

薄膜物理及其应用讲座

第五讲 Fe-Si/X(Si,Cu,Pd,Cr) 多层膜的磁性研究¹⁾

刘宜华 马小丁 颜世申

(山东大学物理系, 济南 250100)

摘要 系统研究了由非晶态 Fe-Si 合金与 Si,Cu,Pd 和 Cr 四种不同类型的材料组合而成的磁性多层膜的二维磁性, 界面的死层效应和极化效应, 层间耦合作用。在 Fe-Si/Cr 多层膜研究中, 发现了饱和磁化强度随 Cr 层厚度的改变而出现振荡变化的现象, 这是由于磁性层中内场的变化, 特别是顺磁分量发生振荡变化引起的。

关键词 磁性多层膜, 二维磁性, 界面效应, 层间耦合

Abstract Magnetic multilayered films of amorphous Fe-Si alloy containing one of the different materials, Si, Cu, Pd or Cr, have been prepared. Two-dimensional magnetism, the dead layer and polarization effects at the interfaces, and interlayer coupling effects for these multilayers have been studied. An oscillatory variation of saturation magnetization with the thickness of the Cr layers was observed in the Fe-Si/Cr multilayer films. This is caused by the change of internal field, in particular by the oscillatory change of the paramagnetic component in the magnetic layers.

Key words magnetic multilayered films, two-dimensional magnetism, interlayer effect, interlayer coupling

磁性多层膜已成为发展最迅速的一类新兴材料, 有关这方面的发展概况《物理》杂志曾有过介绍^[1,2]。目前国际上磁性多层膜研究主要集中在由过渡族金属 Fe,Co,Ni 及其合金和其他各种材料(以金属为主)组成的晶态多层膜。近年来, 我们系统研究了多层膜的中间夹层(称为中介层)的品种和性质对磁性层为非晶态合金时的多层膜物性的影响, 特别是系统研究了多层膜的界面效应和层间耦合特性。在多层膜中, 两种材料交界处存在着不同原子间的相互作用, 同时界面原子的周围环境与层内部原子存在差异, 由此引起的一些效应称为界面效应。此外, 当中介层很薄时, 磁性层间会通过中介层而发生相互作用, 称为层间耦合作用, 这种耦合

作用产生的微观机理是多层膜研究中最关注的课题之一。在我们的研究中, 磁性层选用 Fe-Si 合金, 它是有代表性的铁基非晶态材料, 人们对它的性质已有了广泛的了解和深刻的认识^[3]。中介层选用半导体材料 Si, 导体材料 Cu, 高磁化率导体材料 Pd 和反铁磁材料 Cr, 它们分别代表了一类性质不同的材料系列。这样我们可以系统地研究不同中介层下多层膜的界面特性的变化规律和层间耦合的起源及表现。

1) 国家自然科学基金委员会、国家教育委员会博士点基金和中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室共同资助的项目。

1994 年 1 月 24 日收到初稿, 1994 年 3 月 21 日收到修改稿。

1 材料的制备和测试

采用三靶射频溅射仪制备多层膜样品。靶与衬底间距为4cm，靶与衬底均采用水冷，以保证磁性层为非晶态结构。衬底为0.2mm厚的盖玻片。当真空室抽至 1×10^{-4} Pa的高真空后，充入纯度为99.999%的氩气，镀膜期间在没有特别说明时氩气压都控制在0.7Pa。射频功率为180W。在这些条件下制成的Fe-Si单层膜为具有良好软磁特性的非晶态材料。电子探针分析其成分为 $\text{Fe}_{80.5}\text{Si}_{19.5}$ 。在衬底上轮流溅射Fe-Si和另一种材料，按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多层膜。

