

Fe/SnO₂ 非晶多层膜的磁特性^{*}

娄坚鑫 刘宜华 黄宝歆 张 林 张汝贞 张维斌 张连生

(山东大学物理系, 济南 250100)

(1997 年 7 月 25 日收到; 1997 年 9 月 8 日收到修改稿)

研究了高频溅射制备的 Fe/SnO₂ 非晶多层膜的磁特性. 当 SnO₂ 层厚度 d_s 固定为 5 nm 时, 样品的饱和磁化强度 M_s 随 Fe 层厚度 d_m 的减小而降低, 这主要受样品的死层效应和维度效应的影响. 另外, 在 d_m 很小时, 样品呈现准二维磁性. 样品居里温度 T_C 随 d_m 的减小单调下降. 样品矫顽力 H_c 随 d_m 的变化呈现一个峰值. d_s 固定为 2 nm 时, M_s 随 d_s 的减小而升高.

PACC: 7570; 7550R; 6865

1 引 言

近年来, 磁性多层膜已成为广泛研究的一类新兴材料. 对磁性多层膜的研究主要集中于 Fe, Co, Ni 及其合金和其他金属或非金属材料组成的多层膜, 研究的范围包括死层效应^[1,2]、原子磁矩的交换作用^[3]、表面磁矩的增强^[4,5]、层间耦合^[6]等, 这些效应都是由界面原子的特性所引起的. 1988 年, 在 Fe/Cr^[7] 多层膜中发现巨磁电阻效应. 随之, 在 Fe/Cu^[8], Co/Cu^[9] 等多层膜中也观察到了巨磁电阻效应. 为了解释巨磁电阻效应, 提出电子自旋相关散射理论^[7]. 现在又把目光转向“隧道磁电阻”效应(tunneling magnetic resistance effect), “隧道磁电阻”效应是在中间夹层为绝缘层的三层膜中发现的. 在 Ni/Al₂O₃/Co^[10], Fe/Al₂O₃/Fe^[11], Fe/SiO₂^[12] 等多层膜中, 均发现存在“隧道磁电阻”效应.

SnO₂ 是一种透明导电半导体材料, 对它的性质已有广泛的研究, 但是以 SnO₂ 作中间夹层, 研究磁性多层膜的性质还未见报道. 我们研究了 Fe/SnO₂ 多层膜的磁性质和磁电阻性质, 本文将报道这种多层膜的磁特性, 对磁电阻效应的研究还在进行中.

2 实 验

样品制备采用双靶高频溅射仪. 该溅射仪有两个圆靶, 一个是 Fe 靶, 另一个是烧结的 SnO₂ 靶, 样品台距靶的距离约为 4 cm, 靶和样品台均采用水冷. 溅射输入功率约为 180 W. 当真空室抽至 5.3×10^{-4} Pa 高真空后, 充入纯度为 99.999% 的氩气进行溅射. 溅射期间, 氩气压由压强自动控制仪稳定于 0.7 Pa. 采用厚度为 0.2 mm 的玻璃片作为衬底.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

Fe 的溅射速率为 0.071 nm/s , SnO₂ 的溅射速率为 0.162 nm/s , 在玻璃基片上轮流溅射 Fe 和 SnO₂ 材料. 按照溅射速率控制溅射时间, 即可得到具有不同调制周期的多层膜. 顶层以 5 nm SnO₂ 覆盖, 以防止铁层氧化.

我们制备了两个系列的样品: 系列 1 样品 $[\text{Fe}(d_m)/\text{SnO}_2(5.0 \text{ nm})]$, SnO₂ 层厚度 d_s 固定为 5 nm , Fe 层厚度 d_m 由 1.0 nm 变化到 9 nm ; 系列 2 样品 $[\text{Fe}(2.0 \text{ nm})/\text{SnO}_2(d_s)]$, d_m 固定为 2 nm , d_s 由 0.5 nm 变化到 9 nm .

