

*А. Ю. Гойхман, Г. С. Куприянова,  
Е. Е. Прохоренко, А. О. Черненков*

## МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР С Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

*Исследованы магнитно-резонансные свойства тонкопленочных слоев Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с подслоем Fe, выращенные на MgO и на Si/SiO<sub>2</sub>. Обнаружено, что магнитные свойства зависят от порядка чередования слоев. В структурах Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наблюдалось усиление магнитных свойств, что открывает перспективы использования таких структур для создания магнитных туннельных переходов.*

*Magnetic – resonance properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films with sublayer Fe on MgO and on Si/SiO<sub>2</sub> substrates have been investigated. The magnetic properties strengthening was established. This fact gives hope of success using of such structure as magnetic tunneling junction.*

**Ключевые слова:** ферромагнитный резонанс, магнитный туннельный переход, гистерезис.

**Key words:** ferromagnetic resonance, magnetic tunneling junction, hysteresis.

### Введение

Оксид железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> очень привлекательный материал с точки зрения приложений спинтроники. Этот ферримагнитный оксид согласно расчетам зонной структуры является полуметаллом [1; 2; 3], потенциально обладает высокими значениями спиновой поляризации [4], которая определяет величину магнитосопротивления – основную характеристику магнитных туннельных переходов [5] и имеет высокую температуру Кюри (T=858°K) [6]. Согласно теоретическим рассматриваниям магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> относится к такому классу материалов, как полуметаллы, что позволяет ожидать высокую степень поляризации и при комнатной температуре. При использовании тонкопленочных слоев магнетита в структуре таких устройств спинтроники, как высокочувствительные магнитные сенсоры, энергонезависимая магниторезистивная память [7; 8], необходимо добиться заданных высоких значений магнитных и транспортных свойств данного материала, расчет которых производился в основном на примере объемного образца. Однако многочисленные исследования показали, что магнитные свойства [9], удельное сопротивление [10; 11], магнитное сопротивление [10; 12] тонкопленочных слоев Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сильно отличаются от свойств объемных образцов. Кроме того, эпитаксиальные тонкие пленки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проявляют ряд аномальных свойств: локальный магнитный момент вне плоскости в нулевом поле, значительно большие поля насыщения, чем в объемном монокристалле, суперпарамагнитное поведение [9; 13; 14].

Более того, проведенные нами исследования магнитных свойств и измерения гистерезисной кривой подтвердили аномальные свойства тонкопленочного поликристаллического Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на подложке Si/SiO<sub>2</sub>: намагниченность не насыщалась вплоть до полей в 3Т. Анализ магнитных свойств оксидов железа показывает, что они являются перспективным классом материалов для использования их в качестве основы для ферромагнитных электродов в магнитных туннельных переходах. Для улучшения магнитных и транспортных свойств Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> было предложено использовать при формировании пленок магнетита различные магнитные буферные слои, например Fe и Cr. В работе [15] описаны результаты формирования и исследования таких структур. Было обнаружено сильное изменение магнитных свойств эпитаксиальных тонких пленок (~10 nm) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001), выращенных на тонких буферных слоях Fe(001) и Cr(001) (~2 nm) на подложке MgO(001), по сравнению с простыми структурами MgO(001)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001). Как результат для структур с буферным слоем были получены более высокие значения намагниченности насыщения (в несколько раз превосходящие значения намагниченностей отдельных слоев). Однако данные модельные результаты были получены на эпитаксиальных структурах, сформированных на монокристаллических подложках MgO, что сильно осложняет использование данного эффекта в технологическом процессе создания магнитных туннельных переходов. Таким образом, весьма актуальна задача достижения эффекта улучшения магнитных свойств

тонкопленочных слоев магнетита в поликристаллических структурах, синтезированных на нейтральных подложках, например кремния. С этой целью был синтезирован ряд образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с подслоем Fe на пластинах окисленного кремния  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  и исследованы их магнитные свойства методами ферромагнитного резонанса (ФМР) и вибро-магнитометрии. Кроме того, для сравнения с литературными данными были получены и исследованы эпитаксиальные структуры  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ , синтезированные на монокристаллических подложках MgO.

