, 它们的调制周期都为 40. X 射线衍射分析表明, 所有样品都为很好的非晶结构. 由于镀膜过程中存在不可避免的互扩散及界面效应, FeSi/Si 组成的调制结构更有利于非晶态的形成. X 射线小角衍射表明, 所有样品都得到很强的调制结构. 图 1 为 FeSi 层厚 $25.5 \text{ \AA}$ 的样品所测得的结果, 从图 1 中可以清楚地看到四级衍射峰. 按 Bragg 定律可以计算

样品的调制波长, 将各级衍射峰所计算的结果取平均, 所得的调制波长和设计值符合很好, 误差在 5% 之内.

表 1 制备样品的 FeSi 层厚度 d_m

编 号	1	2	3	4	5	6	7
$d_m (\text{\AA})$	10.2	12.7	17.0	25.5	38.3	51.0	102

三、测量结果与讨论

用微机控制振动样品磁强计测量了样品的磁性质, 测量用的样品尺寸为 $5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, 测量磁场平行于薄膜窄边. 在 77K 到 1000K 范围内测量了样品的磁性质, 低温测量采用液氮杜瓦, 从 77K 升到 300K, 升温速率为 7 K/min , 高温段采用高温炉, 从室温升到 1000K, 升温速率为 12 K/min . 测量磁场采用 $8 \times 10^3 \text{ A/m}$, 除很高的温度外, 该磁场足以使样品磁化饱和. 测量中考虑了衬底及样品杆的背底信号, 除很薄的 FeSi 层外, 它们的影响小到可以忽略的程度.

图2为样品的比饱和磁化强度 M_s 随温度 T 的变化关系, 曲线上的数字给出 FeSi 层的厚度, 图2中同时给出 FeSi 单层膜 (厚度为 $1500 \text{ \AA}$) 的 M_s - T 关系. 在 $T = 500 \text{ K}$ 附近, 对应于 FeSi 单层膜的晶化温度, 在 $T = 650 \text{ K}$ 附近, FeSi 合金中发生了晶态下的相变, 对于这个高温相的性质未做深入研究, 估计形成的是强磁性化学有序相 Fe_3Si_3 或 $\text{Fe}_3\text{Si}^{[5]}$. 图2中各曲线在温度低于 77 K 以下的部分是根据 77 K 以上的实验数据, 按照 Bloch 的 $T^{3/2}$ 定律外延得到的. 许多人的实验结果表明, 成份调制膜的磁化强度与温度的关系在低温下满足该定律^[5]. 单层 FeSi 膜的 0 K 外延磁化强度值小于 $d_m = 102 \text{ \AA}$ 的样品的值, 由此可以判断单层膜中可能存在相当数量的微晶粒, 由于它们的尺寸很小, X 射线衍射无法探测出来. 晶态 FeSi 材料在高温下的 M_s 值高于非晶态的值, 而较低温度下却低于非晶态的值^[4]. 由此也可反映出调制膜有较好的非晶结构. 调制膜没有表现出明显的晶化转变, 这可能是升温过程中, 层间互扩散过程超过了晶化过程. 对于 $d_m \leq 25.5 \text{ \AA}$ 的样品, 由于磁性层很薄, 高温下磁性层两边的扩散 Si 原子将发生重叠, 而使高温相不再出现.

从图2中可以看到, 在全温范围内, 调制膜的 M_s 都随 d_m 减小而单调下降. 图3曲线 a 为室温下用 $8 \times 10^3 \text{ A/m}$ 的磁场测得的 M_s 随 d_m 的变化情况. 造成 M_s 下降的原因是: (1) 镀膜过程中不可避免的互扩散作用 (离子注入效应) 在 FeSi 界面处形成了死层和弱磁过渡区. Martinez 等人用电子转换 Mössbauer 谱证明, 在 FeSi/Si 调制膜中, 界面过渡层 (包括死层) 厚度约为 $6 \text{ \AA}^{[5]}$. 随 d_m 减小, 死层和弱磁过渡区所占比例逐渐上升; (2) 维度效应. 当 d_m 减小时, 磁性层的性质逐渐由三维磁性转变为二维磁性. Glass 用自旋波理论曾预言在二维情况下, 材料磁矩出现线性的温度关系^[6]. 许多人的实验结果也证明这一预言的正确性^[7,8]. 对于 d_m 为 $12.7 \text{ \AA}$ 和 $10.2 \text{ \AA}$ 的样品, M_s - T 曲线为良好的直线, 说明 FeSi 层厚度在 $13 \text{ \AA}$ 以下即可用二维情况来处理. 在二维情况下, 由于自旋热扰动引起内场下降, 材料磁矩随温度下降的速度比体材料快.

