

Ферромагнитное упорядочение наноструктур железа на поверхности кремния

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, Д.В. Вялых*, С.Л. Молодцов**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики твердого тела Дрезденского технического университета,
Дрезден, Германия

** Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2009 г.)

Методами фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения и магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии Fe $3p$ -электронов изучены фазовый состав, электронное строение и магнитные свойства наноразмерных структур, формирующихся при нанесении железа на поверхность вицинальной грани Si(556), покрытой субмонослойной пленкой серебра со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Эффективная толщина нанесенного слоя железа варьировалась в диапазоне от 1 до 25 Å. Показано, что напыление 1–2 Å Fe приводит к образованию на поверхности образца тонкого слоя метастабильного силицида железа со структурой типа CsCl. При дальнейшем нанесении Fe (до ~ 7 Å) на этом слое формируются цепочки немагнитных островков твердого раствора Fe–Si, ориентированные вдоль ступеней подложки. Ферромагнитное упорядочение системы вдоль поверхности образца возникает лишь при дозах напыления около 10 Å, когда на слое твердого раствора начинают расти более крупные (~ 100 nm) островки железа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-01009) и Российско-Германской лаборатории на BESSY.

1. Введение

Формирование и исследование наноразмерных магнитных структур на поверхности твердого тела (ансамблей магнитных точек и проволок) представляет большой научный и практический интерес [1]. С точки зрения приложений эти объекты очень привлекательны для магнетоэлектроники, спинтроники, создания новых сенсоров и других устройств. Для фундаментальной науки они интересны своими необычными свойствами, изучение которых является весьма актуальной задачей. В последние годы особенно много внимания уделяется исследованию влияния атомного строения и морфологии наноразмерных структур железа на их магнитные свойства [1–4]. Было, в частности, обнаружено, что для начальных стадий роста пленок Fe на поверхности диэлектриков характерно суперпарамагнитное поведение системы островков железа [2,4]. При этом переход в ферромагнитную фазу происходит вблизи порога перколяции островков. Исследования наноразмерных структур железа, сформированных на вицинальных гранях монокристаллов немагнитных металлов, показали, что для них типична одноосная магнитная анизотропия, индуцированная ступеньками [5–9]. Причем ось легкого намагничивания может быть ориентирована как параллельно, так и перпендикулярно ступеням подложки.

Что же касается наноструктур железа на поверхности кремния, то закономерности их формирования и магнитные свойства изучены в меньшей степени.

Это в значительной мере обусловлено тем, что для данной системы характерно химическое взаимодействие атомов Fe и Si в области интерфейса, приводящее к образованию ряда силицидных фаз. Имеющиеся работы свидетельствуют о сложности этих процессов и необходимости их дальнейшего исследования [10–16]. Цель настоящей работы и состояла в установлении взаимосвязи химического фазового состава, электронного строения и магнитных свойств наноструктур железа, образующихся при его нанесении на вицинальную поверхность Si(556), покрытую сверхтонкой пленкой серебра со структурой типа $\sqrt{3} \sim \sqrt{3}$ -Ag.

2. Техника эксперимента

Основным методом исследования фазового состава и электронного строения сформированных структур была фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения с использованием синхротронного излучения (СИ). Анализ магнитных свойств поверхности осуществлялся с помощью эффекта магнитного линейного дихроизма (МЛД) в эмиссии Fe $3p$ -электронов, который проявляется в зависимости формы линии спектра от направления намагниченности образца [17–19]. Причиной возникновения эффекта является энергетическое расщепление спин-орбитального дублета Fe $3p_{1/2,3/2}$ на подуровни с различными магнитными квантовыми числами m_j , которое обусловлено взаимодействием основного уровня с магнитно-поляризованной валентной зоной.