### Методика эксперимента

Тонкопленочные поликристаллические образцы структур  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  изготавливались методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме ( $P=10^{-6}$  Па) в одном вакуумном цикле с последующим вакуумным отжигом до температур  $T=500^\circ\text{C}$ . В качестве подложки использовались пластины предварительно окисленного кремния  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  с толщиной окисла  $\sim 270$  нм. Была сформирована серия образцов, отличающихся расположением слоев  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  с толщиной слоев 12 и 45 нм для Fe и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Методом ИЛО также были сформированы эпитаксиальные структуры  $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (при исследовании методом резерфордовского обратного рассеяния параметр каналирования ионов составил  $\chi=8,9\%$  [16]). Методика роста нижнего подслоя Fe на подложке  $\text{MgO}(100)$  отличалась от роста однослойной структуры  $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  только более низкой температурой подложки ( $T_p\sim 250^\circ\text{C}$ ) и последующим вакуумным отжигом при  $T_o\sim 450^\circ\text{C}$  в течение  $t=10$  мин. Толщины слоев измерялись методом обратного резерфордовского рассеяния.

Магнитные свойства сформированных структур исследовались методом ферромагнитного резонанса с использованием модернизированного спектрометра Radiopan в X-зоне с частотой 9,4 ГГц и частотой модуляции 100 кГц. Исследование магнитной анизотропии проводилось с помощью гониометра, позволяющего контролировать поворот образца относительно внешнего постоянного магнитного поля с точностью до  $1^\circ$ . Конструкция гониометра допускает исследование образца в двух геометриях. В геометрии «плоскость» вращения образца осуществляется таким образом, что внешнее магнитное поле все время остается в плоскости образца. В геометрии «вне плоскости» плоскость пластины поворачивается относительно внешнего магнитного поля, при этом угол  $\theta$  отсчитывается от нормали к плоскости пленки. Исследование петли гистерезиса и намагниченности проводилось при помощи вибромагнетометра Lakeshore в диапазоне магнитных полей  $H=\pm 16$  кЭ, в параллельной ориентации.

### Результаты и обсуждение

Исследование структуры  $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  магнитно-резонансным методом показало, что сигнал поглощения лежит в области полей  $B_{\text{рез}}=280$  мТ, характерных для парамагнитной фазы, и состоит из широкой линии ( $\Delta B=96$  мТ) (табл.), которая обнаруживает анизотропные свойства, не свойственные парамагнитному состоянию.

#### Экспериментальные параметры исследованных образцов

№ п/п	Структуры, синтезированные на $\text{Si}/\text{SiO}_2$	$H_c$ (Э)	$M_s$ ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ )	Ширина линии, $\Delta B$ (мТ)	$B$ (мТ) (резонансное поле)
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4(45)/\text{Fe}(12)$	1000	70	18	336
2	$\text{Fe}(12)/\text{Fe}_3\text{O}_4(45)$	210	280	63	86
3	$\text{Fe}(10)/\text{Fe}_3\text{O}_4(20)$ ( $T=20^\circ\text{C}$ )	10	490	4,1	
4	$\text{Fe}(10)/\text{Fe}_3\text{O}_4(20)$ ( $T=200^\circ\text{C}$ )	10	620	7,5	
5	$\text{Fe}(10)/\text{Fe}_3\text{O}_4(20)$ ( $T=350^\circ\text{C}$ )	95	670	19,5	
6	$\text{Fe}(10)/\text{Fe}_3\text{O}_4(20)$ ( $T=500^\circ\text{C}$ )	110	760	34	
	Структуры, синтезированные на MgO				
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	115	230	96	280
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4(100)/\text{Fe}(40)$	—	—	I 17 II 12	56 125
3	$\text{Fe}(4)/\text{Fe}_3\text{O}_4(10)$	800	910	28	82

В скобках указаны толщины слоев в нм. Значения резонансных частот и ширины линии приведены при значении  $\theta = 90^\circ$ , т.е. когда внешнее магнитное поле  $B$  лежит в плоскости пленки.