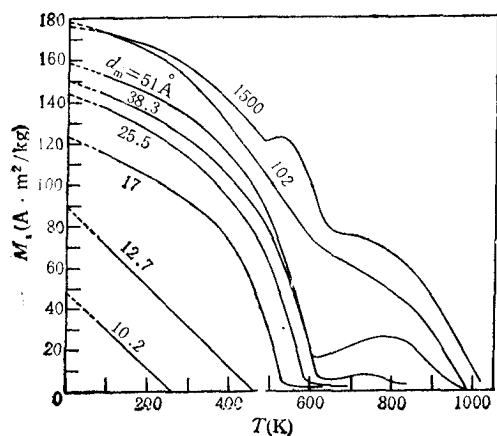


图2 FeSi/Si 调制膜的 $M_s(T)$ - T 关系
曲线上的数字标出 FeSi 层的厚度

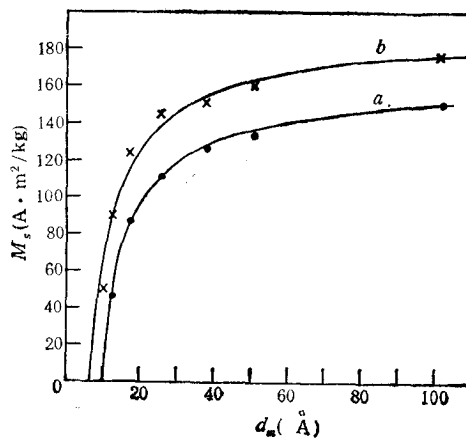


图3 M_s 随 d_m 的变化关系
曲线 a 为室温下得到的 M_s ; 曲线 b 为 0 K 的外延值 $M_s(0)$

界面死层的厚度是温度的函数,可以根据实验上得到的 0K 下调制膜比饱和磁化强度的外延值 $M_s(0)$ 随 d_m 的变化关系,估计出 0K 时的死层厚度 $d_D(0)$,

$$d_D(0) = \frac{M_0 - M_s(0)}{M_0} d_m, \quad (1)$$

式中 M_0 为非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{19.9}$ 体材料在 0K 下的比饱和磁化强度. 利用方程 (1) 与实验上得到的外延 $M_s(0)$ 值进行计算机拟合,其拟合结果如图 3 曲线 *b* 所示,拟合中同时可以得到 $M_0 = 182 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $d_D(0) = 5.8 \text{ \AA}$. 由于缺少具有良好非晶结构的单层膜,所以将由此得到的 M_0 值做为非晶态 FeSi 体材料在 0K 下的比饱和磁化强度. 图 3 中曲线 *b* 中实心圆点表示实验上得到的 0K 外延 $M_s(0)$ 值,实验与理论符合得比较好. 这说明,调制膜的自发磁化强度主要由死层厚度所决定,也说明死层厚度受磁性层厚度的影响可以忽略. 当温度升高时,二维磁性及层间原子扩散将使磁化强度进一步下降.