用X射线高角衍射测量非磁性层的晶体结构，用X射线小角衍射检验样品分层结构的波长和质量。用微机控制振动样品磁强计测量样品的磁性能，最大测量磁场H为 8×10^5 A/m，测量用的样品尺寸为5mm×8mm，测量磁场平行膜面。将样品磁化曲线的高场部分外延至H=0，在磁化强度M轴上的交点为样品的自发磁化强度，用它作为样品饱和磁化强度 M_s ，这样可消除各种顺磁和抗磁效应的影响。多层膜的磁化强度是指多层膜的总磁矩被磁性层的总质量除所得的值。采用两套变温系统测量样品磁特性的温度关系。低温系统采用液氮杜瓦，温度范围从77K到300K，高温系统采用高温炉，温度范围从室温到1000K。高温炉的样品室保持0.2Pa的真空度，以防样品氧化。测量中对弱信号样品需要减去样品杆和衬底的背底信号。

用微机控制穆斯堡尔谱仪，在室温下采集样品的内转换电子穆斯堡尔谱(CEMS)，采用25mCi⁵⁷Co-Pd放射源和1024道多道分析器，谱仪采用标准的 α -Fe箔进行校准。

2 二维磁性

材料沿一个方向的尺度趋于零时称为二维

材料。实际的二维材料是厚度为几个原子层厚的超薄膜。二维材料所特有的磁性质称二维磁性。用Fe-Si/Si多层膜可以方便地研究材料的二维磁性和死层效应。Si是绝缘体，与Fe-Si组成多层膜时其界面不存在磁相互作用，当Si层足够厚时，可以有效地隔离开磁性层间的耦合作用。实验上发现，50Å厚的Si层足以达到这一目的。当Fe-Si层的厚度逐渐减小时，每一Fe-Si层便逐渐由三维结构过渡到二维结构，这时整个多层膜就变成由多个二维结构组成的复合体。由于Si层的隔离，各Fe-Si层间不发生直接和间接的磁交换相互作用。所以采用磁性多层膜可以方便地制成二维系统，这为人们了解二维磁性提供了有效的手段。

实验发现^[4]，当Fe-Si层厚度在13Å以下时，多层膜的饱和磁化强度 M_s 和温度T有很好的线性关系，这是二维磁性的典型特征^[5]。对二维系统，当温度升高时，由于二维自旋波激发，材料磁化强度的下降要比体材料快得多。其次，在我们的实验中还发现，对二维磁系统，存在着明显的低磁滞或无磁滞效应，即材料表现为低的甚至为零的剩余磁化强度和矫顽力，这从磁滞回线上可明显地看到这一现象。这种效应和准零维磁性粒子(即超细微粒)的超顺磁性相类似，即与二维自旋波所产生的热扰动有关。我们早期在Co-Zr/Si多层膜中也观察到了这一现象^[6]。低磁滞或无磁滞效应可能是低维磁性材料的共性。

二维磁性的第三个表现是多层膜的居里温度 T_c 和磁性层的厚度有关，当三维磁性体转变为二维结构时，由于二维自旋波激发，引起内场下降，使材料的居里温度降低。按照平均场理论^[7]，磁性层厚度为 d_m 的多层膜，居里温度 $T_c(d_m)$ 满足幂指数定律：

$$\frac{\Delta T_c}{T_c(\infty)} = \frac{T_c(\infty) - T_c(d_m)}{T_c(\infty)} = K d_m^{-\lambda}, \quad (1)$$

其中 $T_c(\infty)$ 是磁性体材料的居里温度，K是常数， λ 的值一般在1—2之间。对Fe-Si/Si系统，实验结果为 $\lambda = 1.6$ ^[4]。

大量实验表明，当层间或界面存在交换相

互作用时，多层膜的二维特性消失。例如当中介层为金属导体材料时，由于界面上存在磁性离子与传导电子的交换相互作用，引起传导电子的极化效应，使多层膜的二维特性消失，这是由于界面的交换作用抑制了二维自旋波的激发。对 Fe-Si/Si 多层膜，当 Si 层厚度小于 30 Å 时，Fe-Si 层间产生明显的交换作用，这时上述的二维磁性完全消失。层间耦合使多层膜的各个二维单层联合成了三维系统。

