

# 退火 Ge/Fe 多层膜的固相反应与磁性<sup>\*</sup>

李 铁 李玉芝 车 陟 陈 林 张裕恒

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(微结构科学技术高等研究中心, 南京 210093)

(1994年10月17日收到)

研究并发现在退火 Ge/Fe 多层膜中表面的晶化和生成化合物的温度均高于内部, 并仔细探讨了 Raman 谱的反常, 研究了在退火过程中物相变化与磁性的关系.

PACC: 6470K; 7570; 6170A

## 1 引 言

当两种或多种材料做成的多层膜样品被加热时, 往往出现互扩散和多种固相反应. 原来未混合的不同种类材料可以由于原子扩散而形成固溶相或化合物相; 原来已均匀混合的材料又有可能因加热反而使某种相析出. 对于磁性材料, 这种固相反应往往伴随着其磁性的变化. 有关这方面的研究, 已有不少报道<sup>[1-5]</sup>.

用离子束溅射制备的 Co/Au 多层膜不显示垂直磁各向异性, 但该膜在 250—300 °C 退火时, Co-Au 界面由于 Au 和 Co 原子的“反扩散”而尖锐化, 于是在 Co 层厚小于 1 nm 时, 多层膜出现垂直磁各向异性<sup>[1]</sup>. 亚稳 fcc 相的 FeCu 机械合金样品退火后, 在富 Cu 区析出 bcc 结构的 Fe<sup>[2]</sup>. 对于未退火的 Ge/Fe 多层膜, 在样品内部从界面往 Fe 层方向, Fe 的磁矩线性地变化<sup>[3]</sup>. 本文给出 Ge/Fe 多层膜在各退火温度下, 因固相反应导致的表面与内部结构的差异, 样品内部所出现的各个相的磁性以及样品宏观磁性随退火温度的变化.

## 2 实 验

样品是使用 DMD-450 光学多层镀膜机, 采用电子束蒸发的方法将 Fe, Ge 交替蒸镀在以常规方法清洗好的单面抛光的普通玻璃的衬底上而成的. 镀膜时, 先将 Fe 镀在衬底上, 然后 Ge, Fe 交替, 共镀 12 层, 每层 Fe, Ge 膜的厚度分别为 100 和 200 nm. 镀膜的真空度为  $6.65 \times 10^{-4}$  Pa. Fe 和 Ge 的蒸发速率分别为 0.22 和 0.5 nm/s. 八个样品蒸镀完成后, 其中两个不退火, 其余的分别在 200, 300, 380, 400, 420 和 450 °C 下退火 0.5 h.

X 射线分析是在 RIGAKU-Max- $\gamma$ A 转靶 X 射线衍射仪上完成的, 铜靶, 工作电压为

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助的课题.

40 kV, 电流为 100 mA. Raman 散射是在 SPEX-1403 激光 Raman 散射仪上进行的. Auger 能谱是在 VG-ESCALAB-MK II 电子能谱仪上完成的.  $M-H$  曲线是用直流磁化率计测得的.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Ge/Fe 多层膜表面和内部的晶化及固相反应

图 1(a)–(g) 给出 Ge/Fe 多层膜未退火以及在 200–450 °C 间退火 0.5 h 后的 X 射线衍射图. 由图 1 可见, 对原始样品, 在  $2\theta = 44.7^\circ$  处有很强的 Fe(110) 衍射峰, 说明此时样品中存在良好的结晶的  $\alpha$ -Fe. 以后随退火温度  $T_a$  上升, Fe(110) 峰强度减弱, 尤其在 380 °C 以后, 该峰明显减弱, 直到 450 °C 并不消失. 对于 Ge 在原始样品及 200 °C 样品中是非晶峰, 300 °C 时出现 Ge(220) 和 Ge(111) 的结晶峰. 以后, 随  $T_a$  上升 Ge(220) 迅速增强. 到 450 °C 时, 该峰又强又锐, 表明 Ge 的晶粒在长大且结晶愈来愈理想化. 在退火过程中, 还有 Ge-Fe 化合物的生成. 在 380–400 °C 时, 生成  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2$ <sup>[6]</sup> 和  $\text{FeGe}_2$ ; 在 420–450 °C 时, 生成  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ <sup>[7]</sup>.

