

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**ДУЛОВ** Евгений Николаевич

УДК 536.28:538.21+539.1.08

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНOK,  
ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ  
ЖЕЛЕЗА В КРЕМНИЙ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния



**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань 2005

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела Казанского Государственного Университета.

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук,  
доцент **Н.Г. Ивойлов;**

**Научный консультант:** доктор физико-математических наук,  
профессор **В.Ю. Петухов;**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Е.П. Елсуков;**  
кандидат физико-математических наук,  
доцент **А.И. Скворцов;**

**Ведущая организация:** Казанский Государственный  
Энергетический Университет

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_ 2005 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании Диссертационного совета Д212.081.15 при Казанском Государственном Университете по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская 18, физический корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского Государственного Университета.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2005 г.

**Ученый секретарь Диссертационного совета Д212.081.15,  
Казанский Государственный Университет**

доктор физико-математических наук,  
профессор каф. радиоспектроскопии



**М.В.Еремин**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Интерес к тонким пленкам железо-кремний объясняется рядом причин. Первая и доминирующая по числу публикаций за последние 10 лет причина – свойства фазы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, прямозонного полупроводника с шириной запрещенной зоны 0.85 эВ [1]. Устойчивость  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> в широком диапазоне температур и технологичность кремния делает перспективным разработку инфракрасных излучателей на основе кремния, способных заменить существующие излучатели на основе фосфида индия. Практическая реализация этих перспектив требует развития технологии получения качественных тонких пленок  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> на монокристалле кремния.

Вторая – в тонкой (<1мкм) пленке, полученной на монокристаллическом кремнии различными методами, реализуются фазы, не существующие при нормальных условиях в виде отдельного массивного кристалла, например,  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Свойства тонких пленок, содержащих метастабильные фазы, в настоящее время мало изучены, и здесь можно ожидать появления новых результатов.

Третья – магнитные свойства пленок. На основе магнитных фаз Fe-Si, например, Fe<sub>3</sub>Si, возможно создание нового класса устройств магнитной памяти. Одно из принципиальных решений, позволяющих на порядки увеличить плотность магнитной записи, состоит в использовании в качестве носителя информации обменно-несвязанных магнитных наночастиц вместо границ между доменами. Самоформирование наночастиц при ИЛС и МЛЭ делает возможным применение ТМП, полученных этими методами, в таких устройствах «нанопамяти» и требует изучения механизмов роста наночастиц и исследования их магнитных свойств.

Ферромагнитная фаза Fe<sub>3</sub>Si обладает металлическим типом проводимости. На границе между n-Si и пленкой Fe<sub>3</sub>Si образуется барьер Шоттки, обладающий поляризующими свойствами для электронов проводимости, т.е. такой переход Шоттки может найти применение в зарождающейся области микроэлектроники – спинтронике. Кроме того, такой переход может быть использован для создания магнитных датчиков.

Ферромагнитные ТМП, полученные МЛЭ и ИЛС на монокристаллической

кремниевой подложке (111) проявляют неожиданную магнитную симметрию – одноосную анизотропию [2]. Выяснение природы этой анизотропии важно с точки зрения физики магнитных явлений.

Четвертая причина – при толщинах пленок в десятки и сотни нанометров для кристаллов проявляются эффекты размера, что пересекается с исследованиями по наноматериалам и нанотехнологиям.

Исследования по тонким пленкам железо-кремний при высоком атомном проценте кремния весьма обширны. Только мессбауэровские исследования представлены в обзоре [3]. В этом направлении исследований остаются нерешенные задачи, например, интерпретация мессбауэровских спектров эпитаксиальной фазы  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Высокое содержание кремния, применение термической и радиационной постобработки пленок, высокая энергия имплантируемых ионов в методе ИИ – все это имеет конечной целью получение  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. При этом в меньшей мере оказываются изученными тонкие пленки железо-кремний включающие макроскопически ферромагнитные фазы – фазы с высоким содержанием железа (например, Fe<sub>3</sub>Si). Термообработка и мезотаксиальный режим роста пленок, в случае ИЛС, приводят к распаду зародышей фазы Fe<sub>3</sub>Si и до доз  $7 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> ферромагнитных свойств у мезотаксиальных пленок Fe-Si не наблюдается. Тогда как имплантация при комнатной температуре, хотя и сопровождается образованием большого количества дефектов, приводит к появлению магнитных свойств уже с дозы  $2 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

ТМП Fe-Si, полученные методом ИЛС, отличаются от ТМП, полученных методом МЛЭ тем, что для них ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдается начиная со среднего атомного процента Fe около 15%, что ставит задачу выяснения его природы. Ферромагнетизм может быть объяснен существованием отдельных кластеров (преципитатов) с высоким локальным содержанием железа, а также свойствами дефектов (VV'-центров), соответствующие неспаренные электроны которых могут играть роль центров обменного взаимодействия [4], аналогично атомам железа. Отдельная задача – выяснение природы магнитной анизотропии.

Высокая концентрация дефектов, значительно превышающая дозу аморфизации, которая сопровождает получение ТМП Fe-Si методом ИЛС, может сыграть важную роль в формировании свойств таких пленок. Группой ученых университета Surrey (Англия) был создан кремниевый светодиод ИК диапазона без участия фазы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Излучающий p-n переход был изготовлен имплантацией ионов бора в n-Si. Основная идея этой работы состоит в том, что дефекты кристаллической решетки кремния локально изменяют его зонную структуру и делают его прямозонным. Хотя ясного понимания механизмов этого превращения нет, авторам удалось подбором режима термообработки, исключая полного отжига дефектов, добиться КПД светодиода на уровне 0.1%. Термообработка в данном случае использовалась для диффузии и слияния дефектов с целью образования полостей достаточно больших размеров. Такой подход показывает высокую значимость исследований структур с большой концентрацией дефектов. В этом отношении методы ИЛС и ионной обработки, с помощью которых можно управлять образованием дефектов, играют ключевую роль. Аморфные полупроводники на основе Fe-Si также представляют большой практический интерес.

**Цель работы.** Исследование структурных и магнитных свойств тонких пленок, полученных высокодозной имплантацией ионов железа в монокристалл кремния, находящийся при комнатной температуре. При выполнении работы решались следующие **задачи**:

- Развитие методики селективных по глубине мессбауэровских исследований на электронах конверсии с использованием пропорционального детектора.
- Разработка и реализация методов анализа экспериментальных данных, получаемых в автодинном методе измерения магнитной восприимчивости тонких пленок.
- Проведение селективных по глубине мессбауэровских исследований тонких магнитных пленок, полученных высокодозной имплантацией ионов железа в кремний. Анализ влияния режимов синтеза пленок на их структуру и фазовый состав.

- Измерения магнитной восприимчивости тонких пленок железо-кремний автодинным методом. Определение численных характеристик и вида одноосной анизотропии.

### **Методы исследования.**

В диссертации использовались метод мессбауэровской спектроскопии, методика обработки мессбауэровских спектров функциями Войта [5], метод измерения магнитной восприимчивости на переменном токе [6], методы математической обработки результатов мессбауэровского эксперимента, а также элементы теории микромагнетизма.