为了确定 Curie 温度 T_c ,按平均场近似,在 Curie 点附近将 Brillouin 函数按小自变量展开得下式^[9]:

$$[M_s(T)]^2 = A(1 - T/T_c) \quad (2)$$

式中 A 为常数,在 Curie 点附近按 M_s^2-T 关系作图,即可得到一条直线,将直线外延到 $M_s^2 = 0$,即可得到 T_c 值. 图 4 给出 T_c 随 d_m 的变化关系,实心圆点即对应实验值. 随 d_m 减小, T_c 单调下降. 引起 T_c 变化的原因可能有两个: (1) 维度效应,即由三维向二维过渡时,由于自旋热扰动增加而引起内场下降; (2) 测量升温过程中,层间原子的互扩散. 对磁性层较厚的调制膜,由于 T_c 高,扩散作用大,而另一方面,由于磁性层较厚,扩散引起的相对影响又较小,两种效应平衡结果,扩散作用对 T_c 的影响可能与厚度的关系很小. 在 d_m 很小时, T_c 很低,扩散作用可以忽略. 由于层间原子的扩散系数很小^[1],所以总的来说扩散作用对 T_c 影响较小,而起主要作用的是维度效应.

T_c 与 d_m 的关系可以写成^[10]

$$\Delta T_c = T_c(\infty) - T_c(d_m) = k d_m^{-1}, \quad (3)$$

式中 $T_c(\infty)$ 和 $T_c(d_m)$ 分别为 FeSi 体材料和调制膜的 Curie 温度,在另一组样品中,固定 FeSi 层厚度,而系统改变 Si 层厚度,可以得到外延的 FeSi 体材料的 Curie 温

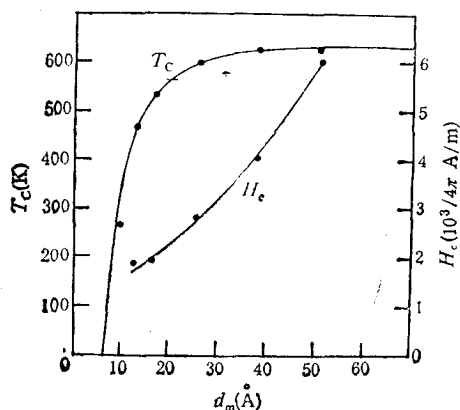


图 4 Curie 温度 T_c 和室温下的 H_c 随 d_m 的变化关系

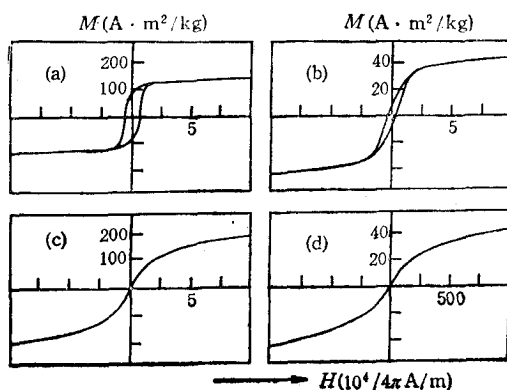


图 5 FeSi/Si 调制膜几个有代表性的迴线

度约为 635K^[2], 取该值即为 $T_c(\infty)$ 。比例系数 k 由死层厚度求得, 即当 $d_m = d_D(0) = 5.8 \text{ \AA}$ 时, $T_c = 0$, 所以 $k = 635 \times 5.8^\lambda$, 将这些值代入方程 (3) 中, 再利用实验得到的 $T_c(d_m)$ - d_m 数据, 可以定出 $\lambda = 1.6$ 。图 4 中 T_c 的实线即是由方程(3)在 $\lambda = 1.6$ 时的理论结果, 它与实验值符合得非常好。

在室温和 77K 下测量了所有样品的磁滞迴线, 它们的形状归纳在图 5 (a)~(d) 中。在 $d_m \geq 25.5 \text{ \AA}$ 时, 室温下迴线形状都类似于图 5 (a), 表现出良好的软磁特性, 对 $d_m = 17 \text{ \AA}$ 和 $12.7 \text{ \AA}$ 两个样品, 室温迴线类似于图 5 (b), 迴线具有明显的低磁滞性质, 而在 77 K 下它们的形状类似于图 5 (a), 为正常迴线。对于 $d_m = 10.2 \text{ \AA}$ 的样品, 77K 时迴线如图 5 (c) 所示, 磁滞完全消失。这种类似于零维粒子超顺磁性的无磁滞效应已在其它调制膜中观察到^[3,11], 这似乎是二维磁性的一个共同特点, 它可能与二维情况下自旋热扰动有关。我们的实验结果表明^[2], 当非磁性层厚度减到一定程度时, 磁性层间的磁耦合作用会使这一特性消失。 $d_m = 10.2 \text{ \AA}$ 的样品在室温下为顺磁性, 样品比磁化强度随外磁场的变化关系如图 5 (d) 所示, 材料表现出很强的顺磁性。产生这种强顺磁性的原因包括占 FeSi 层总厚度 57% 的死层和剩余的 Curie 点以上的 FeSi 层的贡献, 再加上 Si 层少量的顺磁效应。图 4 同时也给出样品的矫顽力 H_c 随 FeSi 层厚度 d_m 的变化关系, 随 d_m 减小, H_c 单调下降。对较厚 FeSi 层的样品, H_c 比较分散, 图 4 中没有给出它们的值。

