

Caracterización estructural y morfológica de superredes de Fe/Ti por reflectividad de rayos X y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

M. Yactayo^{*1}, J. Ghanbaja³, O. Copie³, J. Quispe-Marcatoma^{1,2}, C. V. Landauro^{1,2} y J. C. Rojas-Sánchez³

¹ Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Lima, Peru.

² Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales, Bellavista, Callao-Peru.

³ Institut Jean Lamour, (UMR-CNRS 7198), Université de Lorraine, Nancy, France.

Recibido 22 Dic 2023 – Aceptado 22 Ago 2024 – Publicado 24 Ago 2024

Resumen

Las multicapas y superredes constituidas por el apilamiento de películas delgadas de diferentes materiales, entre ellos los magnéticos y no magnéticos, dan origen a la fabricación de diversos sensores electrónicos y espintrónicos. Las películas delgadas son crecidas principalmente empleando el método de pulverización catódica o *sputtering*. En este trabajo se presenta, la superred conteniendo 6 repeticiones o periodos ($N=6$) en la nanoestructura: Vidrio/Ti(4.1 nm)/[Fe(2.3 nm)/Ti(1.8 nm)/Fe(2.3 nm)/Ti(4.1 nm)]_[6] crecidas por *magnetron sputtering*. La caracterización del espesor y rugosidad de la película se realizó mediante la técnica de reflectividad de rayos X (XRR) a bajo ángulo y en complemento, se prepararon lamelas por la técnica de haz de iones enfocados para su posterior análisis morfológico realizado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los valores del espesor de las multicapas estimados por reflectividad de rayos X concuerdan con los valores encontrados por HRTEM. Esto permite optimizar el proceso de crecimiento de películas delgadas a base de Fe/Ti para el desarrollo de nuevos dispositivos magnéticos.

Palabras clave: película delgada, nanoestructura, caracterización estructural, caracterización morfológica, ciencia de los materiales.

Structural and morphological characterization of Fe/Ti superlattices by X-ray reflectivity and high-resolution transmission electron microscopy

Abstract

Multilayers and superlattices consist of stacked thin films made of different materials, including magnetic and non-magnetic ones. These structures are used to produce electronic and spintronic sensors. Thin films are primarily grown using the sputtering technique. This study presents a superlattice with six stacks or periods ($N=6$) in the nanostructure: Glass/Ti(4.1 nm)/[Fe(2.3 nm)/Ti(1.8 nm)/Fe(2.3 nm)/Ti(4.1 nm)]_[6] grown by magnetron sputtering. The thickness and roughness of the sample were determined using low-angle X-ray reflectivity (XRR). In addition, a lamella was prepared using focused ion beam (FIB) for morphological analysis by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The values obtained from X-ray reflectivity were consistent with those obtained from HRTEM, allowing the growth process optimization of Fe/Ti thin films for the development of new kind of magnetic devices.

Keywords: thin film, nanostructure, structural characterization, morphological characterization, materials science.

* melissa.yactayo@unmsm.edu.pe

© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



Introducción

Existen diversos tipos de multicapas y superredes, compuestos por materiales magnéticos tales como Fe, Ni, Co, Cr, etc. y no magnéticos como Ru, Cu, Ti, Au, Pd, etc. [1], que han llevado al estudio de sus posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos y espintrónicos [2]. Entre estos se destacan los antiferromagnéticos sintéticos [3, 4], compuestos por dos capas ferromagnéticas (FM) espaciadas por una capa no magnética (NM). De aquí, las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas se acoplan entre sí mediante la interacción de intercambio intercapa mediados por los electrones de la capa espaciadora. Este tipo de interacción es adecuadamente descrito mediante el modelo propuesto por Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) para impurezas magnéticas [5, 6]. Dicha interacción oscila según el espesor del espaciador (capa no magnética). Por lo tanto, variando el espesor del espaciador se puede conseguir una alineación antiparalela ($\uparrow\downarrow$) entre las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas, refiriéndose a un acoplamiento antiferromagnético (AFM) ó una alineación paralela ($\uparrow\uparrow$), refiriéndose a un acoplamiento ferromagnético (FM) [4, 7].