Более детальное изучение состояния железа было проведено методом мессбауровской спектроскопии. Спектр, зарегистрированный для структуры  $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , состоит из двух близко расположенных секстетов с изомерными сдвигами  $\delta_A = 0,31$  мм/с и  $\delta_B = 0,64$  мм/с и сверхтонким магнитным расщеплением  $V_{\text{hf}(A)} = 49,35$  Т и  $V_{\text{hf}(B)} = 46,2$  Т соответственно, и дублета с изомерным сдвигом  $\delta = 0,98$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $E_Q = 0,71$  мм/с. Это свидетельствует о двух неэквивалентных положениях атомов Fe в магнетите (тетраэдрическом А и октаэдрическом В). Секстет с изомерным сдвигом  $\delta_A = 0,31$  мм/с типичен для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении из анионов кислорода [17]. Значения параметров второго секстета соответствуют некоторым промежуточным значениям для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , что объясняется быстрыми перескоками электронов между ионами железа с разной валентностью [18]. Соотношение интенсивностей пиков для каждого из секстетов приблизительно равно отношению 3/2/1, что отвечает отсутствию намагниченности в плоскости пленки магнетита. Однако данные, полученные методом вибрационной магнитометрии, указывают на наличие у образца остаточной намагниченности, которая слабо насыщается, что совпадает с результатами, полученными ФМР.

С целью получения более магнито жесткого функционального ферромагнитного материала  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  дополнительно был введен эпитаксиальный сверхтонкий (~4 нм) подслой Fe, так как железо обладает большими значениями коэрцитивной силы ( $H_c \sim 800$  Э ( $6,37 \times 10^4$  А/м)) и высокими значениями остаточной намагниченности  $M \sim 600$  э.м.е./см<sup>3</sup>). Магнитно-резонансные исследования показали, что введение дополнительного слоя Fe приводит к существенному изменению магнитных свойств структур с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В  $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  наблюдается два сильных хорошо разрешимых ФМ сигнала, отвечающих двум различным состояниям Fe (см. табл.). Причем для обоих сигналов обнаружена как кристаллическая, так и магнитная анизотропия. В то время как в структуре с инверсным расположением слоев  $\text{MgO}/\text{Fe}$  (4 нм)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (10 нм) наблюдается единственный сигнал, что свидетельствует о формировании некоторого нового магнитного состояния. Данные по вибромагнетометрии указывают на изменение формы гистерезисной кривой и уменьшение полей, при которых наступает насыщение. Намагниченность насыщения в этом случае составила  $M_s \sim 910$  э.м.е./см<sup>3</sup>, а коэрцитивная сила  $H_c \sim 800$  Э ( $6,37 \times 10^4$  А/м). Таким образом, добавление эпитаксиального буферного подслоя Fe толщиной ~4 нм при формировании  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  приводит к увеличению значений намагниченности и коэрцитивной силы слоя  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Сходные закономерности наблюдаются и для структур, синтезированных на поликристаллических подложках предокисленного кремния Si/SiO<sub>2</sub>. Для образца со структурой  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  наблюдались два сигнала: узкий интенсивный сигнал в области  $B_{\text{рез}} = 336$  мТ, с шириной линии  $\Delta B = 18$  мТ, не зависящей от расположения образца, и широкий слабый, интенсивность которого на порядок ниже, а резонансное поле и ширина линии которого зависят от угла  $\theta$ . Такое поведение сигнала указывает на существование двух магнитных фаз: преобладающей парамагнитной и слабой ферромагнитной. На рисунке 1, а приведены угловые зависимости резонансных полей  $B$ , отвечающие этим двум состояниям Fe и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (геометрия «вне плоскости»). Данные ФМР согласуются с измерениями петли гистерезиса, приведенными на вставках к рисунку 1. Для образца с обратным порядком расположения слоев  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  наблюдаются два близко расположенных сигнала, положение и ширина линии которых зависят от ориентации образца (рис. 1, б).

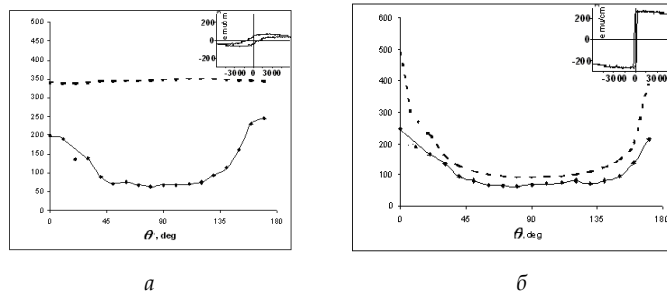


Рис. 1. Зависимость резонансного магнитного поля  $B$  (мТ) ФМР от угла  $\theta$  между направлением силовых линий постоянного магнитного поля и плоскостью пленки:  
 $a$  – образец со структурой  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ ;  $b$  – образец со структурой  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Изменение магнитного состояния образца с подслоем железа подтверждается измерениями петли гистерезиса. В данном образце с «толстым» слоем  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (45 нм) получены значения намагниченности  $M_s \sim 280 \text{ emu/cm}^3$  при коэрцитивной силе  $H_c \sim 210 \text{ Э}$  (см. табл.).