用 X 射线小角衍射检验样品调制结构时, 发现样品小角衍射图一般有三级衍射峰, 表明 Fe/SnO₂ 多层膜具有良好的调制结构. 用 X 射线大角衍射测量样品的物相结构时, 发现当 d_m 小于 6 nm 时, 多层膜不存在晶态衍射峰, 表明多层膜为非晶或微晶结构, 当 d_m 大于 6 nm 时, 在 Fe(110) 附近存在一个小的晶态峰, 表明对 Fe 层较厚的多层膜 Fe 层发生晶化. SnO₂ 薄膜的性质敏感地受镀膜工艺条件的影响. 在上述镀膜工艺条件下, 单层的 SnO₂ 薄膜为非晶结构, 薄膜颜色为透明浅棕黄色, 薄膜为高电阻率材料.

样品的磁性能用微机控制的振动样品磁强计测量, 磁强计所加磁场平行于样品膜面. 低温测量采用液氮杜瓦, 从 77 K 升到 300 K , 升温速率为 7 K/min , 高温测量采用高温炉, 从室温升到 900 K , 升温速率为 12 K/min . 测量中减去了衬底及样品杆的背底信号, 除很薄的 Fe 层外, 它们的影响小到可以忽略.

3 结果与讨论

图 1 是一些有代表性的系列 1 样品 $[\text{Fe}(d_m)/\text{SnO}_2(5.0 \text{ nm})]$ 的饱和磁化强度 M_s 随温度 T 的变化关系. 测量样品所用磁场为 $4 \times 10^4 \text{ A/m}$, 这足以使所有样品磁化到饱和. 从图 1 可以看出, Fe/SnO₂ 多层膜在高温下有一个相变, 对此我们没有做深入研究. Glass 和 Klein^[13] 曾根据自旋波理论预言, 当磁性层厚度减小到几个原子层时, 磁特性会从三维变为二维, 低温下磁化强度随温度变化关系不再满足 Bloch 的 $T^{3/2}$ 定律, 而是满足线性关系, 这称为准二维磁性^[14]. 在我们这个实验中, 当磁性层厚度小于 1.5 nm 时, 多层膜表现出准二维磁性特征, 对 SnO₂ 层为 1 nm 厚的多层膜, 其居里温度在 100 K 以下, 因而我们没有详细研究它的磁特性.

图 2 是系列 1 样品中一些典型的磁滞回线. 从图 2 可见, 磁滞回线受维度影响显著. 当 $d_m \geq 2.5 \text{ nm}$ 时, 室温下样品的磁滞回线类似于图 2(a), 表现出软磁特性. 图 2(b) 是 $d_m = 2 \text{ nm}$ 时, 室温下样品的磁滞回线. 当 $d_m = 1.5 \text{ nm}$ 时(图 2(c)), 室温下样品没有磁滞回线, 回线形状类似于颗粒膜中的超顺磁性, 这可能由二维磁性的热波动引起. 图 2(d) 是 $d_m = 1.5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$ 时样品的磁滞回线, 可见低温样品具有较小的剩磁.

图 3 是系列 1 样品的饱和磁化强度 M_s 随 d_m 变化的关系. 从图 3 可知, 随着 d_m 的减小, M_s 也随之降低, 这主要是由样品的维度效应和死层效应引起的. 在溅射过程中, 界面 SnO₂ 分子可能会部分注入到 Fe 层中, 使 Fe 层表面形成一层失去磁性的超顺磁性的磁性死层. 死层厚度是温度的函数. 考虑到死层效应, 多层膜的饱和磁化强度 M_s 和 d_m 的关系可表示为^[15]