La amplitud y la fase del comportamiento oscilatorio puede ser afectado por diversos parámetros, tales como la rugosidad en las interfaces y la interdifusión entre las capas adyacentes, reduciendo de esta manera la magnitud de la interacción de intercambio intercapa [8]. De aquí la importancia de realizar el estudio estructural de estas superredes, debido a que estas afectan sus propiedades magnéticas [9].

Materiales y Métodos

Para el presente estudio se creció una superred constituida por dos capas ferromagnéticas de hierro (Fe) espaciadas por un material no magnético como el titanio (Ti) sobre sustratos de vidrio, haciendo uso de la técnica de pulverización catódica. Esta configuración se repitió periódicamente 6 veces como se presenta en la siguiente estructura:

$$\text{Vidrio/Ti}(d_1)/\{\text{Fe}(t)/\text{Ti}(d_2)/\text{Fe}(t)/\text{Ti}(d_1)\}_N \quad (1)$$

Donde: $d_1=4.1$ nm; $d_2=1.8$ nm; $t=2.3$ nm y $N=6$. Dichos espesores se eligieron en base a un estudio preliminar (no publicado), en el cuál se realizó pruebas fijando un espesor de hierro y variando el espesor de titanio. Para determinar las condiciones de mejor respuesta magnética del material encontrando un óptimo valor de la constante de acoplamiento de intercambio intercapa. Esto con el fin de encontrar una mejor constante de acoplamiento de intercambio intercapa, debido a que tiene una dependencia oscilatoria con el espesor de la capa no magnética (titanio). Las multicapas fueron crecidas con una presión base de $\sim 10^{-5}$ Pa y un flujo de argón de

20 sccm, con la cual se alcanzó una presión de trabajo de 0.5 Pa. El proceso de pulverización catódica se realizó empleando una fuente de radiofrecuencia para ambos materiales, con una tasa de deposición de 0.10 Å/s para el hierro y 0.20 Å/s para el titanio. Estas tasas fueron determinadas empleando una microbalanza de cristal de cuarzo. Todas las muestras fueron crecidas con una rotación del portasustrato de 20 rpm. De esta manera, se aseguró la uniformidad en el proceso de crecimiento de las superredes evitando alguna anisotropía uniaxial en el plano. El análisis estructural se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro D8 Advance-Bruker en geometría Bragg-Bretano con una radiación de Cu K- α ($\lambda = 1.5406\text{Å}$), para un ángulo de difracción (2θ) que varía entre 10° a 110° .

El análisis de los espesores de las multicapas se realizó mediante reflectividad de rayos X, en un difractómetro X'Pert-Panalytical. Las medidas se realizaron en un rango angular de 0.01° y 5° , empleando una radiación de Cu K- α ($\lambda = 1.5406\text{Å}$). Por otro lado, se empleó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para estudiar la morfología y el mapeo químico de las muestras. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, JEM - ARM 200F-JEOL, con una resolución de 0.12 nm y 0.078 nm en modo TEM y en modo STEM, respectivamente. Para obtener el área a analizar por HRTEM, se hizo uso de la técnica de haz de iones enfocados, del cual se obtiene sólo una sección o lámina de aproximadamente 100 nm. Este proceso comienza recubriendo el área de interés con 1 μm de platino (Pt), con el fin de proteger la muestra de los iones de Ga $^{+}$ (keV) que incidirán próximos a esta región. Posteriormente, se limita la sección de corte a ambos lados del área recubierta por Pt (Figura 1 (a)).