### **Научная новизна работы.**

1. Впервые проведены селективные по глубине мессбауэровские исследования тонких магнитных пленок железо-кремний, полученных имплантацией ионов железа в кремний, находящийся при комнатной температуре.

2. Для селективных по глубине мессбауэровских исследований на электронах конверсии впервые предложена и реализована методика эксперимента, позволяющая одновременно получать мессбауэровские спектры для большого (~100) числа дискретных амплитуд импульсов с детектора.

3. С помощью измерений магнитной восприимчивости определен вид петли гистерезиса и параметры магнитной анизотропии пленок.

4. Для анализа экспериментальных зависимостей магнитной восприимчивости, полученных в автодинном методе с плоской катушкой индуктивности, использовано моделирование магнитных свойств пленок железо-кремний методами теории микромагнетизма.

### **Практическая значимость работы.**

Установлены закономерности формирования фазового состава тонких ферромагнитных пленок, получаемых имплантацией ионов железа в кремний при комнатной температуре подложки. Определены параметры одноосной магнитной

анизотропии. Полученные результаты показывают, что железо-силицидные пленки могут быть использованы при создании магнитоуправляемых переходов Шоттки. Разработанная экспериментальная методика регистрации мессбауэровских спектров имеет преимущества перед традиционными методиками и может быть использована в других задачах мессбауэровской спектроскопии. Созданные методы анализа зависимостей магнитной восприимчивости позволяют проводить количественную обработку результатов, получаемых в автодинном методе измерения магнитной восприимчивости.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Математическая обработка мессбауэровских спектров функциями Войта и идентификация железо-силицидных фаз;
2. Методика регистрации мессбауэровских спектров с возможностью получения множества спектров для различных дискретных амплитуд импульсов с детектора и применение этой методики в селективных по глубине мессбауэровских исследованиях;
3. Методика измерения магнитной восприимчивости пленок и анализа полученных зависимостей восприимчивости;
4. Результаты анализа зависимостей магнитной восприимчивости пленок Fe-Si;

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

- Всероссийская конференция «Применение ядерно-физических методов в магнетизме и материаловедении», Ижевск, 1998;
- Международная конференция «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма оптика» Казань, 2000;
- IV научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов РТ, Казань, 2001;
- Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения», Санкт-Петербург, 2002;
- IX международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее

применения», Екатеринбург, 2004;

- International conference «Modern Development of Magnetic Resonance», Kazan, 2004;

- VII Всероссийский семинар «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Нижний Новгород, 2004;

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 2 статьи, 8 тезисов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (104 наименования). Работа изложена на 91 страницах машинописного текста и содержит 22 рисунка и 6 таблиц. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю Ивойлову Николаю Григорьевичу за поставленную задачу и постоянное внимание к работе, а также научному консультанту Петухову Владимиру Юрьевичу за предоставленные образцы и критическое обсуждение полученных результатов.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** отмечается актуальность темы, определены основные задачи и цель диссертационной работы.

**Первая глава** имеет обзорный характер и посвящена исследованиям тонких пленок железо-кремний. Особое внимание уделяется достижениям в области мессбауэровских исследований системы железо-кремний, в частности проблеме идентификации фаз. Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с ферромагнитными свойствами тонких пленок железо-кремний.

По итогам литературного обзора были сделаны следующие выводы:

- Имплантация ионов железа в кремний, с максимумом концентрации профилю имплантированных ионов Fe 30-40 ат. %, в режиме мезотаксиального роста силицидных фаз ( $T_{Si} \sim 350^\circ C$ ), приводит к формированию фазовой композиции  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. В некоторых случаях, наблюдаются также фазы  $\epsilon$ -FeSi, FeSi (CsCl). Характерным является присутствие значительной (десятки процентов) доли



термодинамически неравновесной фазы  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>.

- Фаза  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> образуется в виде изолированных кластеров, тогда как фаза  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> существует в виде сети связанных областей (penetration network).
- Фазовый состав имплантированного слоя может быть изменен температурной обработкой. Причем, в зависимости от режима отжига, может быть получена как пленка, содержащая только фазу  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, так и пленка, практически целиком состоящая из фазы  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>.
- Железо-силицидные пленки, эпитаксиально выращенные на монокристаллической кремниевой подложке и имеющие состав Fe<sub>3</sub>Si (DO<sub>3</sub>), обнаруживают одноосную анизотропию с сильной зависимостью коэрцитивного поля от условий их получения. Магнитная анизотропия, в некоторых случаях, имеет стрикционную природу.
- Суперструктура в расположении атомов ферромагнитной аморфной фазы приводит к формированию одноосной магнитной анизотропии. Величина дальнего действия обменного магнитного упорядочения составляет  $\sim 8$  Å, т.е.  $\sim 3$  периода кремниевой решетки.

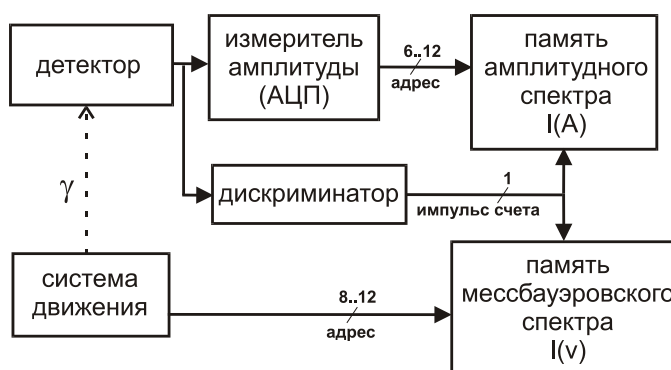
**Вторая глава** посвящена технике и методике эксперимента. Описана оригинальная экспериментальная методика регистрации мессбауэровских спектров, рассмотрены некоторые вопросы, связанные с селективными по глубине мессбауэровскими исследованиями с использованием пропорционального детектора. Описана методика оценки ошибок, основанная на Байесовом подходе. Показаны преимущества метода функций Войта, предложенного Ранкуртом в сравнениями с методами регуляризации и гармонического анализа функций распределения сверхтонких параметров. Установлена связь измеряемого в автодинном методе частотного сдвига с магнитной восприимчивостью пленки. В конце главы приводятся сведения о режимах синтеза использованных в работе образцов.

Для селективных по глубине мессбауэровских исследований необходимо иметь возможность регистрировать различные группы энергий электронов. Это можно сделать, используя обычный мессбауэровский спектрометр, поочередно

снимая спектры для каждой из групп. Такой метод имеет очевидные недостатки – значительные временные затраты, которые возрастают пропорционально увеличению числа диапазонов энергии. Поэтому обычно применяются многоканальные спектрометры – несколько независимых спектрометров, имеющих общую систему движения и узел детектирования. Каждый спектрометр настраивается на свой диапазон энергий. Такой метод позволяет снимать одновременно несколько спектров (обычно не больше четырех) и требует значительного усложнения спектрометрического тракта.

Коллективом, в который входит автор диссертации, были предложены изменения в схеме регистрации. В обычном спектрометре в качестве выходных данных получается зависимость величины резонансного эффекта от доплеровской скорости источника, при этом регистрируются все электроны конверсии, попавшие в некоторый диапазон энергий. Предварительно, для настройки на нужный диапазон энергий, снимается амплитудный спектр электронов конверсии ( $\gamma$  или рентгеновских квантов). Т.е. в стандартную схему спектрометра входит аналогово-цифровой преобразователь, позволяющий измерять энергии частиц.