3 界面死层效应和极化效应

对非晶态 $Fe_{1-x}Si_x$ 薄膜的磁性研究发现^[3]，当 Si 的含量高于 40% 时，材料的铁磁性消失，这是由于 Fe, Si 原子间存在的电荷转移效应造成的。Fe 的磁性是由 3d 电子壳层中正负自旋未抵消的部分贡献的，当 Si 的价电子填入 Fe 的 3d 壳层中时，减少了 3d 壳层中正负自旋未抵消的部分，使 Fe 原子磁性降低。对 Fe-Si/Si 多层膜，由于界面处存在着原子的扩散作用，使界面存在一层高 Si 含量的无磁性 Fe-Si 合金层，这被称为磁性“死层”。我们对 Fe-Si/Si 的 CEMS 分析也证实，死层是由顺磁性 Fe 原子团组成。由于 Fe-Si 合金的磁性是温度的函数，所以死层厚度 Δd 也应是温度的函数，在一定温度 T 下， M_s 和 Δd 的关系可表示为^[3]

$$M_s(T, d_m) = M_0(T) \left[1 - \frac{\Delta d(T)}{d_m} \right], \quad (2)$$

其中 $M_0(T)$ 是磁性层体材料的饱和磁化强度， d_m 是磁性层的厚度。当 d_m 减小时，由于死层所占比例增加，使 M_s 逐渐下降。对 Fe-Si/Si 多层膜，保持 Si 层的厚度为 53 Å，系统改变 Fe-Si 层厚度，所得的 M_s 随 d_m 的变化关系由图 1 中的曲线 c 和 d 表示，它们分别对应外延至 0K 的结果和室温下的结果，其中圆点为实验值，曲线为(2)式的拟合结果，其拟合参数为：0K 下， $M_0 = 182 A \cdot m^2/kg$, $\Delta d = 5.8 \text{ \AA}$ ；室温下 $M_0 = 166 A \cdot m^2/kg$, $\Delta d = 8.6 \text{ \AA}$ 。

当中介层为非磁性金属时，情况比较复杂，

视具体材料而定。对 Fe-Si/Cu 多层膜， M_s - d_m 关系类似于图 1 中的曲线 c 和 d^[3]，这只能解释为 Cu 和 Fe 原子之间存在电荷转移。对 Fe-Si/Cr 多层膜也有类似结果。这可能有两种情况：一种是 Cr 和 Fe 之间存在着电荷转移^[10]；另一种是由于 Cr 和 Fe 原子间存在反铁磁交换作用，使界面处的 Fe 原子宏观磁性为零，这时界面处 Fe, Cr 原子的反铁磁交换作用可等效成磁性死层，但它的机理和电荷转移效应完全不同。

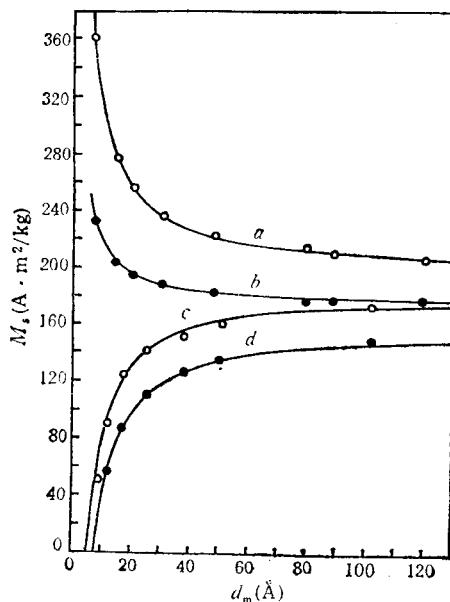


图 1 Fe-Si/Pd (曲线 a, b) 和 Fe-Si/Si (曲线 c, d) 的 M_s 与磁性层厚度 d_m 的关系

当中介层为 Pd 时，则得到截然不同的结果。图 1 中曲线 a 和 b 为 Fe-Si/Pd 的 M_s - d_m 曲线^[11]，它们分别对应 0K 和室温下的结果。这里 Pd 层厚度固定为 54 Å。Pd 具有很高的磁化率，当 Pd 原子和磁性原子靠近时，会因 Pd 原子的极化效应而产生附加铁磁性。在 Fe-Si/Pd 中，界面处的 Pd 原子受近邻 Fe 原子的极化作用将对 M_s 产生贡献。如果由于 Pd 的极化作用引起 M_s 的增强等效成 Fe-Si 层厚度的增加，则可以利用(2)式计算出 Fe-Si 层的等效厚度增量 Δd 。图 1 中的曲线 a 和 b 分别对应 0K 和室温下的理论拟合值，其中 0K 和室温下的 Δd 值分别是 -6.3 \AA 和 -2.7 \AA 。