Однако проведенные нами исследования качества поверхности образцов  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отожженных в вакууме до температуры отжига в  $T=500^\circ\text{C}$ , показали резкое увеличение шероховатости до неудовлетворительных значений ( $\sim 3 \text{ нм}$ ), сравнимых с толщиной изолирующего слоя. В связи с этим была проведена серия экспериментов по выявлению оптимального диапазона температур, при котором происходит формирование ферромагнитной фазы в двухслойной структуре  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  с требуемыми параметрами и формой гистерезисной кривой. Образец структуры  $\text{Fe}(10 \text{ нм})/\text{Fe}_3\text{O}_4(20 \text{ нм})$  на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  был изготовлен при комнатной температуре методом ИЛО, затем разделен на четыре части, три из которых были отожжены в вакууме при температурах в  $200, 350$  и  $500^\circ\text{C}$ . Во всех этих образцах  $\text{Fe}(10 \text{ нм})/\text{Fe}_3\text{O}_4(20 \text{ нм})$  (см. табл.) наблюдалась единственная линия, положение и ширина которой также зависят от ориентации плоскости пленки относительно силовых линий магнитного поля. Причем для не отожженного образца, ориентированного вдоль силовых линий магнитного поля, наблюдалась очень узкая линия  $\Delta\mu_0 H = 4,1 \text{ мТ}$ , сравнимая по величине с шириной линии чистого железа  $\Delta\mu_0 H = 1,8 \text{ мТ}$ . С ростом температуры отжига ширина линии и интенсивность возрастают, что свидетельствует, с одной стороны, о росте намагниченности, а с другой – об увеличении неоднородности сформированного магнитного поля, вызванной ростом шероховатости и увеличением числа дефектов (рис. 2).

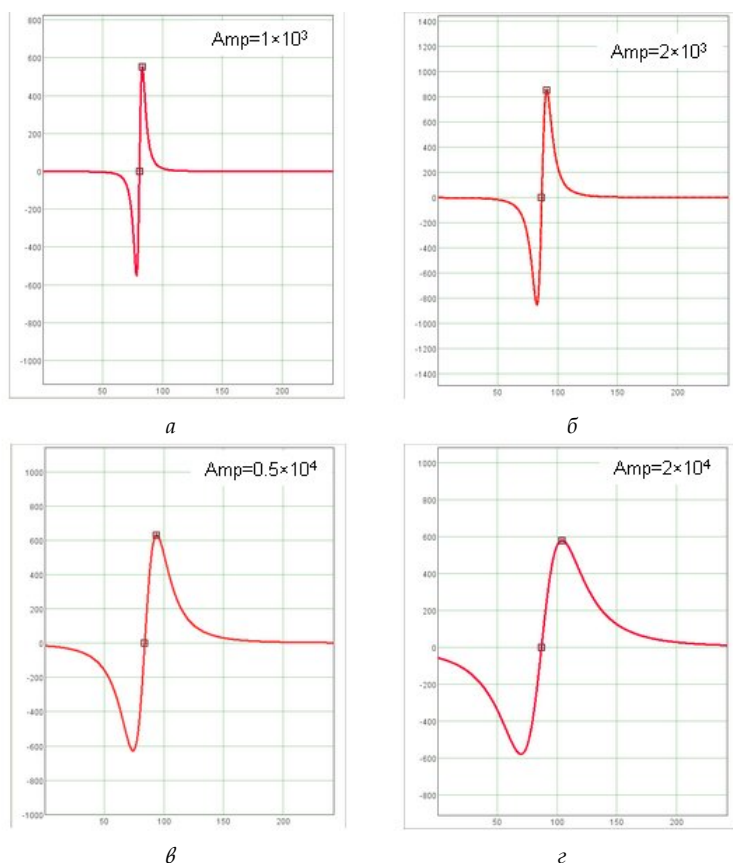


Рис. 2. Сигналы ФМР образцов  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отожженных при:  
 $a$  – комнатной температуре;  $б$  –  $T=200^\circ\text{C}$ ;  $в$  –  $T=350^\circ\text{C}$ ;  $г$  –  $T=500^\circ\text{C}$