Исследование проведено на Российско-Германском канале СИ на накопительном кольце BESSY (г. Берлин) с помощью сверхвысоковакуумного фотоэлектронного спектрометра CLAM-4 с 200 mm полусферическим энергоанализатором. Полное энергетическое разрешение прибора с учетом монохроматора составляло 100 meV. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности образца. Пучок линейно поляризованного света падал на поверхность под углом 30° . Вектор поляризации световой волны лежал в плоскости, образуемой падающим лучом и нормалью к поверхности образца. Энергия фотонов варьировалась в диапазоне от 110 до 600 eV. Однако главные измерения проводились при энергии 135 eV, когда, с одной стороны, обеспечивалась максимальная поверхностная чувствительность Si 2*p*-спектров, содержащих информацию о фазовом составе формирующихся структур [20], а с другой — достигалась наибольшая величина эффекта МЛД [21]. Методика магнитных измерений описана в работе [22]. Намагничивание образцов осуществлялось с помощью пары катушек Гельмгольца, помещенных внутри вакуумной камеры. При пропускании через них импульсов тока возникало магнитное поле напряженностью 10^3 Oe, ориентированное вдоль поверхности образца перпендикулярно ступеням подложки.

Образцами служили пластинки монокристаллического кремния КЭФ-1 размером $25 \times 4 \times 0.3$ mm, имевшие различную ориентацию поверхности относительно низкоиндексной грани Si(111). Для формирования наноструктур железа использовались подложки с вицинальной поверхностью Si(556), отклонение которой от данной грани составляло 5° в направлении $[-211]$. Для проведения контрольных экспериментов применялись подложки с сингулярной поверхностью, разориентация которых относительно плоскости (111) не превышала 0.1° . Перед загрузкой в камеру спектрометра образцы подвергались химической обработке по методу Шираки, а в дальнейшем в условиях сверхвысокого вакуума — термическому отжигу по специальной программе. После длительного обезгаживания при температуре 600°C образцы очищались в течение нескольких секунд прогревом при 1200°C , затем быстро охлаждались до 860°C , а далее медленно остывали (со скоростью менее градуса в секунду) до комнатной температуры. Такая процедура обеспечивала получение атомно-чистой поверхности Si(556), представлявшей собой систему террас шириной около 10 nm, разделенных ступенями, параллельными плоскостям (-211) . Атомная структура террас определялась методом дифракции медленных электронов и характеризовалась картиной (7×7) , типичной для реконструированной грани Si(111). Для ослабления химического взаимодействия между атомами Fe и Si в области межфазовой границы и усиления миграции адатомов к ступеням поверхность образца покрывалась серебром. На ней с помощью стандартной процедуры, описанной в работе [23], формировалась фаза $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Она создавалась нанесением 0.8 \AA Ag на поверхность

кремния, нагретого до температуры 500°C . Железо наносилось на образцы при комнатной температуре. Скорость напыления составляла $\sim 0.3 \text{ \AA}/\text{min}$, а вакуум при этом был не хуже, чем 1.2×10^{-7} Pa. Измерения спектров проводились при комнатной температуре в вакууме 1×10^{-8} Pa. Исследование топографии поверхности образцов проводилось *ex situ* методом микроскопии атомных сил (AFM) с помощью прибора P47 (ЗАО „НТ-МДТ“, г. Зеленоград).

3. Результаты измерений и их обсуждение

Экспериментальные данные, полученные при нанесении железа на вицинальную поверхность Si(556), предварительно покрытую серебром, иллюстрирует рис. 1. На нем показаны типичные спектры фотовозбужденных остоновых Si 2*p*-электронов, измеренные для трех возрастающих доз напыления Fe. Спектры приведены с вычтенным фоном и для лучшего выявления формы нормированы на максимумы кривых. Видно, что напыление железа оказывает существенное влияние на форму линии спектра. Это непосредственно свидетельствует об изменении состояния атомов кремния в приповерхностной области образца, обусловленном их химическим