图 2 是该系列样品的 Raman 散射谱. 由图 2 可见,  $T_a \leq 300$  °C 时, 仅有  $269\text{ cm}^{-1}$  的非晶 Ge 峰;  $T_a = 380$ –400 °C 时, 出现  $295\text{ cm}^{-1}$  的典型的 Ge 结晶散射峰; 当  $T_a = 420$ –450 °C 时, 典型的结晶峰消失, 代之而起的是另外三个峰: 218, 400 和  $286\text{ cm}^{-1}$ .

比较图 1 与图 2 可以发现, X 射线衍射图与 Raman 散射图给出的结构信息有很大差别. 第一, Ge 的晶化温度, 前者为 300 °C, 后者为 380 °C. 第二, Ge-Fe 化合物的生成温度, 前者为 380 °C, 后者为 420 °C. 晶化温度和生成化合物的温度, 前者都低于后者. 第三, Ge 结晶变化过程不同, X 射线衍射给出, Ge 一旦结晶后, 其结晶状态随  $T_a$  上升迅速典型化; 而 Raman 散射给

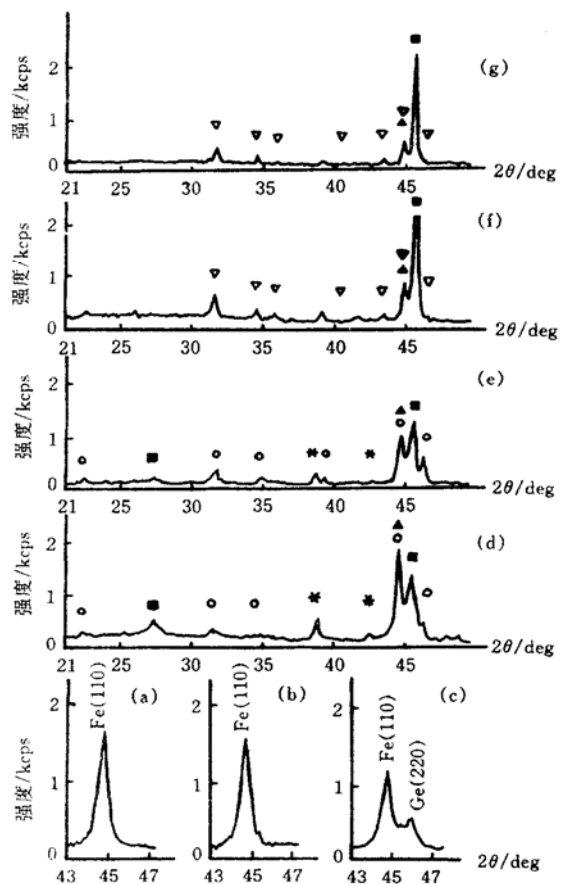


图 1 不同退火温度 Ge/Fe 多层膜的 X 射线衍射图 (a) 为未退火; (b)–(g) 分别为 200, 300, 380, 400, 420 和 450 °C; ▲ 为 Fe; ■ 为 Ge; \* 为  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2$ ; O 为  $\text{FeGe}_2$ ; ▽ 为  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$