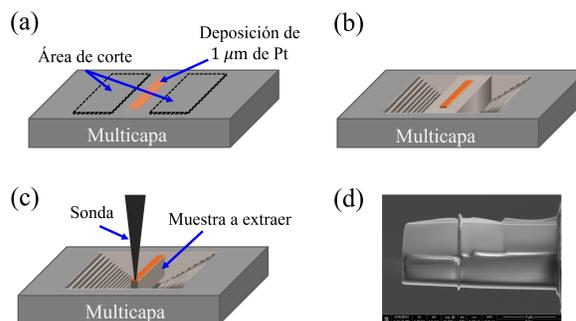


Figura 1: Representación esquemática de la técnica de haz de iones enfocados. (a) Deposición de 1 μm de platino (Pt) sobre la región de interés y selección de las áreas de corte. (b) Reducción de la muestra del área seleccionada mediante iones de Ga $^{+}$ hasta alcanzar el grosor de la lámina de Pt. (c) Unión de la sonda para la posterior extracción de la lámina (≈ 100 nm) de la multicapa. (d) Micrografía de la porción laminar de la muestra $N=6$.

En estas secciones el haz de iones primarios de Ga^+ , impactará sobre la superficie de la muestra extrayendo una pequeña cantidad de material expulsados como iones secundarios (Figura 1 (b)). El proceso es continuo hasta alcanzar el espesor adecuado para la extracción de la lámina de Pt mediante una sonda sujeta a esta (Figura 1 (c)). De esta manera se obtiene la porción laminar (*lamella*) de la muestra (Figura 1 (d)) a ser analizada por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Resultados y Discusiones

El análisis estructural se realizó mediante la difracción de rayos X. Así, a partir del patrón de difracción mostrado en la Figura 2. En esta figura, se identifica el pico cristalino del α -Fe con crecimiento preferencial en la dirección (110) y posicionado en un ángulo de Bragg de 44.7° . Por otro lado, se identifica la contribución amorfa producida por el sustrato de vidrio. Dentro de las limitaciones de la técnica, no se pudo identificar algún otro pico característico asociado a alguna fase cristalina del titanio. Este resultado muestra que el titanio crece en estado amorfo probablemente en la forma de óxido (TiO_2) debido a la alta presencia de oxígeno, como se demostrará posteriormente. El tipo de estructura formada por los elementos que constituyen a las multicapas puede variar dependiendo de la técnica de crecimiento, así como las condiciones de deposición [10].

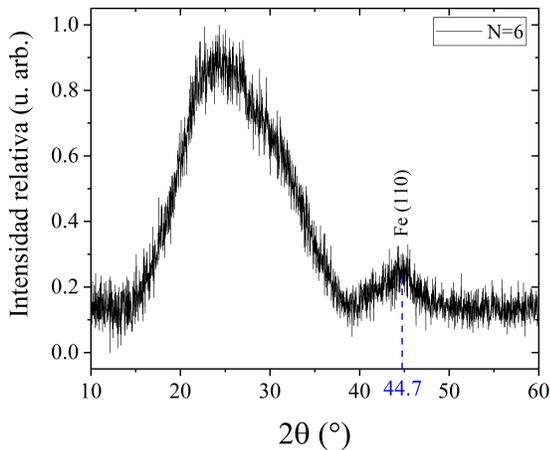


Figura 2: Patrón de difracción de la muestra $N=6$, reconociendo al pico cristalino del α -Fe orientado en la dirección (110), identificado con la ficha cristalográfica JCPD No. 006-0696.

La caracterización del espesor total de la multicapa y la periodicidad de la superred fue realizado mediante reflectividad de rayos X. La figura 3 (a), muestra los datos

de reflectividad para la muestra estudiada. Los resultados muestran dos tipos de oscilaciones, una de menor amplitud (franja de Kiessig) asociada al espesor total de la superred y otra de mayor amplitud relacionada al espesor de la multicapa depositada de manera periódica. Por lo tanto, es posible determinar el valor total del espesor de la superred mediante la siguiente expresión [11–13]:

$$n^2 = \left(\frac{2\Lambda}{\lambda}\right)^2 (\text{sen}^2\theta_n - \theta_c^2) \quad (2)$$