\AA , 负号表示 Pd 极化引起磁性层厚度的增加。

4 层间耦合

1986 年, Grünberg 等人在 Fe/Cr 多层膜中发现铁层之间可以出现反铁磁耦合状态^[12], 即相邻 Fe 层中的磁化矢量成反平行排列, 与此相联系, 人们发现了多层膜中的巨磁阻效应。从此以后, 多层膜中的层间耦合问题成为最受人们关注的重要课题之一。由 3d 过渡族金属和各种非磁金属组成的多层膜, 现在大都发现了振荡型的层间耦合效应, 即磁性层间的耦合强度和耦合性质(指铁磁或反铁磁耦合)随非磁性金属层厚度的改变而成振荡变化的特性, 其振荡周期在 10—20 \AA 之间。这种振荡型耦合产生的机理目前大多归因于类 RKKY (Rudegmann-kittel-kasuya-yosida) 交换作用, 即磁性原子通过导体中传导电子的自旋极化产生间接交换作用, 这种交换作用与距离的关系是周期性的, 并与晶体中原子的周期结构有关。但是 RKKY 交换作用理论预言的是晶格常数量级的短周期振荡, 而层间耦合作用振荡大多为长周期, 特别是 RKKY 交换作用理论不适用于 3d 铁磁过渡族金属。最近 Toscano 等人^[13]采用自旋极化二次电子发射技术, 在中介层为非晶态 Si 的 Fe/Si 多层膜中发现了 Fe 层间可出现铁磁和反铁磁的交换耦合振荡变化现象, 其振荡周期为 16 \AA 。这说明铁磁层间的交换相互作用也可穿过非晶态半导体材料, 这时, 中介层中既不存在传导电子, 也不存在晶态情况下原子的周期结构, 这是对层间耦合的类 RKKY 理论的冲击。可见, 多层膜的层间耦合问题仍是一个需要深入研究的重要理论课题。下面介绍在层间耦合问题中我们所发现的一些特殊现象。

在 Fe-Si/Si 多层膜中, Fe-Si 层取 17 \AA , 当 Si 层厚度小于 30 \AA 时, 可以观察到层间耦合作用的影响。图 2 给出了饱和磁化强度 M_s 和居里温度 T_c 随 Si 层厚度 d_s 的变化关

系^[4]。当 d_s 小于 30 \AA 时, 随着 d_s 减小, M_s 很快上升, 这反映了层间耦合作用的增强。对这种耦合作用的起源我们作如下解释: 当 Si 层足够薄时, 从 Si 层两边扩散到 Si 层中的 Fe 原子会相遇而发生直接交换作用, 这部分扩散的 Fe 原子主要是在溅射镀膜过程中由于粒子注入效应而进入 Si 层中的, 当 Si 层足够薄时, 界面死层中的顺磁性 Fe 原子团会通过这部分扩散进来的 Fe 原子而发生铁磁耦合, 使死层“复活”, 这便引起 M_s 增大。这一设想已被 CEMS 测量所证实。经简单的理论拟合证明, 扩散到 Si 层中的 Fe 原子数随 Si 层深度的变化近似地成指数形式衰减。由于层间耦合作用, 使多层膜的二维效应消失, 包括线性的 M_s -T 关系及无磁滞效应消失, 在耦合范围内, 居里温度随 Si 层厚度减小而成线性增加, 如图 2 所示。

