

05;11

Начальные стадии роста пленки кобальта на поверхности MgO(001)

© И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, А.С. Ворончихин,
М.В. Гомоюнова, С.Ф. Контри, С. Бенедетти,
П. Лукес, С. Валери

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Università di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Fisica,
INFN-National Research Center on nanoStructures
and bioSystems at surfaces (S³),
Via G. Campi 213/a, 41100 Modena, Italy
E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2005 г.

Методами визуализации структуры поверхности отраженными электронами, дифракции медленных электронов и электронной оже-спектроскопии впервые изучены начальные стадии роста кобальта на поверхности MgO(001). Исследование проведено при комнатной температуре в диапазоне толщин покрытий до 40 Å. Показано, что для данной системы характерен островковый механизм роста. При этом в области покрытий до ~ 10 Å доминирующей фазой на поверхности являются островки кобальта с *fcc*-структурой. При бóльших толщинах растут кристаллиты кобальта с *hcp*-структурой.

Исследование низкоразмерных структур, образующихся при нанесении различных металлов на диэлектрические подложки, является важным направлением современной физики и химии поверхности [1,2]. Много внимания, в частности, уделяется проблеме формирования кластеров и ультратонких эпитаксиальных пленок ферромагнитных металлов на поверхности химически устойчивого и термически стабильного оксида магния. Эти объекты, обладающие необычными свойствами, не только интересны с научной точки зрения, но и важны для разработки современных нанотехнологий, например для создания новых устройств магнитной записи информации [3], сенсорных датчиков и катализаторов [4]. Большинство имеющихся работ посвящено формированию на поверхности MgO(001) наноструктур на основе железа [5–10]. Что же касается системы Co/MgO(001), то ей уделялось гораздо меньше внимания. Нам известны лишь две статьи, в которых имеется ин-

формация о кристаллическом строении нанометровых слоев кобальта, выращенных на поверхности MgO методом магнетронного распыления [11,12]. В этих работах исследовались магнитные и оптические свойства сверхрешеток, состоящих из чередующихся слоев металла и диэлектрика, и показано, что они сильно зависят как от толщины слоев Co, так и от их структуры.

Целью настоящей работы было изучение механизма роста и атомного строения ультратонких пленок кобальта, формирующихся на атомно-чистой поверхности монокристаллов MgO(001) в условиях сверхвысокого вакуума. Для решения этой задачи был использован комплекс современных методов анализа поверхности твердого тела, включавший в себя электронную оже-спектроскопию, дифракцию медленных электронов (ДМЭ) и визуализацию структуры поверхности отраженными электронами [13,14].

Эксперименты проводились в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и Национальном исследовательском центре наноструктур и биосистем на поверхности (г. Модена), где помимо перечисленных выше методов применялась также электронная оже-эмиссия, модулированная дифракцией первичных электронов [15]. При этом в обеих лабораториях использовались идентичные образцы MgO(001), которые получались скалыванием непосредственно перед загрузкой в вакуумные камеры с давлением остаточных газов менее $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Такая процедура, согласно данным оже-спектроскопии и ДМЭ,¹ обеспечивала воспроизводимое получение атомно-чистой поверхности с достаточно совершенной кристаллической структурой. Нанесение кобальта на поверхность кристаллов проводилось при комнатной температуре со скоростью $1.6 \text{ \AA}/\text{min}$, которая контролировалась непосредственно в процессе напыления металла с помощью кварцевых микровесов.

Полученные результаты иллюстрируются данными, представленными в левой части рис. 1. На нем показаны типичные картины дифракционного рассеяния электронов монокристаллом MgO(001) с нанесенными пленками кобальта различной толщины. Регистрация картин проводилась с помощью стандартного низковольтного электронографа при энергии первичных электронов 1 keV и нормальном падении пучка на поверхность образца. Данные представлены в виде двумерных карт

¹ Для уменьшения роли зарядки поверхности электронным пучком картины ДМЭ и оже-спектры снимались при энергиях первичных электронов соответственно выше 82 eV и ниже 1.8 keV.