Donde: n es el orden de la interferencia constructiva; θ_n el correspondiente ángulo en el cual se produce dicha interferencia; Λ es el valor del espesor total de la superred; λ la longitud de onda de los rayos X; θ_c es el valor del ángulo crítico. De la pendiente obtenida del ajuste lineal de la Ecuación 2, se determinó el espesor total de la superred (Λ), obteniéndose un valor de 92.2 nm (Figura 3 (b)). De esta misma manera es posible determinar el espesor de las multicapas haciendo uso de la Ecuación 2, aquí el espesor Λ es el espesor de las capas que se repiten periódicamente (t_{periodo}) y m es el orden de la interferencia constructiva ($m = 1, 2, 3$ y 4). A partir de ello, se obtuvo un valor para $t_{\text{periodo}} = 15.1$ nm (Figura 3 (c)). Además, del intercepto obtenido por el ajuste lineal es posible determinar el valor del ángulo crítico (θ_c) asociado con la densidad electrónica del material, en este caso el valor calculado fue $\theta_c = 0.60^\circ$.

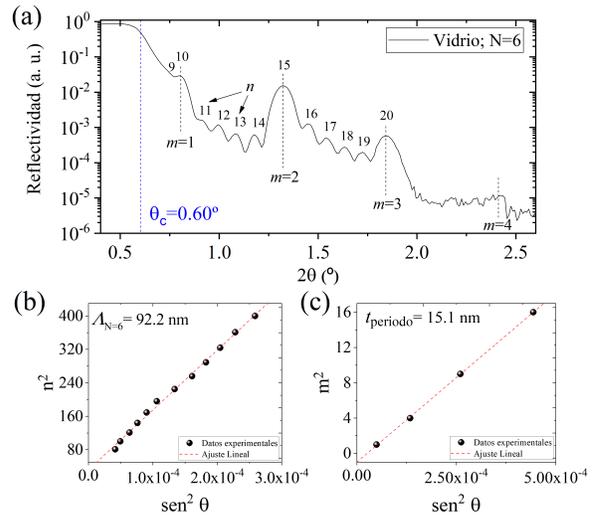


Figura 3: (a) Espectro de reflectividad de rayos X de la muestra $N=6$. Se identifica el orden de las oscilaciones asociadas a la multicapa que se repite periódicamente con m y el orden de las oscilaciones con menor amplitud con n , relacionadas al espesor total de la superred. (b) Ajuste lineal del cuadrado de los máximos respecto al cuadrado del seno del ángulo en el que se presentan, para determinar el espesor total de la superred (Λ) y (c) el espesor del periodo de la multicapa a repetirse (t_{periodo}).

El análisis morfológico se realizó por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) a partir del corte de una sección transversal de la muestra en estudio (*lamella*) (Figura 1 (d)). El corte de la sección transversal se realizó empleando la técnica de haz de iones enfocados de Ga^+ . La Figura 4, muestra la micrografía de campo claro adquirida por HRTEM, identificándose las capas de hierro ($Z = 26$) y titanio ($Z = 22$) según su número atómico. De esta manera, al tener el Fe un número atómico mayor que del Ti, es identificado en la zona oscura, mientras que el segundo en la zona clara.

A partir de ello, se determinaron los espesores experimentales de dichos materiales, obteniéndose para la película de hierro un espesor de 2.7 nm, para titanio de menor espesor 3.7 nm y para el titanio de mayor espesor 5.8 nm. Estos valores difieren de los nominales en un 17 %, 106 % y 40 %, respectivamente. Dichas variaciones, pueden estar asociadas al proceso de calibración en las tasas de deposición, la rugosidad en las interfaces y la interdifusión de los materiales adyacentes. La superred de Fe/Ti ($N=6$), alcanza un espesor total de 103 nm, difiriendo del nominal en un 54 %, esto atribuido a los efectos anteriormente mencionados.

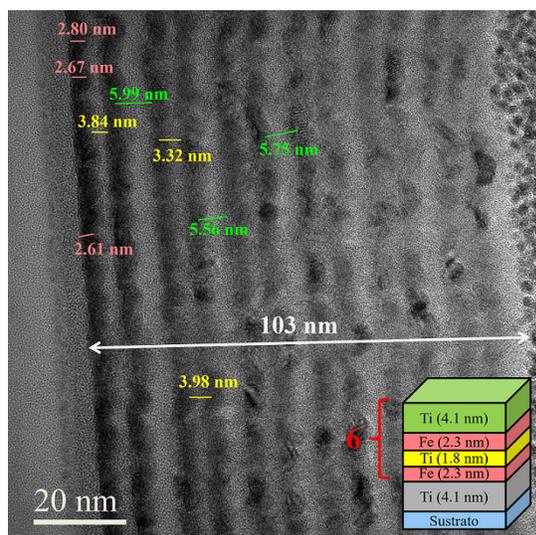


Figura 4: Micrografía en campo claro realizada por microscopía electrónica de transmisión, a una escala de 20 nm, presentando los espesores experimentales obtenidos de las capas de hierro y titanio, así como el espesor total para la muestra $N=6$.