$$M_s(d_m) = M_0(1 - d_D/d_m), \quad (1)$$

式中 M_0 为铁磁材料的饱和磁化强度, $M_s(d_m)$ 是 Fe 层厚度为 d_m 时 Fe/SnO₂ 多层膜的

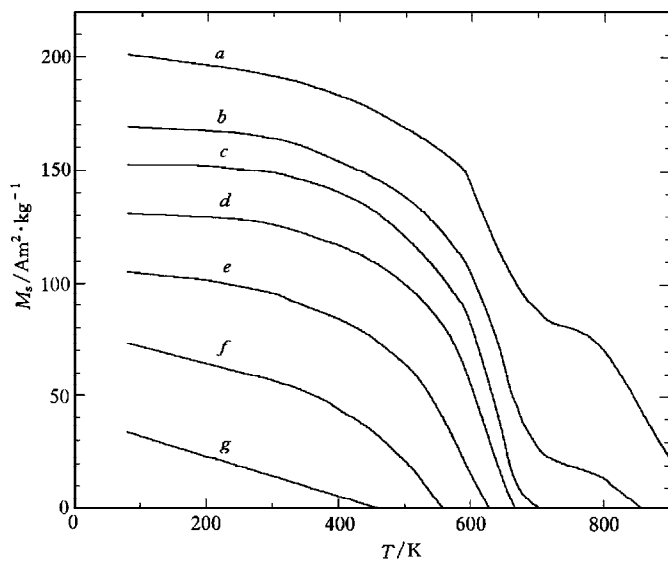


图 1 系列 1 样品的 M_s 随 T 的变化关系图 d_m : 曲线 $a-g$ 分别为 10, 6, 4.5, 3, 2.5, 2, 1.5 nm

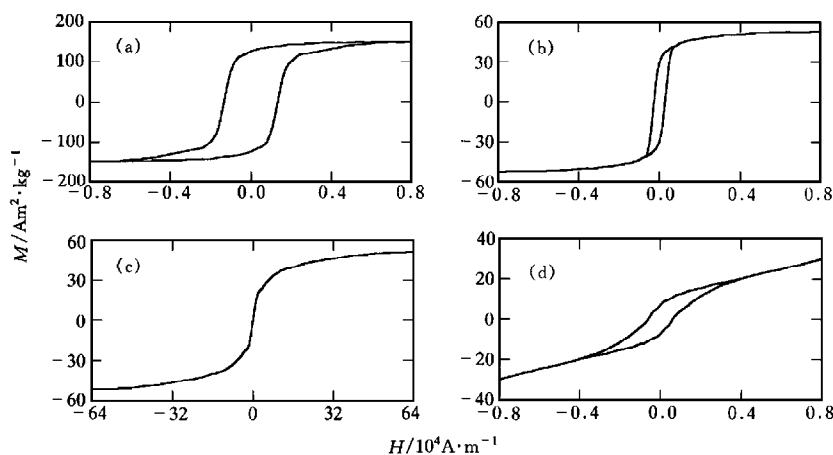


图 2 系列 1 样品中一些典型的磁滞回线 (a) $d_m = 4.5$ nm; (b) $d_m = 2.0$ nm; (c) $d_m = 1.5$ nm; (d) $d_m = 1.5$ nm, $T = 77$ K

饱和磁化强度, d_D 为有效死层厚度. 根据方程(1), 我们拟合了室温下 M_s 随 d_m 变化的理论曲线. 图 3 中, 实线为理论曲线, 实心点为实验值, 所取的 M_0 , d_D 分别为: $M_0 = 221.7$ A·m²/kg, $d_D = 1.3$ nm, 两者符合得很好. 这说明 Fe/SnO₂ 多层膜的 M_s 主要是由死层效应

决定的,也说明死层厚度受磁性层厚度的影响可以忽略.

图 4 为系列 1 样品的矫顽力 H_c 随 d_m 变化的情况, H_c 是表征反磁化过程的主要参数,从 $d_m = 10 \text{ nm}$ 开始,样品的 H_c 随 d_m 的减小而上升,经历一峰值后,随着 d_m 的进一步减小, H_c 又逐渐下降.