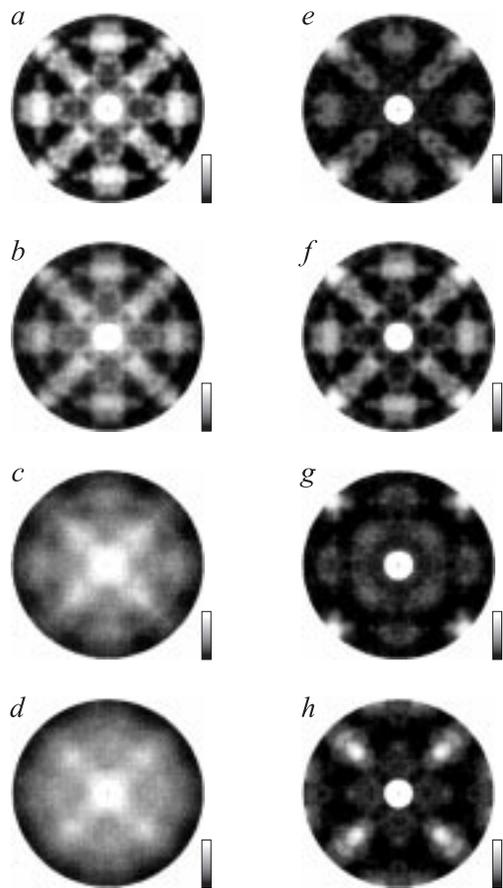


Рис. 1. Картины дифракционного рассеяния электронов с энергией 1 keV монокристаллом MgO(001) с чистой поверхностью (*a*) и покрытым пленками кобальта различной толщины: 5 Å (*b*), 10 Å (*c*) и 20 Å (*d*). Результаты моделирования измеренных картин, проведенного в кластерном приближении однократного рассеяния: монокристалл MgO(001) с чистой поверхностью (*e*); эпитаксиальная пленка кобальта с *fcc*-структурой (*g*); эпитаксиальная пленка кобальта с *hcp*-структурой, состоящая из кристаллитов двух типов (*h*); линейная суперпозиция картин (*a*), (*g*) и (*h*) с весовыми множителями, равными соответственно 50, 30 и 20% (*f*).

распределения интенсивности рассеяния электронов по полярному и азимутальному углам вылета, построенных в стереографической проекции с использованием линейной черно-белой шкалы. Диапазон углов вылета электронов составляет $7 \div 46^\circ$. Наиболее светлые участки картин соответствуют максимумам, наблюдаемым при вылете электронов вдоль самых плотноупакованных цепочек атомов исследуемого образца. Причиной возникновения этих особенностей картин является эффект фокусировки неупруго отраженных электронов в кристаллах [16], благодаря которому данный метод позволяет визуализировать кристаллическое строение нанометрового приповерхностного слоя исследуемого образца в реальном пространстве [13,14].

Наиболее четкая и контрастная картина наблюдается для монокристалла $\text{MgO}(001)$ с чистой поверхностью (рис. 1, *a*). Она демонстрирует четырехкратную зеркально-поворотную симметрию, свойственную данной грани кристалла. Картина дифракционного рассеяния электронов монокристаллом $\text{MgO}(001)$ была также рассчитана теоретически с использованием кластерной модели однократного рассеяния [16]. Результаты расчетов, выполненных в предположении, что атомное строение приповерхностной области образца совпадает с его объемной кристаллической структурой, представлены на рис. 1, *e*. Из сопоставления данных рис. 1, *a* и *e* видно, что практически все особенности экспериментальной картины достаточно хорошо воспроизводятся модельными расчетами и, следовательно, аналогичное моделирование может быть использовано и для анализа картин, наблюдавшихся после нанесения кобальта на поверхность подложки.