Adicionalmente, se realizó el análisis de la microestructura mediante la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). De las micrografías por HRTEM (Figura 4) y STEM (Figura 5 (a)), se puede identificar de manera cualitativa, que las interfaces entre las capas son rugosas, incrementando con el aumento del apilamiento de capas. Además, a partir de la micrografía a campo os-

curo presentada en la Figura 5 (a), se identifica al hierro en las regiones claras y al titanio en las zonas más oscuras, dicha diferencia de contraste se encuentra asociado al peso atómico de los elementos presentes. Adicionalmente, se realizó el análisis elemental mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva en modo STEM, identificándose al hierro, titanio y oxígeno, este último como contaminante. La Figura 5 (b), muestra la variación de los porcentajes atómicos de los elementos presentes, del cual se observa al oxígeno en mayor proporción en las posiciones donde se ubican las capas de titanio, esto debido a su gran afinidad con este elemento.

También, se puede identificar la interdifusión del hierro y titanio, encontrándose en cada posición de análisis una coexistencia de estos elementos. Esto puede producir la formación de fases o aleaciones de Fe/Ti no magnéticas en las interfaces [10, 14–16]. Rodmacq et. al (1990), realizan el estudio de las propiedades estructurales en multicapas de Fe/Ti, identificando mediante espectroscopia Mossbauer de transmisión un sexteto característico a la fase $\alpha - Fe$ y un doblete paramagnético, el cual puede tener dos orígenes.

El primero es que le puede corresponder a los átomos de hierro cercanos a la capa adyacente de titanio, de esta manera contaría con un número de vecinos de átomos de hierro menor que el requerido al que presenta un hierro BCC magnético. La segunda presunción, es debido a a técnica de crecimiento y a algún remanente amorfo o no magnético en la interfaz [10]. Del mismo modo, un caso similar es reportado por Balogh et. al (2021), que determinan la formación de una fase no magnética en el interfaz de Fe/Ti, identificándolas mediante la técnica de espectroscopia Mossbauer de conversión de electrones, del cual reconocen un doblete paramagnético producto de dicha aleación no magnética [14].

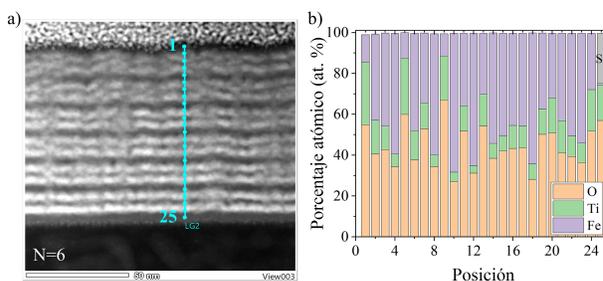


Figura 5: (a) Micrografía en campo oscuro obtenida en modo STEM para $N=6$, de la cual se realizó el análisis composicional identificándose al Fe, Ti y O. (b) Variación de la composición elemental según el porcentaje atómico de los elementos identificados, considerando la posición inicial a la parte superior de la multicapa (capa protectora) y la posición final cercana a la región del sustrato de vidrio, estas fueron enumeradas con 1 y 26, respectivamente.

Conclusiones

Se ha podido demostrar que es posible fabricar multicapas periódicas de Fe/Ti mediante la técnica de magnetron sputtering. Sin embargo, este proceso de fabricación lleva consigo factores como interdifusión de Ti en Fe, la oxidación de la muestra debido a los átomos de O que se introducen en la película de Ti. La interdifusión y la rugosidad en las interfaces pueden afectar las propiedades magnéticas de dichas estructuras [17] pudiendo afectar-

las en su campo de aplicación; por ello la importancia de controlar dichos parámetros.