#### Стандартный спектрометр



#### Усовершенствованный спектрометр

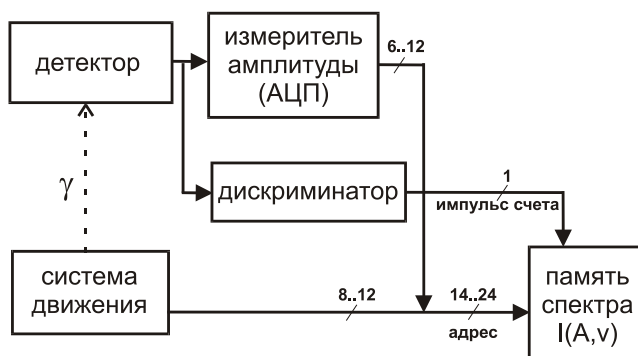


Рис.1. Упрощенная структурная схема спектрометра и предложенные изменения.

Было предложено различать регистрируемые частицы не только по доплеровской скорости источника, но также по их энергии. Соответствующие изменения в структурной схеме спектрометра показаны на рис.1. Спектрометр, реализующий описанную методику, названную многоуровневой мессбауэровской спектроскопией (ММС), был успешно реализован и апробирован на исследованиях процесса коррозии железа при температуре 500°C. Показано, что коррозия происходит преимущественно по границам зерен. Возможности спектрометра позволяют одновременно получать мессбауэровские спектры для 128 дискретных значений амплитуд импульсов с детектора. Такое разрешение по амплитуде на порядок перекрывает потребности селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов с использованием  $Fe^{57}$ .

С помощью предложенной методики в спектроскопии поглощения и рассеяния стало возможным исключение трудоемкой процедуры настройки на спектральную линию резонансного излучения. Значительно более точную настройку в ММС можно делать уже после набора спектра и необходимо лишь попадание нужной спектральной линии в диапазон регистрируемых амплитуд спектрометра. Другие преимущества – работа в многоканальном режиме и возможность улучшения точности спектральных данных. Возможность улучшения точности основана на применении статистического метода взвешенного среднего к сложению множества мессбауэровских спектров. Применяя метод взвешенного среднего можно добиться сокращения времени эксперимента на 8-25%.

Магнитные свойства пленок Fe-Si исследовались автодинным методом измерения магнитной восприимчивости с плоской катушкой индуктивности в форме спирали Архимеда. В автодинном методе измерялась резонансная частота колебательного контура, сердечником катушки которого являлся исследуемый образец [6]. Эта частота зависит от направления и величины внешнего магнитного поля 0..50Э, много большего поля измерительной катушки ~1 мЭ. Несмотря на то, что измеряемая частота не связана непосредственно с намагниченностью образца, как, например, угол поворота плоскости поляризации в эффекте Керра, метод дает

возможность устанавливать наличие ферромагнитных свойств (гистерезиса восприимчивости), магнитную анизотропию и направление осей магнитной анизотропии. Рассмотрим связь измеряемой величины в автодинном методе с магнитными свойствами образца. Поток вектора магнитной индукции через плоскость, принадлежащую объему пленки и параллельную катушке индуктивности:

$$\Phi = \Phi_0 + \mu_0 \varepsilon \eta \int_S \Delta I_z(\bar{h}) dS \quad (1)$$

где  $\Phi_0$  - поток магнитной индукции в отсутствие поля  $\bar{h}$  измерительной катушки,  $\Phi$  - поток индукции при наличии измерительного поля  $\bar{h}$ ,  $\Delta I_z$  - изменение  $z$ -компоненты намагниченности пленки, вызванное полем  $\bar{h}$ ,  $\eta$  - коэффициент заполнения катушки сердечником,  $\varepsilon$  - размагничивающий фактор пленки,  $S$  – площадь пленки.

Поскольку  $\bar{h}$  много меньше внешних магнитных полей, наложенных на образец, следует ожидать, что изменение намагниченности  $\Delta \bar{I}(\bar{h})$  также будет малой величиной. Тогда справедлива линейная связь:

$$\Delta \bar{I}(\bar{h}) = \hat{\chi} \bar{h} \quad (2)$$

где  $\hat{\chi}$  - тензор дифференциальной восприимчивости.

Подставляя (1) в (2) получаем:

$$\Phi = \Phi_0 + \mu_0 \varepsilon \eta \int_S (\chi_{xz} h_x + \chi_{yz} h_y + \chi_{zz} h_z) dS \quad (3)$$

Считая, что образец однороден и имеет центр симметрии, совпадающий с центром катушки, а также учитывая аксиальную симметрию поля  $\bar{h}$ , после интегрирования (3) имеем:

$$\Delta \Phi = \Phi - \Phi_0 \propto \chi_{zz} \quad (4)$$

Откуда сдвиг резонансной частоты контура, при условии малости этого сдвига:

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta L}{2L} \propto -\chi_{zz} \quad (5)$$

Таким образом, измеряемая в автодинном методе величина частотного сдвига пропорциональна диагональной  $z$ -компоненте тензора дифференциальной

восприимчивости. По внешнему виду и степени информативности зависимости восприимчивости схожи с кривыми Столетова [7].

**Образцы**, использованные в настоящей работе, синтезированы на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в Казанском Физико-Техническом Институте группой Петухова В.Ю. Параметры синтеза представлены в табл.1. При имплантации кристаллографическая ось (111) монокристаллической кремниевой подложки составляла угол с нормалью  $\sim 7^\circ$  для исключения эффекта каналирования. Нормаль к пленке совпадала с направлением падения ионов  $\text{Fe}^+$ . Температура подложки отличалась от комнатной не более чем на  $10^\circ\text{C}$ . Толщина кремниевой подложки: 300 мкм.

Таблица 1

обозначение	энергия $\text{Fe}^+$ , кэВ	доза, $\text{Fe}^+/\text{см}^2$	плотность тока, $\text{Fe}^+/\text{см}^2\text{с}$	внешнее магнитное поле, Э
251	40	$2.5 \times 10^{17}$	$6 \times 10^{13}$	-
252	30	$2.5 \times 10^{17}$	$6 \times 10^{13}$	-
253	20	$2.2 \times 10^{17}$	$6 \times 10^{13}$	-
254	50	$0.6 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{13}$	-
257	50	$1.8 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{13}$	-
sm11	40	$3.1 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{13}$	7.5 перп-но
sm13	40	$2.5 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{13}$	15 перп-но

Представленные в табл.1 образцы 254 и 257 представляют собой один и тот же образец на разных стадиях набора дозы. После набора дозы  $0.6 \times 10^{17} \text{Fe}^+/\text{см}^2$  проверялось наличие ферромагнитных свойств пленки и снимался её мессбауэровский спектр. Затем доза доводилась до  $1.8 \times 10^{17} \text{Fe}^+/\text{см}^2$  и вновь проводились магнитные и мессбауэровские измерения. Такая методика приготовления образцов с разными дозами была применена потому, что при синтезе образцов 254 и 257 использовалось железо, обогащенное резонансным мессбауэровским изотопом. Все остальные образцы получены с помощью железа с естественным содержанием  $^{57}\text{Fe}$ .