Напыление Co приводит, во-первых, к заметному снижению контрастности картин, во-вторых, к ослаблению особенностей, связанных с подложкой. Это хорошо заметно уже после нанесения 5 \AA кобальта (рис. 1, *b*). В-третьих, по мере увеличения толщины напыляемой пленки происходит перераспределение интенсивности между различными максимумами, меняющее общий вид картины. Отмеченные изменения обусловлены уменьшением вклада в наблюдаемую картину от подложки и формированием слоя металла с характерной для него кристаллической структурой. Влияние последнего фактора становится доминирующим, когда толщина пленок превышает $\sim 10 \text{ \AA}$ (рис. 1, *c, d*). В то же время следует подчеркнуть, что симметрия картин остается четырехкратной. Учитывая, что кобальт обычно обладает гексагональной структурой с плотной упаковкой (*hcp*), отмеченное обстоятельство позволяет исключить возможность того, что слои Co , растущие на поверхности

MgO(001), характеризуются следующим эпитаксиальным соотношением: $hcp(001) \parallel MgO(001)$. Действительно, в этом случае картина должна была бы обладать шестикратной симметрией, причем, как показали результаты модельных расчетов, в случае послойного роста такой пленки вклад подложки в наблюдаемую картину стал бы пренебрежимо малым уже после нанесения слоя кобальта толщиной $\sim 6 \text{ \AA}$.

Картина с четырехкратной симметрией может возникнуть в том случае, если эпитаксиальная пленка кобальта с hcp -структурой характеризуется другим эпитаксиальным соотношением: $hcp(100) \parallel MgO(001)$. Причем на поверхности подложки должно образовываться примерно одинаковое количество кристаллитов Co, для которых направления $hcp[001]$ ориентированы параллельно осям MgO[100] и MgO[010]. В пользу такой возможности свидетельствует близость постоянных „с“ и „а“ кристаллических решеток кобальта и подложки, которые равны соответственно 4.07 и 4.21 Å (расхождение составляет 3.3%). Расчетная дифракционная картина, полученная для рассматриваемого случая, представлена на рис. 1, *h*. Видно, что она вполне удовлетворительно воспроизводит основные особенности картины, наблюдаемой для пленки кобальта толщиной 20 Å (рис. 1, *d*). Однако контрастность расчетной картины существенно выше, чем экспериментальной. Из этого следует, что относительно толстая пленка состоит не только из кристаллитов кобальта с указанным выше эпитаксиальным соотношением, но и из кристаллитов, не имеющих преимущественных ориентационных соотношений с подложкой и ориентированных относительно друг друга случайным образом. Кроме того, диффузный фон может создаваться вследствие рассеяния электронов на атомах, локализованных в области межзеренных границ и других дефектов пленки.

Как известно, кобальт может кристаллизоваться и в гранецентрированной кубической решетке (fcc -структура). Поэтому следует рассмотреть возможность формирования на поверхности MgO(001) слоев кобальта со следующим эпитаксиальным соотношением $fcc(001) \parallel MgO(001)$, которые также должны давать картину с четырехкратной симметрией. Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 1, *g*. Видно, что четыре основных максимума расчетной картины, возникающих в ее периферийной области и соответствующих вылету электронов вдоль направлений [110], слабо выражены в экспериментальных картинах для толстых пленок. Поэтому данная кристаллическая фаза если и образуется, то лишь на самых ранних стадиях нанесения адсорбата.