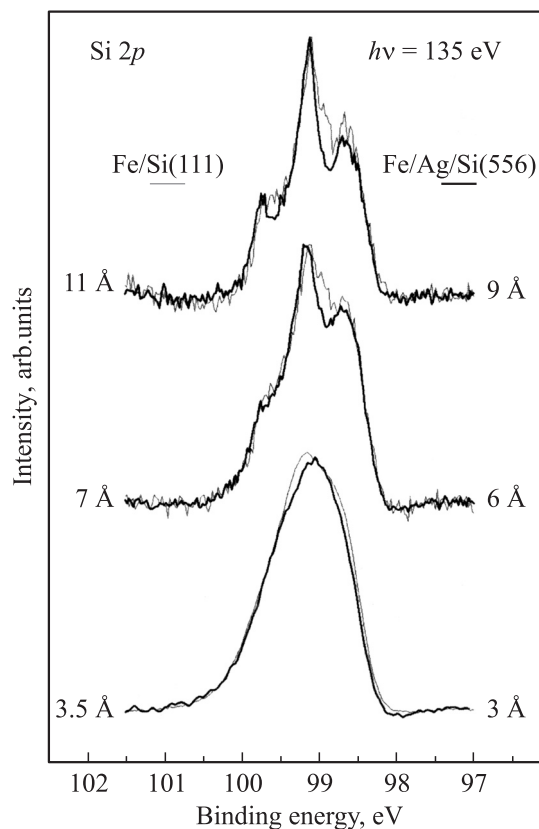


Рис. 1. Спектры фотовозбужденных Si 2*p*-электронов, измеренные после нанесения различных доз железа на поверхности Si(111) — 7×7 и Ag/Si(556) — $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

взаимодействием с атомами железа. На рис. 1 представлены также результаты аналогичного эксперимента, проведенного в тех же условиях для атомно-чистой сингулярной поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$. Обращает на себя внимание практически полное совпадение всех особенностей спектров, измеренных в этих экспериментах при близких значениях дозы напыления. Подробный анализ динамики изменения $\text{Si } 2p$ -линии с увеличением дозы железа, нанесенного на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$, приведен в нашей недавней работе [24]. В ней с помощью разложения $\text{Si } 2p$ -спектров на составляющие и анализа изменений спектра валентных электронов было показано, что на начальной стадии процесса происходит формирование тонкого слоя метастабильного силицида железа со структурой типа CsCl. Далее при последующем росте дозы Fe на этом интерфейсном слое растет островковая пленка твердого раствора кремния в железе, а при еще больших покрытиях начинает формироваться пленка чистого металла. При этом характерным как для растущего слоя твердого раствора, так и для пленки металла является сегрегация кремния на поверхности образца.

Совпадение формы линии $\text{Si } 2p$ -спектров, показанных на рис. 1, указывает на то, что сценарий формирования интерфейса Fe/Si(111), описанный в [24], реализуется и в случае вицинальной грани $\text{Si}(556)$, покрытой серебром. Этот вывод подтверждается также и анализом изменений структуры валентной зоны, наблюдавшихся в данном эксперименте. В частности, образование на поверхности образца метастабильного силицида железа со структурой типа CsCl происходило уже при напылении $1\text{--}2 \text{ \AA}$ Fe. Формирование фазы твердого раствора кремния в железе наблюдалось в диапазоне покрытий до $\sim 7 \text{ \AA}$ Fe, а при дозах напыления около 10 \AA на слое Fe–Si начинался рост островков практически чистого железа. Следует подчеркнуть, что такая же эволюция химического фазового состава образующихся структур наблюдалась в настоящей работе и при нанесении железа на покрытую серебром сингулярную грань $\text{Si}(111)$. Таким образом, наличие на поверхности вицинальной грани кремния системы ступенек и субмонослойного покрытия $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag не оказало существенного влияния на фазовый состав формирующегося интерфейса.