**Третья глава** содержит результаты мессбауэровских исследований.

Экспериментальные интегральные спектры образца 257 представлены на рис.2 и рис.3.

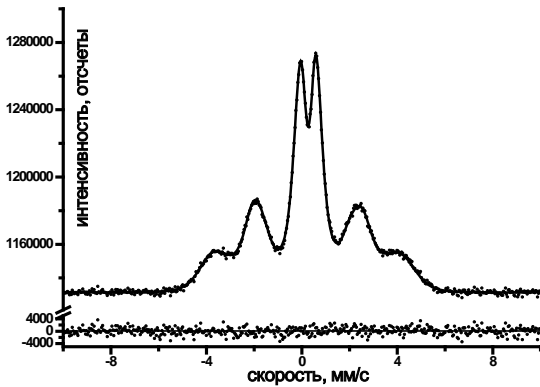


Рис.2. Интегральный мессбауэровский спектр образца 257 при нормальном падении гамма-квантов (угол между направлением падения гамма-квантов и плоскостью пленки 90 градусов). Модельный спектр показан сплошной линией. Внизу графика – разность между модельным и экспериментальным спектром;  $\chi^2 = 1.16$ .

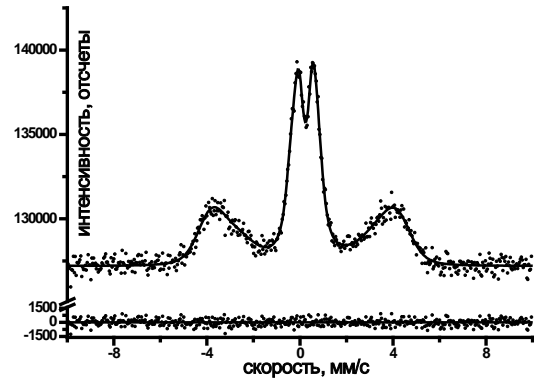


Рис.3. Интегральный мессбауэровский спектр образца 257 при скользящем падении гамма-квантов (угол между направлением падения гамма-квантов и плоскостью пленки 7.5 градусов). Модельный спектр показан сплошной линией. Внизу графика – разность между модельным и экспериментальным спектром;  $\chi^2 = 1.05$ .

Спектр на рис.2 содержит магнитную составляющую, которую не удается описать одним уширенным сикстетом. При таком описании получаются anomalously большими интенсивности 2-й и 5-й линий сикстета (текстура сикстета примерно 3:5.5:1). Описание двумя сикстетами возможно с помощью модели, в которой текстура одного сикстета (с большим полем) 3:4:1, а другого 3:0:1. Линии 1 и 6 сикстета с текстурой 3:0:1 накладываются на линии 2 и 5 сикстета с текстурой 3:4:1. При этом линии 2 и 5 сикстета 3:0:1 попадают на участки спектра с малой интенсивностью резонансного эффекта и наиболее корректное описание спектра по МНК с  $\chi^2$  получается при текстуре 3:0:1 этого сикстета. Также возможно описание моделью трех сикстетов с текстурой 3:4:1. Эти две модели практически эквивалентны по статистическому критерию  $\chi^2$ , однако соответствуют разным физическим ситуациям. Для устранения неоднозначности в интерпретации данных дополнительно был получен мессбауэровский спектр при скользящем падении пучка гамма-квантов. Полученный спектр представлен на рис.3. Спектр на рис.3 исключает модель двух сикстетов с перпендикулярной текстурой и показывает, что магнитная фаза представлена более чем двумя сикстетами с нормальным распределением по параметрам СТС. Также рис.3 показывает, что доминирует один из сикстетов, имеющий с максимальное среднее сверхтонкое поле.

Спектр рис.2 и рис.3 обрабатывался при помощи функций Войта. Полученные в результате обработки параметры субспектров представлены в табл.2

Таблица 2.

Фаза	Средний изомерный сдвиг, $I_s$ , мм/с	среднее квадрупольное расщепление, $Q$ , мм/с	среднее эффективное магнитное поле на ядре, $H$ , кЭ	доля площади в спектре, $A_i / \sum A_i$
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> (II)	0.2623(16)**	0.7607(26)	-	0.2342(8)
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> (I)	0.2667(300)	0.550(550)	-	0.0095(7)
$\varepsilon$ -FeSi <sub>2</sub>	0.2745(22)	0.4979(34)	-	0.1553(7)
Fe <sub>3</sub> Si (nn5Fe)*	0.2322(43)	-0.0420(56)	241.2(4)	0.4485(18)
Fe <sub>3</sub> Si (nn4Fe)	0.2250(127)	0.0012(223)	183.4(1.2)	0.0794(14)
Fe <sub>3</sub> Si (nn3Fe)	0.1050(206)	-0.1890(313)	123.1(1.1)	0.0763(13)

ширина мессбауэровской линии одинаковая для всех фаз и составляет 0.2360(4) мм/с

\* Обозначение nnXFe подразумевает наличие X атомов железа в ближайшем окружении.

\*\* В скобках, после численного значения параметра, дается величина стандартного отклонения в виде вариации последних двух цифр.

Величины среднеквадратичных отклонений и коэффициенты корреляций для сверхтонких параметров представлены в табл.3

Таблица 3.

фаза	$\sigma[I_s]$ , мм/с	$\sigma[Q]$ , мм/с	$\sigma[H]$ , кЭ	$\rho[I_s, Q]$	$\rho[I_s, H]$	$\rho[Q, H]$
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> (II)	0.017(11)	0.139(7)	-	-0.06(40)		
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> (I)	0.000(56)	0.000(109)	-	некорр.	-	-
$\varepsilon$ -FeSi <sub>2</sub>	0.000(14)	0.000(25)	-	некорр.	-	-
Fe <sub>3</sub> Si (nn5Fe)	0.039(9)	0.000(93)	31.81(29)	некорр.	1.00(0.21)	некорр.
Fe <sub>3</sub> Si (nn4Fe)	0.000(53)	0.000(108)	19.93(1.10)	некорр.	некорр.	некорр.
Fe <sub>3</sub> Si (nn3Fe)	0.216(33)	0.084(28)	16.73(1.60)	-0.70(80)	-1.00(0.10)	0.97(1.00)

Для сикстета с наименьшим сверхтонким полем наблюдается разброс по всем трем параметрам СТС. Надежно определена только корреляция сверхтонкого поля и изомерного сдвига. Говорить о корреляции других параметров не позволяет точность эксперимента.

Характерной особенностью фазового состава пленок Fe-Si, полученных низкотемпературной имплантацией можно считать формирование только неравновесной  $\alpha$ -дисилицидной фазы и практически полное отсутствие  $\beta$ -дисилицидной фазы (<0.1%, именно такая величина интенсивности дублетов  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> выводит  $\chi^2$  за пределы статистической ошибки).

На рис.4 и рис.5 представлены мессбауэровские спектры для образцов 253 и

251 соответственно, имеющих близкие дозы имплантации. Видно, что большее количество ферромагнитной фазы образуется при большей энергии имплантируемых ионов. Максимальная средняя концентрация атомов железа должна быть почти вдвое ниже для случая энергии 40 кэВ, тогда как ферромагнетизм пленки предполагает наоборот, повышенную концентрацию Fe. По нашему мнению такое несовпадение объясняется высокой локальной концентрацией железа, которая достигается за счет радиационно-ускоренной диффузии.