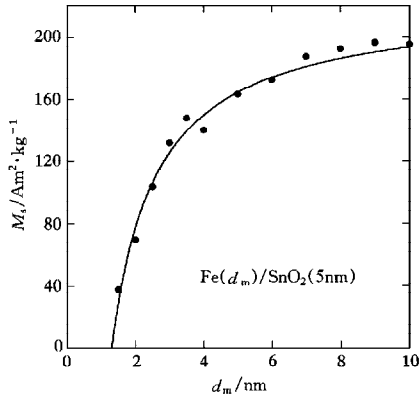


图 3 系列 1 样品的 M_s 随 d_m 变化关系

——为理论值,●为实验值

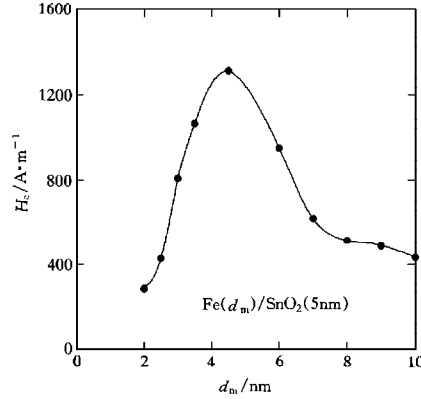


图 4 系列 1 样品的 H_c 随 d_m 变化关系

——为理论值,●为实验值

图 5 为系列 2 样品 $[\text{Fe}(2.0 \text{ nm})/\text{SnO}_2(d_s)]$ 的饱和磁化强度 M_s 随 d_s 变化的曲线,在溅射过程中,当 SnO_2 足够薄时,两边的 Fe 原子会渗入 SnO_2 中产生混合,使两边的 Fe 原子相连,产生直接交换作用,减小了有效界面磁性死层,使 M_s 增大^[15]. 我们假设渗入 SnO_2 中的 Fe 原子随厚度的变化成指数形式,这样有效死层厚度为

$$d(d_s) = d_D(\infty)[1 - C \exp(-\alpha d_s)], \quad (2)$$

式中 $d_D(\infty)$ 是 $d_s \rightarrow \infty$ 时的有效死层, C 是常量, α 是相关系数. 将方程(2)代入方程(1)可得

$$M_s(d_s) = M_s(\infty) + M_D \exp(-\alpha d_s). \quad (3)$$

$M_s(\infty) = M_0[1 - d_D(\infty)/d_m]$ 是 $d_s \rightarrow \infty$ 时 Fe/SnO₂ 的 M_s , $M_D = C[M_0 - M_s(\infty)]$. 我们以 $M(\infty) = 54 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $M_D = 166 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $\alpha = 0.465$ 拟合了理论曲线(图 5 的实线),可见理论曲线与实验值(实心点)拟合得很好. 这说明我们对层间耦合产生的机制所做的分析是正确的.

系列 2 样品的 H_c 随 d_s 变化的情况与系列 1 样品类似. 开始时, H_c 随 d_s 的减小基本上单调上升,过一极值点后,由于两边 Fe 原子开始产生直接交换作用,又使 H_c 趋于下降.

图 6 是系列 1 样品 $[\text{Fe}(d_m)/\text{SnO}_2(5.0 \text{ nm})]$ 的居里温度 T_C 随 d_m 的变化曲线. 在平均场近似下, $M_s(T)$ 满足方程式: $[M_s(T)]^2 = A(1 - T/T_C)$, A 为常量. 根据上式画出 $[M_s(T)]^2$ 与 T 的函数关系图,求得 T 轴上的截距,即为所求 T_C 值. T_C 随 d_m 的减小而减小,这可能是由于两方面的因素:维度效应和原子扩散效应. 对于比较薄的 Fe/SnO₂ 多

层膜, 维度因素占据主要地位, 因为当多层膜趋向二维时, 会激发起二维的自旋波, 而使 T_C 值下降.

按照分子场理论, T_C 与 d_m 关系的表达式为^[15,16]

$$\Delta T_C = T_C(\infty) - T_C(d_m) = k d_m^{-\lambda},$$

即

$$T_C(d_m) = T_C(\infty) - k d_m^{-\lambda}.$$

式中 $T_C(\infty)$ 为铁体材料的居里温度, $T_C(d_m)$ 为 Fe 层厚为 d_m 时 Fe/SnO₂ 多层膜的居里温度, $T_C(\infty) = 1044$ K, 取 $k = 700$, $\lambda = 0.53$, 我们拟合了理论曲线, 如图 6 中的实线所示, 它与实验值(实心点)符合得很好.