Однако топография поверхности подложки сильно влияет на морфологию растущего слоя раствора Fe–Si и пленки железа. Анализ топографических AFM-изображений участков поверхности образцов, на которые наносилось различное количество железа, показал, что на стадии образования твердого раствора Fe–Si на поверхности $\text{Ag}/\text{Si}(556)\text{--}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ формируется система наноразмерных полос, ориентированных вдоль ступеней подложки. Причем сами полосы состоят из кластеров диаметром около 20 nm . При покрытиях, превышающих $\sim 10 \text{ \AA}$ Fe, в AFM-картинах появляются также более крупные островки ($\sim 100 \text{ nm}$), по-видимому, состоящие из железа. Их количество и размеры увеличиваются с ростом дозы напыления.

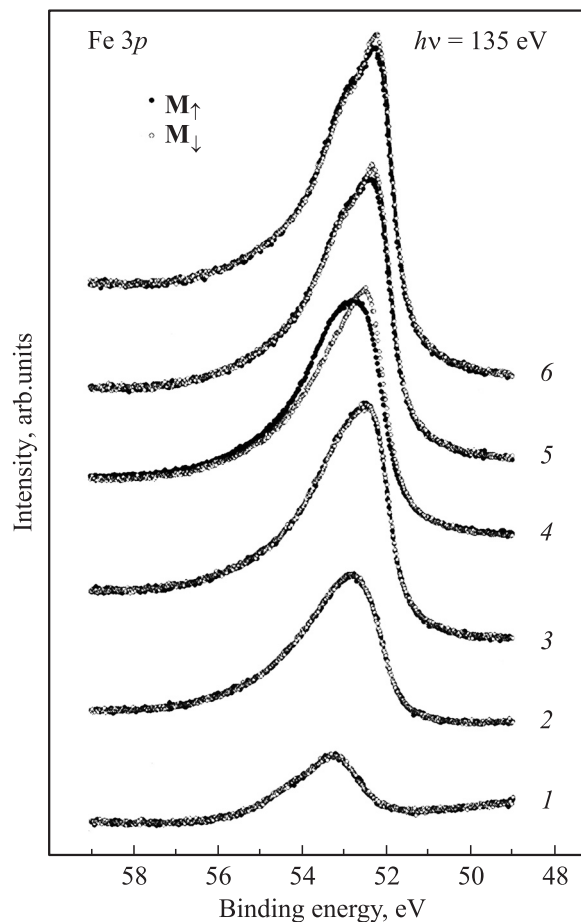


Рис. 2. Спектры фотовозбужденных $\text{Fe } 3p$ -электронов, измеренные после нанесения различных доз железа на поверхность $\text{Ag}/\text{Si}(556)\text{--}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (кривые 1–3, 5, 6) и $\text{Ag}/\text{Si}(111)\text{--}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (кривая 4) при двух ориентациях магнитного поля (\mathbf{M}_\uparrow и \mathbf{M}_\downarrow). Дозы напыления составляют 1 (1), 3 (2), 7 (3, 4), 10 (5) и 15 \AA (6).

Рассмотрим теперь магнитные свойства сформированных структур. Типичные $\text{Fe } 3p$ -спектры, полученные после нанесения различных доз железа на поверхность $\text{Ag}/\text{Si}(556)\text{--}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, показаны на рис. 2. Спектры измерялись для двух противоположных направлений намагниченности образца, ориентированных соответственно вверх (\mathbf{M}_\uparrow) и вниз (\mathbf{M}_\downarrow). Видно, что на первых стадиях процесса, соответствующих дозам напыления до 7 \AA (кривые 1–3), намагничивание образца не оказывает влияния на форму линии спектра, и точки, полученные для разных ориентаций магнитного поля, совпадают. Отсутствие эффекта МЛД свидетельствует о том, что цепочки кластеров твердого раствора Fe–Si, формирующиеся на поверхности вицинальной грани кремния, не являются ферромагнитными. В то же время пленки Fe–Si, образующиеся в сходных условиях на поверхности сингулярной грани $\text{Si}(111)$, уже демонстрируют достаточно сильный эффект МЛД. Это хорошо видно из сопоставления кривых 4 (рис. 2), которые были