Видно, что образование фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  имеет пороговый характер и начинается в диапазоне доз  $0.6-1.8 \times 10^{17}$ . Левый спектр на рис.6 описывается суперпозицией трех дублетов, которые соответствуют фазам  $\alpha\text{-FeSi}_2$  и  $\varepsilon\text{-FeSi}$ .

Селективные по глубине исследования проводились с разбиением шкалы амплитуд импульсов с пропорционального детектора на 6 диапазонов. Результаты количественной обработки спектров представлены на рис. 7.

Согласно рис.7 можно предложить модель формирования силицидных фаз, полученных высокодозной имплантацией ионов железа в кремний. Процентное содержание фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$  почти не изменяется с глубиной. Следовательно, формирование термодинамически неравновесной фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$  характеризуется некоторым пределом её процентной доли в общем количестве силицидов. В нашем случае максимум  $\sim 25\%$  атомов железа образуют  $\alpha\text{-FeSi}_2$ .

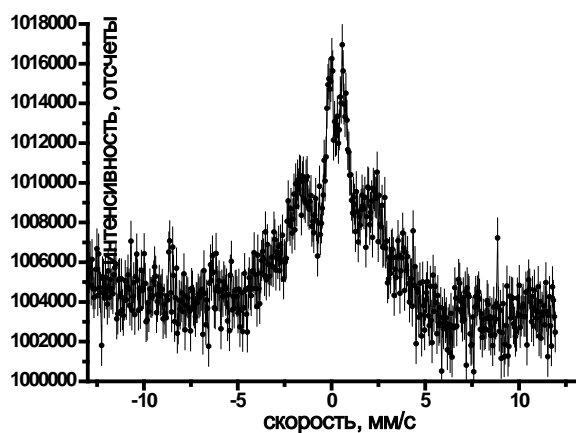


Рис.4 Интегральный мессбауэровский спектр образца 253, E=20 кэВ

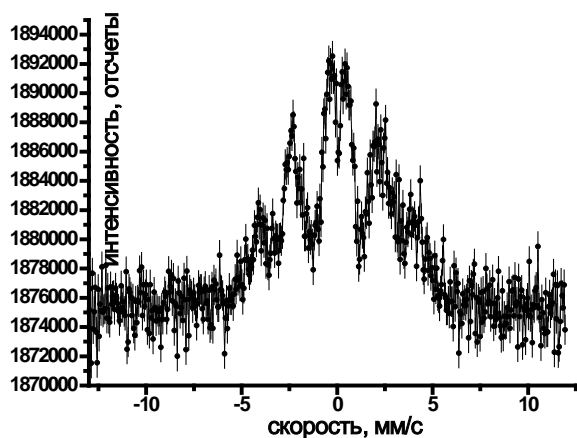


Рис.5 Интегральный мессбауэровский спектр образца 251, E=40 кэВ



Мессбауэровские спектры, соответствующие различным дозам имплантации, представлены на рис.6.

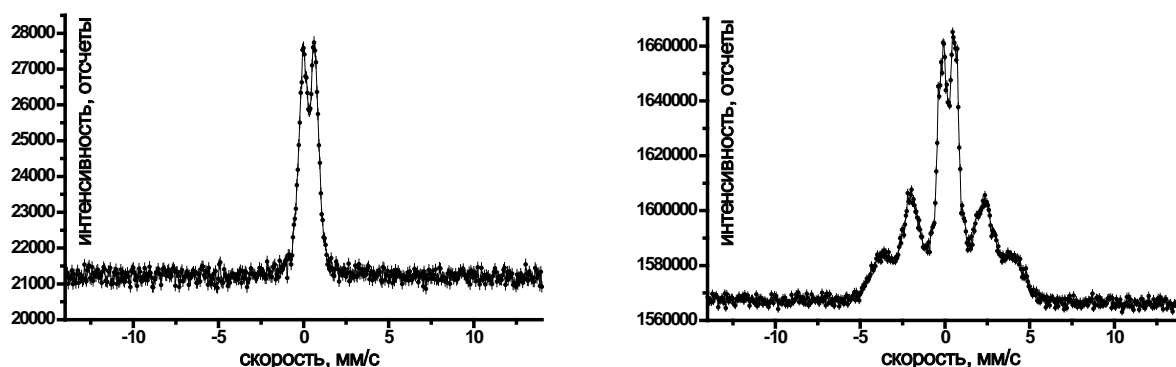


Рис.6 Мессбауэровские спектры образца 257, полученные на разных этапах имплантации: слева для дозы  $0.6 \times 10^{17}$ , справа -  $1.8 \times 10^{17}$ .

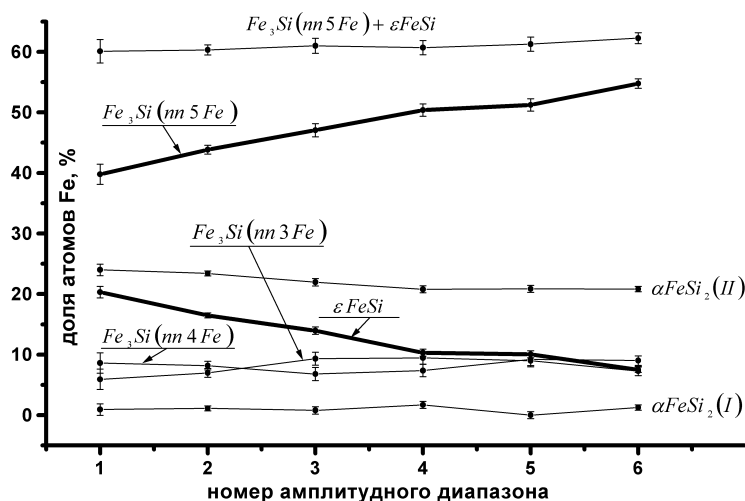


Рис.7 Зависимость фазового состава от номера амплитудного диапазона электронов конверсии. По оси Y отложена доля атомов Fe, входящих в ту или иную фазу, среди общего числа атомов Fe. Жирным выделены кривые для фаз, доля которых наиболее сильно изменяется с глубиной ( $\epsilon$ -FeSi и  $Fe_3Si(nn5Fe)$ ).

При достижении этого значения дальнейший рост процентной доли фазы  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> прекращается и избыток железа расходуется на образование фазы  $\epsilon$ -FeSi. Дальнейшее увеличение дозы, приводит к превращению  $\epsilon$ -FeSi → Fe<sub>3</sub>Si.

Это превращение происходит быстрее у поверхности пленки, что не может быть объяснено только распределением концентраций внедренных ионов. Функция распределения по глубине фазы Fe<sub>3</sub>Si – монотонная и близка по виду к функции потерь энергии ионов Fe<sup>+</sup> или к функции распределения дефектов. Это подтверждает вывод о механизме образования ферромагнитной фазы посредством радиационно-ускоренной диффузии.