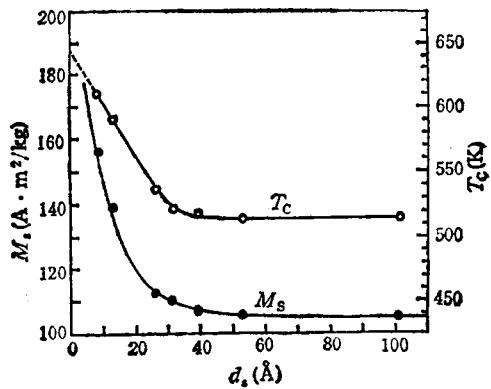


图 2 Fe-Si/Si 的 M_s 和 T_c 与 Si 层厚度 d_s 的关系

在 Fe-Si/Pd 多层膜的研究中, 我们发现了一种特殊的层间耦合效应。图 3 为 Fe-Si/Pd 的 M_s 随 Pd 层厚度 d_p 的变化关系^[14], 这里 Fe-Si 层厚度保持为 15 \AA 。图中曲线 a 和 b 分别为 M_s 的 0K 和室温下的值。从图 3 可以看出, 当 $d_p > 36 \text{\AA}$ 时, M_s 近似地保持为常数, 并且由于 Pd 的极化效应, 使 M_s 的值高于 Fe-Si 单层膜的值。 M_s 与 d_p 无关, 说明 Pd 的极化作用主要发生在界面处。当 $d_p < 36 \text{\AA}$ 时, 随着 d_p 减小, M_s 急速下降, 在 $d_p = 18 \text{\AA}$ 附近, M_s 达到最小值, d_p 进一步减小时, M_s

反而上升。CEMS 测量发现,当 d_p 从 36 Å 减小时,Fe-Si 层的内场下降,界面处出现了顺磁性 Fe 原子团,即出现了死层。随着 d_p 减小,死层厚度增大。由于界面死层的出现,使 Pd 的极化效应消失,这就造成了 M_s 的快速下降。利用(2)式可以估算 $d_p = 18 \text{ \AA}$ 时 Fe-Si 层界面处的死层厚度,即在 0K 时为 5.9 Å, 室温时为 7.8 Å, 这和 Fe-Si/Si 多层膜的值非常接近。当 d_p 从 18 Å 进一步减小时,引起 M_s 上升的机理和 Fe-Si/Si 中的情形类似,它是通过扩散到 Pd 层中的 Fe 原子而产生的层间耦合作用造成的,扩散到 Pd 层中的 Fe 原子减小了死层厚度,再加上 Pd 的极化,使 M_s 迅速上升。

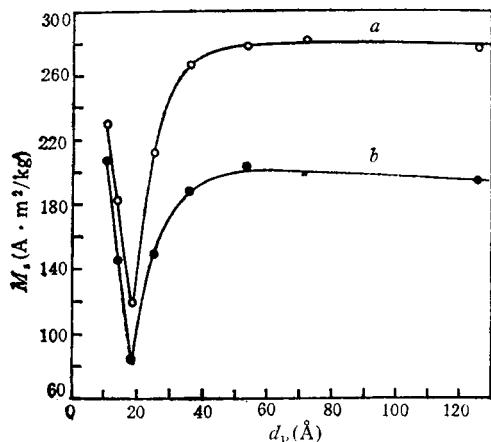


图 3 Fe-Si/Pd 的 M_s 和 Pd 层厚度 d_p 的关系

Fe-Si/Pd 多层膜中在 Fe-Si 界面处为什么会出现死层? Fe-Si 合金的实验结果已证实,Fe 和 Pd 原子间不会出现电荷转移,进入 Pd 金属中的 Fe 原子不会明显改变自身磁矩的大小,而只能对周围 Pd 原子产生强烈的极化效应^[14]。所以这里死层的出现是一种特殊的物理效应,在 Fe-Si/Cr 多层膜中,这种现象表现得更为突出,下面我们将作进一步分析。

在 Fe-Si/Cr 多层膜中^[15],如果制膜采用 2.7 Pa 的较高氩气压,当 Cr 层厚度改变时,Fe-Si 层间可出现铁磁与反铁磁交替变化的振荡耦合效应,其振荡周期约为 15 Å,这和晶态 Fe/Cr 多层膜中的情形类似。但是当制膜氩气