получены для грани Si(111) при той же дозе напыления, что и кривые 3. Действительно, максимум спектра, соответствующего M_{\downarrow} стал более острым, чем пик, соответствующий M_{\uparrow} , и сместился относительно него в область меньших энергий связи. В случае же вицинальной поверхности сходный эффект начинает проявляться лишь при дозе напыления, равной 10 \AA Fe (кривые 5), и несколько усиливается при ее дальнейшем увеличении (кривые 6).

Для более наглядного выявления различий анализируемых спектров обычно используют разностные кривые, вычисленные по формуле $I_{\uparrow} - I_{\downarrow}$ (где I_{\uparrow} и I_{\downarrow} — интенсивности фотоэмиссии Fe 3*p*-электронов с энергией E , соответствующих M_{\uparrow} и M_{\downarrow}) [16,18,19]. Однако, предварительно из измеренных Fe 3*p*-спектров исключают паразитный фон неупруго рассеянных электронов, которые нечувствительны к изменению остаточной намагниченности образца и лишь маскируют эффект МЛД. Все разностные спектры, соответствующие дозам напыления более 8 \AA Fe, обнаружили четкие минимумы при энергии 52.2 eV (при которой I_{\downarrow} наиболее значительно превышает I_{\uparrow}), а также максимумы при энергии, равной примерно 53.4 eV . Эти особенности соответствуют подуровням $m_j = \pm 3/2$ мультиплета Fe 3*p* [18,19], на которые он расщепляется обменным взаимодействием. Величина расщепления W , составляющая $\sim 1.1 \text{ eV}$, отражает силу зависящего от спина взаимодействия валентных и остовных электронов и является мерой среднего магнитного момента атомов железа в анализируемом приповерхностном слое образца [19].

Асимметрия разностных спектров может быть оценена величиной S , определяемой формулой

$$S(E) = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow}). \quad (1)$$

Нормировка разностного спектра на сумму интенсивностей делает величину S безразмерной и не зависящей от содержания железа в анализируемом слое образца, толщина которого в нашем случае составляет около 10 \AA . Количественной же характеристикой эффекта МЛД в целом обычно служит амплитуда A магнитной асимметрии, определяемая следующим соотношением:

$$A = \{\text{MAX}[S(E)] - \text{MIN}[S(E)]\} \times 100\%, \quad (2)$$

где значения $\text{MAX}[S(E)]$ и $\text{MIN}[S(E)]$ соответствуют указанным выше подуровням $m_{\pm 3/2}$. Амплитуда магнитной асимметрии является непосредственной мерой магнитного упорядочения поверхности твердого тела и характеризует величину ее остаточной намагниченности [18,19].

Зависимости величины A от эффективной толщины напыленного слоя железа, построенные для трех систем, исследованных в настоящей работе, представлены на рис. 3. Прежде всего обращает на себя внимание сходство данных, полученных для систем Fe/Si(111)

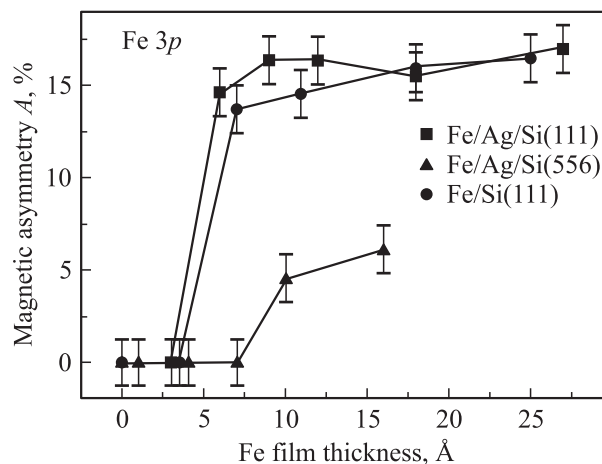


Рис. 3. Зависимости амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления железа, полученные для трех исследованных систем.