**Четвертая глава** содержит измерения магнитной восприимчивости. Измерения разделены на полевые и угловые. Угловые зависимости восприимчивости представляют собой зависимость сдвига частоты от направления магнитного поля. Модуль поля фиксирован, а направление плавно изменяется с шагом 1-2°. Угловые зависимости позволяют обнаружить анизотропию магнитных свойств и определить положение оси легкого намагничивания. Полевые зависимости представляют собой петли гистерезиса в представлении дифференциальной восприимчивости (5) и снимаются вдоль некоторого направления. Полевые зависимости позволяют установить наличие ферромагнитных свойств пленок и оценить величину эффективного поля оси легкого намагничивания (ОЛН).

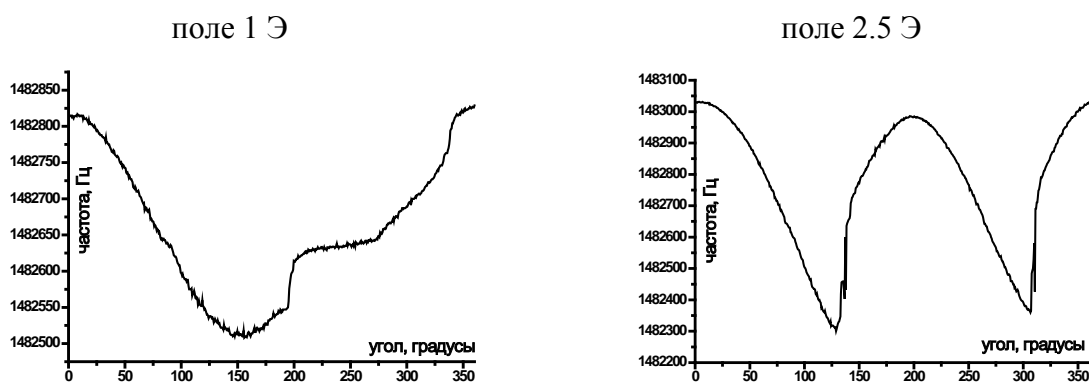


Рис. 8. Угловые зависимости, снятые в плоскости образца 257 для разных значений магнитных полей.

Угловые зависимости восприимчивости для случая вращения поля в плоскости образца 257 показаны на рис.8. Под действием внешнего магнитного поля 1 Э, намагниченность не изменяет направление на противоположное, что говорит о его малой величине по сравнению с эффективным полем анизотропии. Но уже при этом значении поля видна анизотропия магнитных свойств. Поля 2.5Э оказывается достаточным для переориентации намагниченности, поэтому угловая зависимость изменяет вид – вместо одного экстремума появляется два. Скачкам восприимчивости при углах 140° и 320° соответствуют скачкообразные изменения ориентации намагниченности. При увеличении поля изменяются положения скачков восприимчивости и при этом они становятся менее резкими.

Для полей 5 Э и 10 Э положения скачков смещаются в сторону меньших углов (направление изменения ориентации поля – в сторону увеличения угла) и составляют  $110^\circ(290^\circ)$  и  $100^\circ(280^\circ)$  соответственно.

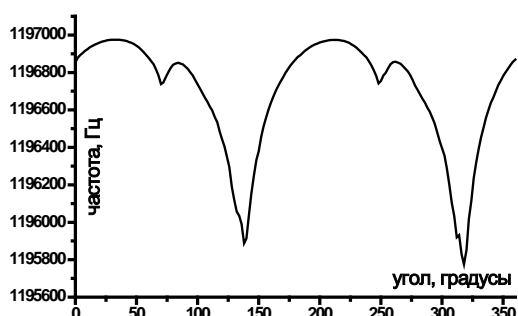


Рис.9. Угловая зависимость восприимчивости образца sm11 в поле 10Э. При имплантации на образец накладывалось поле 7.5 Э перпендикулярно поверхности.

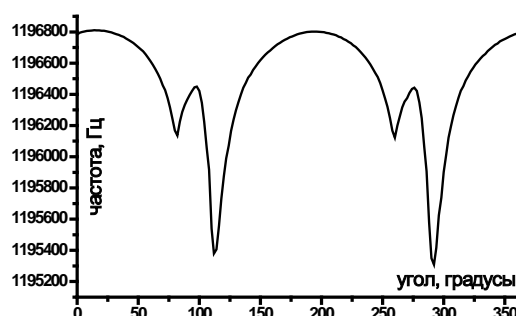


Рис.10. Угловая зависимость восприимчивости образца sm13 в поле 10Э. При имплантации на образец накладывалось поле 20 Э перпендикулярно поверхности.

Показанные на рис.8 зависимости характерны для всех ТМП, полученных с близкими параметрами имплантации.

У образцов, полученных в перпендикулярном пленке магнитном поле, появляется дополнительная легкая ось. Угловые зависимости для образцов sm11 и sm13 показаны на рис.9 и рис.10 соответственно.

Полевые зависимости (рис. 11) показывают наличие петли гистерезиса, т.е. исследуемые образцы обладают ферромагнитными свойствами. Также видна выраженная анизотропия этих свойств в плоскости пленки.

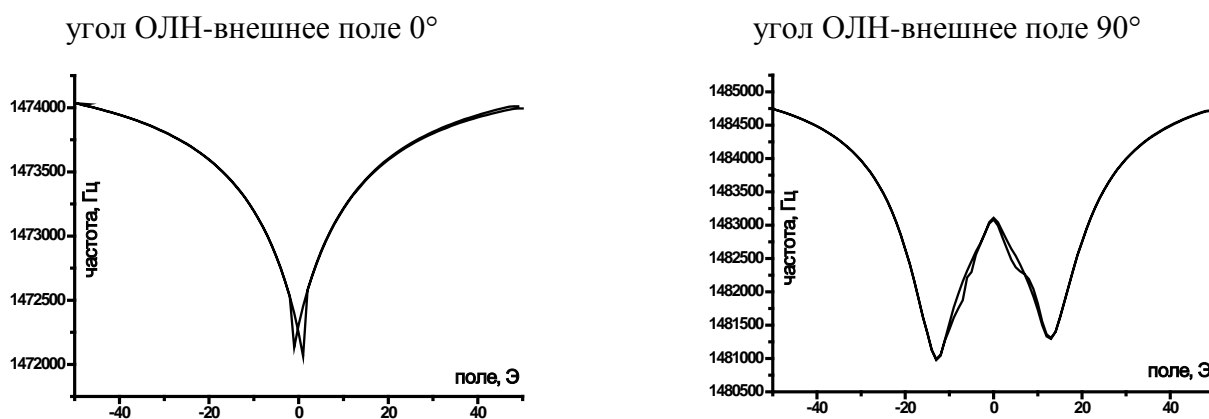


Рис. 11. Полевые зависимости восприимчивости снятые в плоскости образца 257 для различных углов между внешним полем и осью анизотропии

Для точного определения коэрцитивного поля и исследования процесса перемангничивания вблизи скачков восприимчивости, была снята петля

гистерезиса с максимальным аппаратным разрешением по полю 0.01 Э. Эта зависимость показана на рис.12. При первом прохождении поля (уменьшение) наблюдается скачок восприимчивости в узком диапазоне полей 2.33-2.35Э. Для обратного изменения поля первый скачок начинается при поле 1.85Э и последний при поле 2.18-2.19Э. Учитывая, что магнитное поле земли (~0.5Э, направление относительно ОЛН не контролировалось) в установке не скомпенсировано, можно заключить, что коэрцитивное поле пленки составляет примерно 2.3 Э.