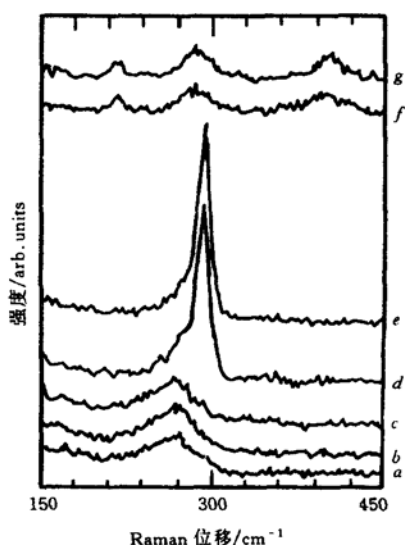


图2 不同退火温度 Ge/Fe 多层膜的 Raman 散射谱 曲线 a: 未退火; 曲线 b—g 分别为 200, 300, 380, 400, 420 和 450 °C

出, 当 Ge 结晶后, 仅在一小温区内保持着典型结晶状态, 而后, 当  $T_a$  再上升时, 它却偏离了典型的结晶态, 出现另外的状态.

1) 表面与内部的差别 众所周知, X 射线穿透能力强, 它可以给出整个样品的结构信息, 包括表面和内部. 此处内部占绝对的比例, 故它主要给出内部结构的信息. 而 Raman 散射实验中所用的  $\lambda = 514.5$  nm 的光几乎不为 Ge 所吸收<sup>[8]</sup>, 故 Raman 散射仅仅给出了表面 ( $\sim 1$  nm) 的结构信息. 这样, 从它们给出结构信息的差别可以看到样品表面与内部结构的差别.

为了证实这个论断, 做了 Auger 能谱实验. 图 3 (a) 和 (b) 为 400 和 450 °C 样品的 Auger 能谱. 它给出了样品中 Fe, Ge 二元素原子百分比随深度的变化, 即浓度分布. 对 400 °C 退火的样品, 表面上 95% 是 Ge, 而 450 °C 退火的样品, 表面 Ge 只有 70%. 在内部, 两种退火温度的样品, Ge, Fe 都基本上是均匀分布的.

由于表面与内部的环境不同, 所以在各退火温度下, 其扩散程度不同, 导致结构状态不同. 先考虑 Ge 的结晶情况. 在样品内部, Ge 层是夹在两层 Fe 之间; 在表面, 当  $T_a \leq 380$  °C 时, 表面 ( $\sim 1$  nm) 基本上只有 Ge. 在内部由于 Ge 被两层 Fe 所夹, 受到结晶 Fe 的诱导晶化而在比表面较低的温度下就可以结晶. 金属对于半导体 Ge 的诱导晶化作用已为一系列实验所证实, 例如: Ge/Pb (240 °C), Ge/Bi (室温)<sup>[4,5]</sup> 等. 再考虑化合物, 由 400 °C Auger 能谱可以推断, 在 380 °C 时, 样品内部 Ge/Fe 已有一定程度的互扩散, 所以很容易