и Fe/Ag/Si(111). Обе зависимости имеют ярко выраженный пороговый характер. Ферромагнитное упорядочение пленок наблюдается после нанесения примерно 7 \AA Fe на поверхность чистого кремния и $\sim 6 \text{ \AA}$ на кремний, пассивированный серебром. Следует отметить, что приведенные значения порогов заметно превышают аналогичные величины, характерные для пленок железа на металлических подложках. Это обусловлено, с одной стороны, наличием „мертвого магнитного слоя“ в области интерфейса Fe/Si, роль которого играет метастабильный силицид FeSi со структурой типа CsCl. Однако его формирование происходит при нанесении только первых 1–2 монослоев железа, и поэтому данный фактор недостаточен для объяснения указанных различий. Определенную роль может играть и разный механизм роста пленок железа на поверхности металлов и кремния. Если в первом случае обычно происходит послойный рост пленки, то для кремния более типично образование островков. В этих условиях ферромагнитное упорядочение системы Fe/Si, по-видимому, наступает при дозах напыления, соответствующих порогу перколяции формирующихся островков [2].

Из рис. 3 также видно, что результаты, полученные для системы Fe/Ag/Si(556), существенно отличаются от данных, рассмотренных выше. Для нее наблюдается, во-первых, заметно более высокий порог ферромагнитного упорядочения ($\sim 10 \text{ \AA}$ Fe), а во-вторых, — более низкие значения амплитуды магнитной асимметрии. Если для пленок железа ее величина достигает 14–16%, то для наноструктур, формирующихся на грани Si(556), она составляет лишь 5–6%. Следует подчеркнуть, что магнитное упорядочение системы Fe/Ag/Si(556) коррелирует с появлением на поверхности образца крупных островков железа. Отсутствие же ферромагнетизма на более ранней стадии нанесения железа, когда формировалась система наноразмерных полос твердого раствора Fe–Si, может быть объяснено двояким образом. Во-первых, их

магнитной анизотропией. Ось легкого намагничивания магнитных проволок, как правило, ориентирована вдоль них [1]. В нашем же случае полосы вытянуты вдоль ступеней, а магнитное поле прикладывалось в поперечном направлении. Во-вторых, как уже отмечалось, полосы состояли их кластеров, реальный размер которых мог быть меньше приведенного выше значения 20 nm ввиду вероятного окисления кластеров во время их пребывания в атмосфере. Учитывая малый размер частиц, можно предположить, что на стадии формирования твердого раствора Fe–Si возникла суперпарамагнитная фаза, не обладающая остаточной намагниченностью при комнатной температуре.

Что же касается низких значений амплитуды магнитной асимметрии, наблюдаемых для данной системы, то они могут быть объяснены тем, что крупные островки железа, обуславливающие ее ферромагнитные свойства при дозах напыления 10–15 Å Fe, занимают сравнительно небольшую долю поверхности образца (~ 30%). Остальная же ее часть, покрытая немагнитной фазой кластеров Fe–Si вклада в эффект МЛД не дает. По мере увеличения дозы напыления островки железа укрупняются, а количество их увеличивается, и поэтому амплитуда магнитной асимметрии постепенно возрастает. Следует ожидать, что на стадии коалесценции островков Fe величина A достигает значений, полученных для сплошных пленок железа в системах Fe/Si(111) и Fe/Ag/Si(111).

4. Заключение

Таким образом, из полученных в настоящей работе результатов следует, что наличие на вицинальной поверхности кремния ступенек, а также субмонослойной пленки серебра не оказывает заметного влияния на химические реакции, протекающие в области интерфейса в процессе нанесения железа. Вместе с тем система регулярных ступенек сильно влияет на морфологию и магнитные свойства формирующих структур. Порог ферромагнитного упорядочения системы в этом случае оказывается сдвинутым к заметно большим дозам напыления, а значения амплитуды магнитной асимметрии существенно ниже по сравнению со случаем формирования пленок железа на сингулярных гранях кремния.