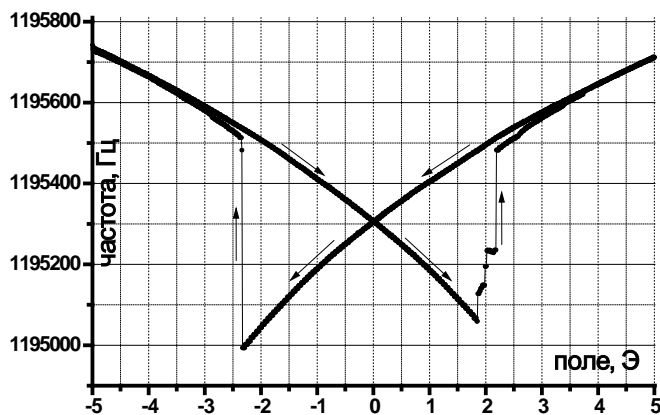


Рис. 12. Полевая зависимость восприимчивости снятая в направлении ОЛН образца 257 с высоким разрешением по полю. Стрелками показано направление изменения восприимчивости.

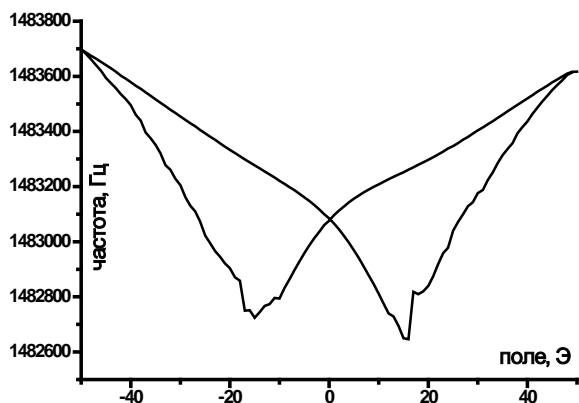


Рис. 13. Полевая зависимость восприимчивости в направлении по нормали к пленке.

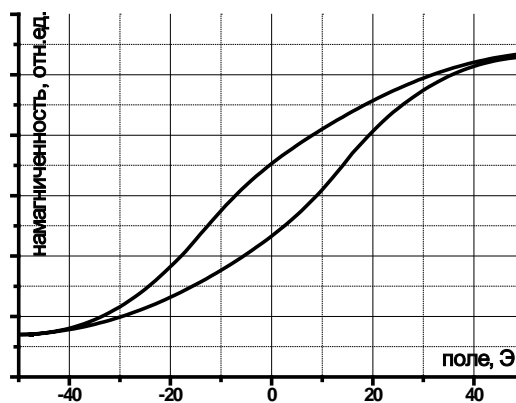


Рис. 14. Кривая намагничивания, полученная интегрированием данных рис. 13.

Для оценки величины эффективного поля плоскостной анизотропии снимались петли гистерезиса в направлении по нормали к пленке. Результат представлен на рис. 13. Поскольку измеряемый частотный сдвиг пропорционален компоненте  $\chi_{zz}$  тензора дифференциальной восприимчивости, по данным рис.13 можно получить кривую намагничивания простым интегрированием. Результат

интегрирования представлен на рис.14.

Из-за ограничения возможностей экспериментальной установки поля насыщения не достигаются (рис. 13, рис. 14), и поэтому оценка коэрцитивного поля, по порядку величины равного эффективному полю плоскостной анизотропии, окажется заниженной. Из рис. 14 можно сказать, что это поле имеет величину порядка десятков эрстед.

**Пятая глава** содержит моделирование экспериментальных зависимостей восприимчивости.

Для анализа магнитных свойств ТМП требуется связать  $\chi_{zz}$  с положениями ОЛН и их видом. Для этих целей достаточно описания магнитных свойств пленки с помощью функции свободной энергии намагниченности  $G(\Theta, \Phi)$ . Необходимо связать  $\chi_{zz}$  с  $G(\Theta, \Phi)$  и положением вектора намагниченности пленки. Решая эту задачу в рамках теории микромагнетизма получим связь:

$$\chi_{zz} = I^2 \cos^2 \Theta \frac{G_{22}}{G_{11}G_{22} - G_{12}^2} \quad (6)$$

где

$$G_{11} = \frac{\partial^2 G}{\partial \Theta^2}, \quad G_{12} = \frac{\partial^2 G}{\partial \Theta \partial \Phi}, \quad G_{22} = \frac{\partial^2 G}{\partial \Phi^2}, \quad g_1 = \frac{\partial g}{\partial \Theta}, \quad g_2 = \frac{\partial g}{\partial \Phi} \quad (7)$$

Используя полученное выражение  $\chi_{zz}(G)$ , можно, задав произвольный вид  $G$ , найти  $\chi_{zz}(\vec{H})$ , используя какой-либо численный метод нахождения минимума  $G$ .  $\vec{H}$  - внешнее поле, функцией которого являются экспериментальные зависимости (полевые, угловые и др.), причем  $G=G(\vec{H})$ .

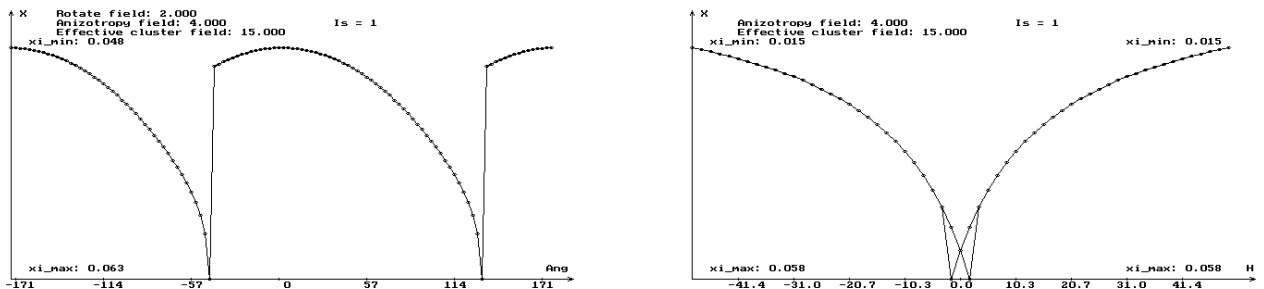


Рис. 15. Модельные угловая и полевая зависимости магнитной восприимчивости.

На базе полученного выражения (6), была промоделирована плоская система кластеров для случая одноосной анизотропии. Расчетные зависимости восприимчивости (рис. 15) удовлетворительно описывают эксперимент.

Модель имеет следующие параметры:

\* Эффективное поле одноосной анизотропии  $H_a=4$  Э. Форма энергетического слагаемого соответствует анизотропии формы иглоподобных частиц  $E_a=-\cos^2\varphi$ , где  $\varphi$  - угол между намагниченностью и осью. Такую же форму имеет наведенная анизотропия.

\* ОЛН выходит из плоскости образца на  $6^\circ$ .