Agradecimientos

Los autores agradecen al VRIP-UNMSM (2018) por la financiación del proyecto N° B18130021. M. Yactayo agradece también la ayuda del grupo SPIN que hizo posible su estadía en el Instituto Jean Lamour.

Referencias

- [1] Z. Y. Liu, Lanping Yue, D. J. Keavney, and S. Adenwalla. Oscillatory interlayer exchange coupling in $[\text{PtCo}]_n\text{NiO}[\text{CoPt}]_n$ multilayers with perpendicular anisotropy: Dependence on NiO and Pt layer thicknesses. *Phys. Rev. B*, 70:224423, 2004.
- [2] RA Duine, Kyung-Jin Lee, Stuart SP Parkin, and Mark D Stiles. Synthetic antiferromagnetic spintronics. *Nature physics*, 14(3):217–219, 2018.
- [3] D. Huang, D. Zhang, Y. Kim, J.-P. Wang, and X. Wang. Magnetization dynamics in synthetic antiferromagnets with perpendicular magnetic anisotropy. *Phys. Rev. B*, 107:214438, 2023.
- [4] R. A. Duine, Kyung-Jin Lee, Stuart S. P. Parkin, and M. D. Stiles. Synthetic antiferromagnetic spintronics: Part of a collection of reviews on antiferromagnetic spintronics, 2017.
- [5] M.D. Stiles. Interlayer exchange coupling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1):322–337, 1999.
- [6] P. Bruno and C. Chappert. Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1602–1605, 1991.
- [7] P. Bruno. Theory of interlayer magnetic coupling. *Phys. Rev. B*, 52:411–439, 1995.
- [8] D. M. Polishchuk, Yu. O. Tykhonenko-Polishchuk, A. F. Kravets, and V. Korenivski. Thermal switching of indirect interlayer exchange in magnetic multilayers. *Europhysics Letters*, 118(3):37006, 2017.
- [9] P. M. Levy, S. Maekawa, and P. Bruno. Range dependence of interlayer exchange coupling. *Phys. Rev. B*, 58:5588–5593, 1998.
- [10] B Rodmacq, J Hillairet, J Laugier, and A Chamberod. Structural and transport properties of fe/ti multilayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(1):95, 1990.
- [11] S. Chandran, N. Begam, and J. K. Basu. Dispersion of polymer grafted nanoparticles in polymer nanocomposite films: Insights from surface x-ray scattering and microscopy. *Journal of Applied Physics*, 116(22):222203, 2014.
- [12] J. C. Rojas-Sánchez. *Efectos combinados de carga y espín en semiconductores*. Tesis doctoral en física, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 2010.
- [13] J. C. Rojas Sánchez, B. Nelson-Cheeseman, M. Granada, E. Arenholz, and L. B. Steren. Exchange-bias effect at $\text{la}_{0.75}\text{sr}_{0.25}\text{mno}_3/\text{lanio}_3$ interfaces. *Phys. Rev. B*, 85:094427, 2012.
- [14] J. Balogh, L.G. Hegedűs, D. Kaptás, D.G. Merkel, A. Nakanishi, and D.L. Nagy. Evolution of the fe-on-ti and ti-on-fe interfaces under thermal treatment. *Thin Solid Films*, 721:138551, 2021.
- [15] A. Fnidiki, J. Juraszek, J. Teillet, N. H. Duc, T. M. Danh, M. Kaabouchi, and C. Sella. Structural and magnetic properties of the Ti/Fe multilayers. *Journal of Applied Physics*, 84(6):3311–3316, 1998.
- [16] M. Zhang, F. Pan, and B.X. Liu. Magnetic properties and microstructure of fe/ti nano-scale multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 182(1):89–95, 1998.
- [17] DE Bürgler, P Grünberg, SO Demokritov, and MT Johnson. Interlayer exchange coupling in layered magnetic structures. *Handbook of Magnetic Materials*, 13:1–85, 2001.