В заключение авторы выражают признательность В.Н. Петрову и А.Н. Титкову за исследование топографии поверхности образцов.

Список литературы

[1] D. Sandler. *J. Phys.: Cond. Mater.* **16**, R603 (2004).
 [2] C. Martinez Boubeta, C. Clavero, J.M. Garcia-Martin, G. Armelles, A. Cebollada, L.I. Balcells, J.L. Menendez, F. Poirio, A. Cornet, M.F. Toney. *Phys. Rev. B* **71**, 014407 (2005).

[3] Yu. Shiratsuchi, M. Yamaoto, S.D. Badar. *Progr. Surf. Sci.* **82**, 121 (2007).
 [4] P. Torelly, S. Benedetti, P. Luches, L. Gragnaniello, J. Fujii, S. Valeri. *Phys. Rev. B* **79**, 035 408 (2009).
 [5] R.K. Kawakami, E.J. Esecorcia-Aparicio, Z.Q. Qiu. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2570 (1996).
 [6] C. Mirales, J.L. Erskine. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 037 201 (2001).
 [7] S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Nantoh, M. Kawai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2033 (2005).
 [8] Y. Mo, K. Varga, E. Kaziras, Z.Y. Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 155 503 (2005).
 [9] S. Rohart, Y. Girard, Y. Nahas, V. Repain. G. Rodary, A. Tejada, S. Rousset. *Surf. Sci.* **602**, 28 (2008).
 [10] M. Congo des Santos, J. Geshev, J.E. Schmidt. *Phys. Rev. B* **61**, 1311 (2000).
 [11] M. Congo des Santos, J. Geshev, L.G. Pereira, M.C.M. Alves, J.E. Schmidt. *Phys. Rev. B* **70**, 104 420 (2004).
 [12] A. Wawro, S. Suto, R. Czajka, A. Kasuya. *Nanotechnology* **19**, 205 706 (2008).
 [13] K. Kataoka, K. Hattori, Y. Miyatake, H. Daimon. *Phys. Rev. B* **74**, 155 406 (2006).
 [14] A.S. Gouralnik, N.G. Galkin, D.L. Goroshko, V.A. Ivanov. Тр. Междунар. симп. „Физика низкоразмерных систем и поверхностей“. Ростов н/Д (2008), с. 94. Proceedings of the International Simposium „Low Dimensional Systems (LDS-2008)“. Rostov-on-Don, 2008, p. 94.
 [15] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, A.S. Voronchihin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Surf. Sci.* **601**, 5069 (2007).
 [16] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, S.L. Molodtsov. *J. Appl. Phys.* **104**, 104 916 (2008).
 [17] Ch. Roth, F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, E. Kisker. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3479 (1993).
 [18] F. Sirotti, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **49**, 15 682 (1994).
 [19] N. Janke-Gilman, M. Hochstasser, R.F. Willis. *Phys. Rev. B* **70**, 184 439 (2004).
 [20] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. *ЖТФ* **74**, 1 (2004).
 [21] J. Bansmann, V. Senz, L. Lu, A. Bettac, K.H. Meiwes-Broer. *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **106**, 221 (2000).
 [22] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, Д.В. Вялых, Ю.С. Дедков, С.Л. Молодцов. *ФТТ* **50**, 533 (2008).
 [23] G. Le Lay, V.Yu. Aristov, L. Seehofer, T. Buslaps, R.L. Johnson, M. Gothelid, M. Hammar, U.O. Karlsson, S.A. Flodstrom, R. Fiedenhans'l, M. Nielsen, E. Findeisen, R.I.G. Uhrberg. *Surf. Sci.* **307–309**, 280 (1994).
 [24] М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин. *ФТТ* **50**, 1518 (2008).