\* Эффективное поле плоскостной анизотропии  $H_\phi=15$  Э. Форма энергетического слагаемого типичная для плоскостных образцов  $E_{nl}=-\cos^2\theta$ , где  $\theta$  - угол намагниченность-плоскость.

Небольшой выход ОЛН из плоскости образца в модели объясняет существование петли гистерезиса в направлении, перпендикулярном пленке. Такой выход практически не может быть обнаружен по текстуре мессбауэровских спектров. Однако существование перпендикулярной петли гистерезиса также может быть объяснено небольшим разбросом направлений ОЛН.

### **Выводы**

1. Фазовый состав пленок Fe-Si, полученных имплантацией ионов железа в кремний при комнатной температуре, включает термодинамически неравновесную фазу  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> с содержанием вакансий в узлах железа 41%, бездефектную фазу  $\varepsilon$ -FeSi и ферромагнитную фазу со структурой Fe<sub>3</sub>Si (DO<sub>3</sub>), которая характеризуется упорядочением в пределах первой координационной сферы атомов железа и концентрацией вакансий в узлах железа 20%. Фаза  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> имеет предельную долю в общем количестве фаз. Доля этой фазы незначительно убывает к поверхности.
2. Установлено, что доля  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> не превышает 0.1%, что существенно отличает имплантацию при комнатной температуре от высокотемпературной имплантации.

3. Показано, на основании селективных по глубине мессбауэровских исследований, что формирование ферромагнитной фазы происходит через промежуточный этап формирования  $\epsilon$ -FeSi. Важную роль в этом превращении играет процесс радиационно-ускоренной диффузии. В результате превращения  $\epsilon$ -FeSi в ферромагнитную фазу реализуется преимущественно конфигурация с пятью атомами железа в ближайшем окружении  $^{57}\text{Fe}$ . Появление ферромагнитной фазы имеет пороговый характер, этот порог лежит в интервале доз  $0.6-1.8 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> для энергий ионов 40 кэВ.
4. Проведены измерения магнитной восприимчивости для тонких пленок железокремний, полученных при разных условиях. Для всех пленок обнаружена характерная одноосная анизотропия в плоскости пленки с эффективным полем 2-4 Э. Перпендикулярное поле насыщения составляет примерно 100Э, на основании чего сделан вывод о кластерной структуре пленки. Наличие при имплантации перпендикулярного к пленке магнитного поля порядка 10 Э приводит к появлению второй ОЛН в плоскости пленки с эффективным полем  $\sim 1$  Э.
5. На основе теории микромагнетизма построена кластерная модель пленок. Численные расчеты по этой модели дают хорошее согласие с экспериментом. Найдены значения эффективных полей одноосной и плоскостной анизотропии, наилучшим образом описывающие эксперимент. Форма оси анизотропии – как для иглоподобных частиц. В рамках модели существование и вид петли гистерезиса в направлении, перпендикулярном пленке, объяснены разбросом направлений оси легкого намагничивания для разных кластеров.
6. Впервые предложена и реализована методика регистрации спектров, позволяющая одновременно получать данные для большого ( $\sim 100$ ) числа диапазонов энергий электронов конверсии, что полностью снимает аппаратные ограничения при селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов. Показана и реализована возможность повышения точности экспериментальных результатов, недоступная традиционным методикам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S.J. Clark, H.M. Al-Allak, S. Brand, R.A. Abram Structure and electronic properties of  $\text{FeSi}_2$  // Phys. Rev. B – 1998 – V.58. – P.10389-10393.
2. M. Cougo dos Santos, J. Geshev, D.K. Silva, J.E. Schmidt, L.G. Pereira, R. Hubler, P. Allongue Strong dependence of Fe thin-film magnetic anisotropy on the Si(111) substrate preparation // J. of Appl. Phys. – 2003. – V94, N3. – P.1490-1494.
3. J. Desimoni, F.H. Sanchez Overview of the Mossbauer results obtained on silicon-rich iron silicide epitaxial phases on Si // Hyp.Int. – 1999 – V.122. – P.277-307.
4. А.Ф. Хохлов, П.В. Павлов Ферромагнетизм кремния, обусловленный радиационными дефектами // Письма в ЖЭТФ – 1976 – Т.24, вып.4 – С.238-240.
5. K. Lagarec, D.G. Rancourt Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distribution in Mossbauer spectroscopy // Nucl. Instr. and Meth. B – 1997 – V.129. – P.266-280.
6. Н.Г. Ивойлов, Д.М. Хрипунов, В.А. Чистяков Измеритель частотной, полевой и температурной зависимостей магнитной восприимчивости тонкопленочных образцов // ПТЭ – 1997 – V.40 N4 P.146-149.
7. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Н.Г. Ивойлов, В.А. Чистяков, Д.М. Хрипунов, Е.Н. Дулов, В.Ю. Петухов, М.И. Ибрагимова Ферромагнитные свойства кластеров Fe-Si, полученных имплантацией ионов железа в кремний // Известия РАН, серия физическая – 1999 – Т.63. N7 – С.1435-1439.
2. Н.Г. Ивойлов, Е.Н. Дулов, Д.М. Хрипунов, В.А. Чистяков Многоуровневая мессбауэровская спектроскопия // Известия РАН, серия физическая – 2001 – Т.65. N7 – С.1068-1072.
3. Ивойлов Н.Г., Чистяков В.А., Хрипунов Д.М., Дулов Е.Н., Петухов В.Ю., Ибрагимова М.И. Ферромагнитные свойства кластеров Fe-Si, полученных имплантацией ионов железа в кремний // Тезисы всероссийской конференции «Применение ядерно-физических методов в магнетизме и материаловедении»



Ижевск – 1998. – С.44.

4. Дулов Е.Н., Хрипунов Д.М. Метод максимального правдоподобия в задаче аппроксимации мессбауэровских спектров // Тезисы IX международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» Екатеринбург – 2004. – С.197.
5. Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М., Чистяков В.А. Многоуровневая мессбауэровская спектроскопия // Тезисы международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма оптика» Казань – 2000. – С.95.
6. Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М. Исследования тонких магнитных пленок, полученных высокодозной имплантацией ионов железа в кремний // Тезисы международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» Санкт-Петербург – 2002. – С.21.
7. Дулов Е.Н. Хрипунов Д.М. Исследования тонких магнитных пленок, полученных имплантацией ионов железа в кремний // Тезисы IV научно-практической конференции молодых ученых и специалистов РТ – 2001. – Казань 2001, С.29.
8. Дулов Е.Н., Хрипунов Д.М. О возможности повышения качества мессбауэровских спектров // Тезисы IX международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» Екатеринбург – 2004. – С.196.
9. Gumarov G.G., Petukhov V. Yu., Khaibullin I.B., Zheglov E.P., Dulov E.N., Ivoilov N.G. Investigation of silicon implanted by Fe ions in applied magnetic field // Abstracts of the international conference «Modern Development of Magnetic Resonance» Kazan – 2004. – P.247.
10. Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Хайбуллин И.Б., Жеглов Е.П., Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г. Исследование ферромагнитных слоев, полученных имплантацией ионов  $Fe^{+}$  в кремний в постоянном магнитном поле // Тезисы VII Всероссийского семинара «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» Нижний Новгород – 2004. – С.84.