四、结 论

在 FeSi/Si 非晶态成分调制膜中, 随 FeSi 层厚度下降, 材料的饱和磁化强度单调减小, 这主要是死层效应产生的贡献。0K 下死层厚度约为 $5.8 \text{ \AA}$, 它基本与 FeSi 层的厚度无关。我们对调制膜所做的 Mössbauer 谱测量证实顺磁性死层的存在 (另文发表)。随 FeSi 层厚度下降, 调制膜由三维磁性逐渐转变为二维磁性, 其表现是出现低磁滞和无磁滞效应, 线性的 $M_s(T)$ - T 关系和 Curie 温度的单调下降。调制膜的 Curie 温度 T_c 满足如下关系: $\Delta T_c \propto d_m^{-\lambda}$, 其中 $\lambda = 1.6$ 。

兰建胜同志在镀膜工作中给予了许多帮助, 在此表示感谢。

- [1] A. Bruson, M. Piecuch and G. Marchal, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 1229.
- [2] Y. H. Liu (刘宜华), X. D. Ma (马小丁) and L. M. Mei (梅良模), *J. Phys: Condensed Matter*, to be published.
- [3] Y. H. Liu (刘宜华) and L. Q. Yang (杨林倩) *J. Mag. Mag. Mat.*, **75**(1988), 263.
- [4] Yutaka Shimada and Hiroshi Kojima, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 4156.
- [5] B. Martinez, M. A. Moreu, A. Labarta, X. Obradors and J. Tejada, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 3206.
- [6] S. J. Glass and M. J. Klein, *Phys. Rev.*, **109**(1985), 288.
- [7] N. K. Flevaris, J. B. Ketterson and J. E. Hilliard, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 8046.
- [8] M. B. Stearns and C. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 4064.
- [9] M. E. Hendricks, E. R. Jones, Jr., J. A. Stone and D. G. Karraker, *J. Chem. Phys.*, **55**(1971), 2993.
- [10] G. A. T. Allan, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 352.
- [11] T. Shinjo, N. Hosoi, K. Kawaguchi, N. Nakayama, T. Takada and Y. Endoh, *J. Mag. Mag. Mat.*, **54-57**(1986), 737.

TWO DIMENSIONAL MAGNETISM AND DEAD LAYER EFFECT IN COMPOSITIONALLY MODULATED FeSi/Si FILMS

LIU YI-HUA MA XIAO-DING MEI LIANG-MO

Department of Physics, Shandong University, Jinan, 250100

(Received 20 February 1990)

ABSTRACT

The compositionally modulated amorphous films FeSi/Si have been prepared successfully. Systemetically varying the thickness d_m of the FeSi layers with fixed thickness of Si layers, it is shown that the saturation magnetization M_s decreases monotonously with decreasing d_m . This basically is the contribution from the dead layer effect. The thickness of dead layer at 0K is about 5.8 Å. With decreasing d_m , the modulated films transit from three dimensional magnetism to two dimensional one gradually. The expressions of this transition are the appearances of low magnetic and nonmagnetic hysteresis effect, the linear $M_s(T)$ - T relations and the monotonous decreasing of Curie temperature T_c . T_c satisfies the equation: $\Delta T_c \propto d_m^{-\lambda}$, where $\lambda = 1.6$.

PACC: 7570; 6860; 7550K