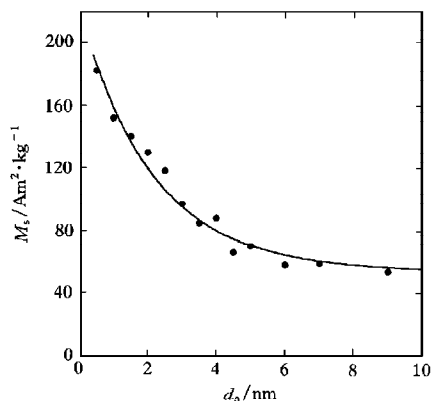


图 5 系列 2 样品的 M_s 随 d_s 变化关系

——为理论值, ●为实验值

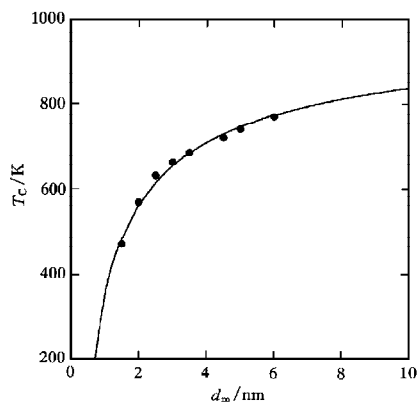


图 6 系列 1 样品的 T_C 随 d_m 变化关系

——为理论值, ●为实验值

4 结 论

我们系统地研究了 Fe/SnO₂ 多层膜的磁特性, 发现当 SnO₂ 层(d_s)固定为 5 nm 时, 样品的饱和磁化强度 M_s 随 Fe 层(d_m)的减小而降低, 样品在 d_m 很小时, 呈现准二维磁性. 样品居里温度 T_C 随 d_m 的减小单调下降, 满足关系式: $\Delta T_C = T_C(\infty) - T_C(d_m) \propto d_m^{-\lambda}$, $\lambda = 0.53$. 样品矫顽力 H_c 随 d_m 的变化呈现一个峰值. 当 Fe 层固定为 2 nm 时, M_s 随 d_s 的减小而升高, H_c 随 d_m 的变化也呈现一个峰值.

- [1] U. Gradmann, *Appl. Phys.*, **3**(1974), 161.
- [2] G. Xiao, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 4061.
- [3] S. S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2304.
- [4] T. Voyano, Y. Kuroiwa, E. Kita *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 5763.
- [5] C. L. Wooten, J. Chen, G. A. Mulhollan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 10023.
- [6] S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3598.
- [7] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2742.
- [8] F. Petroff, A. Barthelemy, D. H. Mosca *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 5355.

- [9] D.H.Mosca, F.Petroff, A.Fert *et al.*, *Magn. Magn. Mater.*, **94**(1991),L1.
- [10] Yoshitaka Suezawa, Fumiaki Takahashi, Yasuo Gando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992),L1415.
- [11] T.Miyazaki, N.Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**(1995),L231.
- [12] S.Honda, T.Okada, M.Nawate, *J. Magn. Magn. Mater.*, **165**(1997),153.
- [13] S.J.Glass, M.J.Klein, *Phys. Rev.*, **109**(1958),288.
- [14] N.K.Flevaris, J.B.Ketterson, J.E.Hilliand, *J. Appl. Phys.*, **53**(1980),8046.
- [15] G.A.T.Allan, *Phys. Rev.*, **B1**(1970),352.
- [16] Y.H.Liu, X.D.Ma, L.M.Mei, *Phys. Rev.*, **B45**(1992),10459.

MAGNETIC PROPERTIES OF Fe/SnO₂ AMORPHOUS MULTILAYERS

LOU JIAN-XIN LIU YI-HUA HUANG BAO-XIN ZHANG LIN

ZHANG RU-ZHEN ZHANG WEI-JIAN ZHANG LIAN-SHEN

(*Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100*)

(Received 25 July 1997; revised manuscript received 8 September 1997)

ABSTRACT

Magnetic properties of Fe/SnO₂ amorphous multilayers prepared by rf sputtering are investigated. With the thickness d_s of SnO₂ layers fixed (5.0 nm), the saturation magnetization M_s of the samples decreases with decreasing d_m . This is due to the contributions from the dead-layer effect and the dimensional effect. On the other hand, when the d_m of the samples is very thin, quasi-two-dimensional magnetic behavior is found. The Curie temperature T_C decreases with decreasing d_m , and coercivity H_c has a peak as d_m varies. With the thickness of Fe fixed at 2 nm, M_s increases with decreasing d_s .

PACC: 7570; 7550R; 6865