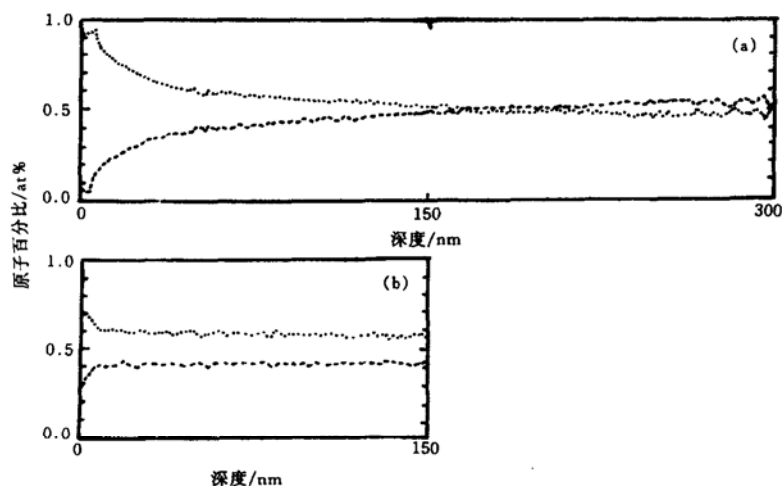


图3 不同退火温度 Ge/Fe 多层膜的 Auger 能谱 (a) 为 400 °C; (b) 为 450 °C; ... 为 Ge; --- 为 Fe

形成 Ge-Fe 化合物. 因此在图 1 的 X 射线衍射图上 380 °C 退火的样品中有  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2$  和  $\text{FeGe}_2$  的出现. 而在表面, 400 °C 时, Fe 含量不足 5%. Fe 浓度如此之低, 不容易形成 Ge-Fe 化合物. 当  $T_a = 450$  °C 时, 表面的 Fe 已上升为 30%, 才有条件生成化合物. 因此, 表面要比内部生成化合物较晚.

2) Raman 谱的反常 如上所述, 由于表面 Ge 的晶化温度和形成化合物的温度都高于内部,  $T_a < 300$  °C 时, 表面的 Ge 是非晶状态, 所以在 Raman 谱中出现了非晶 Ge 的  $269\text{ cm}^{-1}$  的 Raman 散射峰. 当  $T_a = 380\text{--}400$  °C 时, 表面 Ge 晶化, 出现十分典型的 Ge 结晶峰, 这个  $295\text{ cm}^{-1}$  的 Raman 峰锐而强. 当  $T_a = 420\text{--}450$  °C 时, Auger 能谱表明 Fe 原子已扩散到表面. 此时, 一方面, 扩散到表面的 Fe 原子与 Ge 形成化合物, 另一方面, Fe 将晶态 Ge 分割成小区并占据结晶 Ge 中的 Ge 原子位置, 从而改变了它的结构状态, 使典型的  $295\text{ cm}^{-1}$  的散射峰向低波数位移到  $286\text{ cm}^{-1}$ , 且峰变得宽而低, 然而并未变成非晶 (非晶峰为  $269\text{ cm}^{-1}$ ), 而是位于结晶与非晶之间的状态. X 射线衍射给出  $T_a = 420\text{--}450$  °C 时, 出现的化合物为  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ , 但我们知道这是内部的结构状态. 由于表面形成化合物的温度高于内部, 所以此时表面上形成的化合物只能是  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2$  和  $\text{FeGe}_2$ . 因此, Raman 谱上给出的另外两个 218 和  $400\text{ cm}^{-1}$  的峰是这两个化合物的峰.

### 3.2 Ge/Fe 多层膜的铁磁性

上面仔细讨论了多层膜在退火过程中表面 Ge 与内部 Ge 结构状态的变化. 正是由于表面很薄, 虽然其 Ge 晶化及化合物的生成均滞于内部, 但它对宏观磁性的影响仍可以忽略.

从图 1(a) 看到对未退火的 Ge/Fe 多层膜, Ge 是非晶态, 只有很好的  $\alpha\text{-Fe}(110)$  衍射峰. 在图 4(a) 中也有典型的磁滞回线, 这说明铁磁性来自  $\alpha\text{-Fe}$ . 随退火温度的升高, Fe(110) 峰强度减弱, 磁滞回线面积减小. 到  $T_a = 380$  和 450 °C 时, 从图 1 可以发现虽然 Fe(110) 峰与化合物  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  的衍射峰重合, 且其强度与未退火的样品相比已大大减少, 但它仍然存在, 可是在测量中却没有发现明显的铁磁性. 究其原因, 是样品中  $\alpha\text{-Fe}$  的比例逐渐减少. 这来自三个方面的竞争: 一是  $T_a$  升高, Fe 晶化好, 但 Ge, Fe 的互扩散使 Fe 晶粒细化; 二是 380 °C 以上温度退火的样品, Ge, Fe 间发生固相反应形成化合物  $\text{Fe}_x\text{Ge}_y$ , 图 4 给出当  $T_a \geq 400$  °C 时, 多层膜已从铁磁变为非铁磁, 显然固相反应的生成物是非铁磁性的. 这也就是说, 当  $T_a > 380$  °C 后, Ge, Fe 发生固相反应, 生成了非铁磁性的化合物  $\text{Fe}_x\text{Ge}_y$ ; 三是 Ge, Fe 间的互扩散导致了 Ge-Fe 固溶相的产生, 这也使