压降为 0.7 Pa 时,得到了完全不同的另外一种耦合结果。图 4 是 Fe-Si/Cr 多层膜的 M_s 随 Cr 层厚度 d_c 的变化关系,这里 Fe-Si 层保持为 19 Å 厚。图 4 中的曲线 a 和 b 分别对应 77K 和室温下测得的结果。从图 4 可以看出,随着 d_c 增大, M_s 表现出大幅度的振荡特性,其振荡周期约为 10 Å。特别是当 $d_c = 10$ 和 19 Å 时,室温下多层膜表现为顺磁性。当 $d_c > 50$ Å 时, M_s 趋于恒定值,该值小于 Fe-Si 体材料的值,这反映 Fe-Si 界面处存在“死层”效应。CEMS 测量发现,当 $d_c > 50$ Å 时,谱线中不存在顺磁分量,这说明这里的“死层”效应是来自界面处 Fe-Cr 原子的反铁磁交换作用。

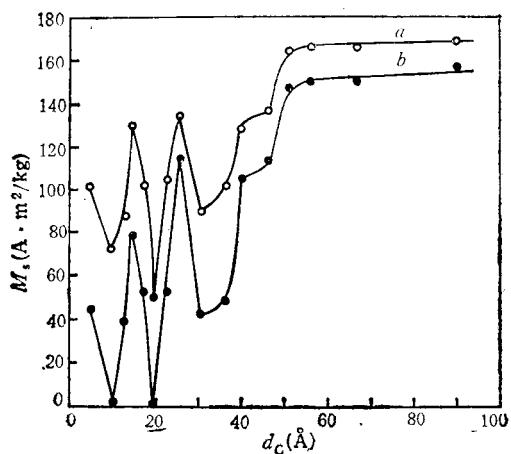


图 4 Fe-Si/Cr 的 M_s 和 Cr 层厚度 d_c 的关系

室温下 CEMS 测量发现,随着 d_c 增加,穆斯堡尔谱中的超精细场强度和顺磁分量按 M_s 的同样规律发生周期性振荡变化,其中主要是顺磁分量有大幅度变化。当 $d_c = 10$ Å 和 19 Å 时,室温下的穆斯堡尔谱为简单的顺磁性单峰。当 $d_c > 50$ Å 时,随着 d_c 减小,穆斯堡尔谱的超精细场强度普遍下降,所以在图 4 中即使处于最高点的样品, M_s 的值也较小。以上事实说明, M_s 的振荡变化是由于磁性层内场,特别是顺磁分量振荡变化引起的。图 5 给出了五个样品的 M_s 随温度 T 的变化关系,这里重点只引用了几个反常样品所得的结果,图中每条曲线上标出了对应样品中 Cr 层的厚度值。对 $d_c \leq 19$ Å 的样品,都出现了反常的温

度特性，即高温下 M_s 随 T 增加而上升。经过 900K 的高温测量后，样品变为 Fe-Si-Cr 合金，这时随着原 d_c 值的增大， M_s 近似成线性下降，这是由于合金中 Cr 含量增加引起的。对于原来室温下表现为顺磁性的两个样品，经高溫测量后变成了强磁性合金， M_s 值都在 $130 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 附近。