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что введение дополнительного слоя Fe на подложку Si/SiO<sub>2</sub> приводит к существенному изменению магнитных свойств Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В данной работе было установлено, что введение подслоя Fe приводит к тому, что насыщение намагниченности наступает при более низких полях (см. табл.). При этом абсолютное значение намагниченности в Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значительно выше (при температуре отжига в 500 °С, M<sub>s</sub> = 760 emu/cm<sup>3</sup>), чем в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M<sub>s</sub> = 480 emu/cm<sup>3</sup> для объемного образца) и сравнимо со значениями, полученными в эпитаксиальных пленках Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на MgO. В работе указывается, что наибольшая намагниченность насыщения M<sub>s</sub> = 970 emu/cm<sup>3</sup> при толщине слоя Fe в 8 нм достигается в поле 10 кЭа. В данной работе достигнуты значения намагниченности насыщения M<sub>s</sub> = 910 emu/cm<sup>3</sup> при более толстом слое Fe в 10 нм. Кроме того, как показали дополнительные исследования, абсолютное значение намагниченности насыщения в образцах Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> зависит от режима отжига. При этом форма петли гистерезиса становится более прямоугольной по сравнению с формой исходной петли гистерезиса тонкой пленки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Таким образом, введение дополнительного буферного слоя Fe на подложку Si/SiO<sub>2</sub> позволяет использовать Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в качестве магнитоэлектрического слоя магнитных туннельных переходов.

*Авторы выражают благодарность аспирантке кафедры магнетизма физического факультета МГУ В. В. Самсоновой за проведенные исследования магнитных свойств.*

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК 02.740.11.0550.

#### Список литературы

1. Ze Zhang and Sashi Satpathy // Phys. Rev. B., 44, 13319 (1991).
2. Yanase A., Siratori K. // J. Phys. Jpn. 53, 312 (1984).
3. Dedkov Y., Rudiger U., Gutherodt G. // Phys. Rev. B. 65, 914428 (2002).
4. Ze Zhang and Sashi Satpathy // Phys. Rev. B., 44, 13319 (1991).
5. Julliere M. // Phys. Lett. 54A, 225 (1975).
6. Parkin S., Jiang X., Kaiser C. A. et al. // Proc. IEEE 91, 661 \_2003.
7. Daughton J. // Thin Solid Films 216, 162 (1992).
8. Daughton J. // J. Appl. Phys 81, 3758 (1997).
9. Margulies D., Parker F., Spada F. et al. // Phys. Rev. B 53, 9175 (1996).
10. Ziese M., Blythe H. // J. Phys.: Condens. Matter 12, 13 (2000).
11. Eerenstein W., Palstra T. et al. // Phys. Rev. B 66, 201101 (2002).
12. Coey J., Berkowitz A., Balcells L. et al. // Appl. Phys. Lett. 72, 734 (1998).
13. Margulies D., Parker F., Rudee M., Spada F. et al. // Phys. Rev. Letter 79, 5162 (1997).
14. Hibma T., Voogt F. C., Niesen L., van den Heijden P. A. A., de Jonge W. J. M. et al. // J. Appl. Phys. 85, 5291 (1999).
15. Eerenstein W., Palstra T., Hibma T., Celotto S. // Phys. Rev. B 68, 014428 (2003).
16. Chu W. K., Mayer W., Nicolet M. A. Backscattering Spectrometry: New York, Academic Press, P. 384 (1978).
17. L. Haggstrom et al. // Hyp. Int. 5, 201 (1978).
18. Mantovan R., Fanciulli M., Zenkevich A., Goikhman A., Nevolin N. (unpublished).

#### Об авторах

А. Ю. Гойхман — зав. лаб. ионно-плазменных технологий, асп., РГУ им. И. Канта, МИФИ.  
Г. С. Куприянова — д-р физ.-мат. наук, проф., РГУ им. И. Канта.  
Е. Е. Прохоренко — асп., РГУ им. И. Канта.  
А. О. Черненко — асп., РГУ им. И. Канта.

#### Authors

A. Goihman — PhD student, IKSUR, Moscow Engineering Physics Institute.  
G. Kupriyanova — Prof., IKSUR.  
E. Prohorenko — PhD student, IKSUR.  
A. Chernenkov — PhD student, IKSUR.