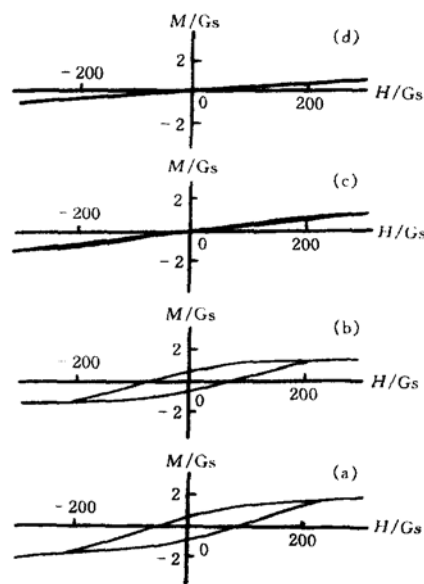


图 4 不同退火温度 Ge/Fe 多层膜的 M-H 曲线 (a)~(d) 分别为 200, 380, 400 和 450 °C

一部分的 Fe 的铁磁性消失. 这一点可从 Ge 晶化的 X 射线衍射图和 Raman 谱图清楚地看到. Ge 的晶化是与固相反应竞争的, 但  $T_a$  升高, Ge(220) 峰单调增加, 到  $T_a = 400\text{ }^\circ\text{C}$  时 Auger 谱给出内部是很均匀的, 说明 Ge, Fe 互扩散已使 Ge 层、Fe 层消失而达到均匀的 Ge, Fe 与固相反应物  $\text{Fe}_x\text{Ge}_y$  的混合物.  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时表面 Fe 不足 5%, Raman 给出典型的强的 Ge 结晶峰  $295\text{ cm}^{-1}$ , 而到  $420\text{ }^\circ\text{C}$  时该峰完全消失. 除了固相反应物峰外,  $286\text{ cm}^{-1}$  的弱而宽的峰正是由于 Fe 原子替代 Ge 晶体中 Ge 原子位置的结果. 如果仅是扩散和固相反应使晶态 Ge 细化, 则 Raman 峰应为  $295\text{ cm}^{-1}$  处弱而宽的峰, 而不是 Raman 峰位移到  $286\text{ cm}^{-1}$ .

- [1] K. Sporn and D. Weller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **66**(1987), 351.
- [2] A. R. Yavari, P. J. Desre and T. Benamer, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 2235.
- [3] C. F. Majkrzak, J. D. Axe and P. Boni, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 3657.
- [4] 李玉芝、许存义、周贵恩、张裕恒, 物理学报, **42**(1993), 832.
- [5] Li Yu-zhi, Li Tie, Xu Cun-yi, Zhou Gui-en and Zhang Yu-heng, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **3**(1994), 702.
- [6] Adelson and Austin, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**(1965), 1795.
- [7] Malaman *et al.*, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C*, **274T**(1972), 1181.
- [8] A. Smakula, *Opt. Acta*, **9**(1962), 205.

## SOLID-PHASE REACTION AND MAGNETISM IN ANNEALED Ge/Fe MULTI-LAYER

LI TIE LI YU-ZHI MOU ZHI CHEN LIN ZHANG YU-HENG

(Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Center for Advanced Studies in Science and Technology of Microstructures, Nanjing 210029)

(Received 17 October 1994)

### ABSTRACT

The behaviors in annealed Ge/Fe multi-layer have been investigated. It is found that the temperature of crystallization and compound-production at the surface is higher than that in the bulk. The abnormal Raman spectra are analyzed and the relationship between the phases and the magnetism during annealing is also discussed.

**PACC:** 6470K; 7570; 6170A