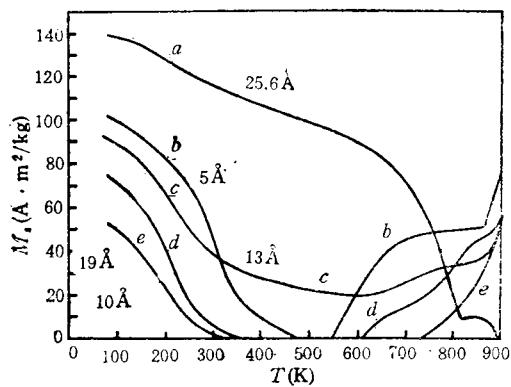


图 5 Fe-Si/Cr 的 M_s 随温度 T 的变化关系

以上结果说明，这是一种特殊的多层膜耦合效应，当温度升高时，由于原子扩散作用，样品的分层结构被破坏，层间耦合作用消失，使 M_s 增大。在 Fe-Si/Cr 多层膜中，界面处可能发生电荷转移效应，使界面形成一层顺磁性死层，但是 Cr 原子的渗透深度是有限的，电荷转移效应不会发生在整个 Fe-Si 层中。事实上，当 $d_c > 50 \text{ \AA}$ 时，CEMS 测量证明，多层膜中未发现有电荷转移效应，薄的 Cr 层下更不应该出现电荷转移。另外，X 射线小角衍射也证明，多层膜具有良好的分层结构。这一切都说明， M_s 的振荡变化是由于层间耦合作用造成的。对这种特殊的耦合作用我们提出如下设想：Fe-Si 层通过 Cr 层的耦合作用可以改变 Fe 原子中 d 电子的能带结构，使 d 能带中自旋向上和自旋向下的两个子能带中的电子发生重新分布，尽管 d 电子的密度未改变，但其自旋密度却发生了变化，这引起了 Fe-Si 层中内场发生变化。d 电子自旋密度直接由 Cr 层厚度决定，当 Cr 层厚度改变时，d 电子的自旋密度发生周期性变化，使 M_s 出现周期性振荡变化。

遗憾的是，到目前为止，还没有人提出这方面的实验证据和理论设想，所以这一问题的解决还有赖于理论和实验的发展。

利用上述设想，我们也可以返回去解释 Fe-Si/Pd 中出现的 M_s 下降现象，看来这和 Fe-Si/Cr 有类似之处，通过 Pd 层的耦合作用有可能也改变了 Fe-Si 层中 d 能带的电子自旋密度分布，使内场发生变化，所以当 Pd 层厚度为 18 \AA 附近时，所出现的“死层”效应可能是 Fe 原子 d 能带结构变化引起的。

当 Cr 和 Pd 层的厚度分别小于 50 \AA 和 36 \AA （也就是 M_s 开始出现反常变化的厚度值）时，X 射线衍射探测不到明显的晶态衍射峰。这说明，这时的中介层是属于微晶或非晶结构，所以当中介层厚度改变时，X 射线衍射无法探测出多层膜中原子结构的变化。Fe 中 d 能带结构的变化是否与中介层的无序结构有联系也是一个有待解决的问题。目前我们正在利用 Co 基非晶合金组成多层膜，以便更广泛地研究非晶态多层膜中所特有的物理效应，我们也期待理论工作者能在这一领域有所突破。

参 考 文 献

- [1] 赵见高等,物理,17-6(1988),348.
- [2] 潘峰等,物理,22-9(1993),526.
- [3] J.A. Aboaf et al., IEEE Trans. Mag., MAG-14 (1978), 941.
- [4] Liu Yi-hua et al., Phys. Rev. B, 45(1992), 10459.
- [5] S.J. Glass et al., Phys. Rev., 109(1958), 288.
- [6] Liu Y. H. and Yang L. Q., J. Magn. Magn. Mat., 75(1988), 263.
- [7] G.A.T. Allan, Phys. Rev. B, 1(1970), 352.
- [8] G. Xiao and C. L. Chien, J. Appl. Phys., 61 (1987), 4061.
- [9] Liu Yi-hua et al., J. Magn. Magn. Mat., 111 (1992), 123.
- [10] S.M. Dubiel and J. Zukrowski, J. Magn. Magn. Mat., 23(1981), 214.
- [11] Liu Yi-hua et al., J. Phys.: Condensed Matter, 4(1992), 9893.
- [12] P. Grünberg et al., Phys. Rev. Lett., 57 (1986), 2442.
- [13] S. Toscano et al., J. Magn. Magn. Mat., 114 (1992), L6.
- [14] E.P. Wohlfarth (ed.), Ferromagnetic Materials, Vol. 1, Amsterdam, North-Holland, (1980), 73.
- [15] Liu Yi-hua et al., Phys. Rev. B, 48(1993), 10266.