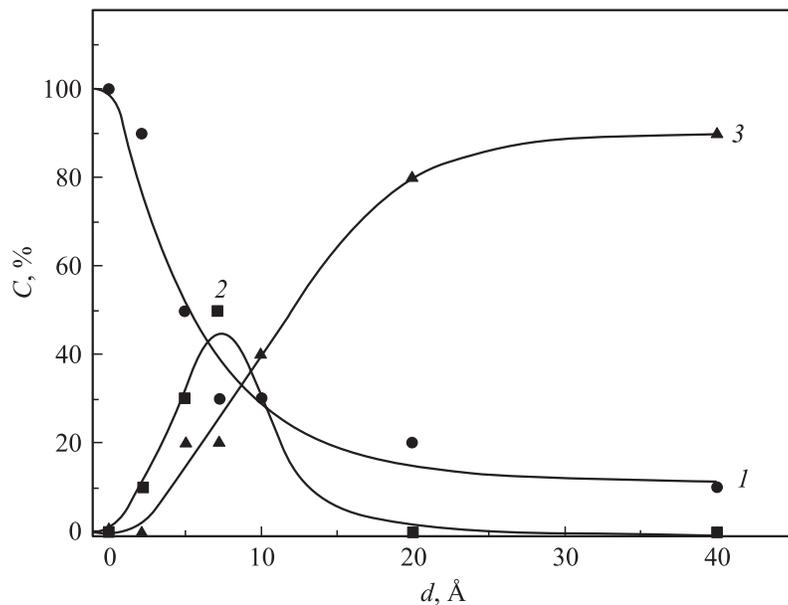


Рис. 2. Зависимости вкладов различных кристаллических фаз в наблюдаемые дифракционные картины от толщины пленки кобальта: 1 — подложка, 2 — слой кобальта с *fcc*-структурой, 3 — с *hcp*-структурой.

Для выявления кристаллической структуры пленок на начальном этапе их роста весь комплекс измеренных картин был проанализирован с помощью методики, описанной в работе [17]. Суть ее состоит в том, что каждая из экспериментальных картин рассматривается как суперпозиция эталонных картин от подложки и возможных кристаллических фаз адсорбата. Далее проводится процедура оптимизации статистических весов различных фаз, в ходе которой соответствующие коэффициенты варьируются с постоянным шагом в диапазоне от 0 до 1, и для каждого набора этих чисел проводится количественное сопоставление расчетной и измеренной картин с помощью аппарата *R*-факторов. Такая методика хорошо зарекомендовала себя для адсорбционных систем с островковым механизмом роста пленок [14]. Учитывая, что поверхность $\text{MgO}(001)$ обладает более низкой по сравнению с переходными металлами свободной поверхностной энергией, естественно предположить,

что и в нашем случае пленка кобальта растет в островковой моде и поэтому использование указанной процедуры вполне оправдано.

Использование в качестве реперных картин данных, показанных на рис. 1, *a*, *g* и *h*, позволило достаточно точно смоделировать результаты эксперимента. Это наглядно видно из сопоставления картины, наблюдавшейся после напыления 5 Å кобальта (рис. 1, *b*), с расчетной картиной (рис. 1, *f*), полученной в предположении, что островки Co занимают ~ 50% площади подложки. Причем доля в них кристаллитов Co с *fcc*-структурой составляет 60%, а с *hcp*-структурой — 40%. Хорошее согласие рассматриваемых картин свидетельствует о том, что система Co/MgO(001) действительно характеризуется островковым механизмом роста и на ранних стадиях существуют островки кобальта с *fcc*-структурой. Первый из этих выводов подтверждается также данными оже-спектроскопии.

Результаты анализа остальных картин представлены на рис. 2. На нем приведены зависимости, иллюстрирующие изменение статистического веса подложки (кривая 1) и кристаллических фаз кобальта (2, 3) с толщиной пленки. Видно, что если в области покрытий до ~ 10 Å доминирующей фазой являются островки кобальта с *fcc*-структурой, то при больших толщинах растут кристаллиты кобальта с *hcp*-структурой. Таким образом, приложение к исследованию данной системы метода визуализации кристаллического строения поверхности позволило выявить изменение кристаллической структуры пленок с увеличением их толщины, что может оказаться важным для понимания магнитных свойств сверхтонких слоев кобальта.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04–02–17651) и Министерства иностранных дел Италии (двусторонний проект „Наноструктурированные системы на поверхности“).

Список литературы

- [1] Freund H.-J. // Surf. Sci. 2002. V. 500. N 1–3. P. 271–299.
- [2] Shen J., Kirschner J. // Surf. Sci. 2002. V. 500. N 1–3. P. 300–322.
- [3] Park Y., Adenwalla S., Felcher G.P., Bader S.D. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 17. P. 12 779–12 783.
- [4] Hubert R.A., Gilles J.M. // Appl. Surf. Sci. 1984. V. 22/23. N 2. P. 631–637.

- [5] *Lairson B.M., Visokay M., Sinclair R., Clemens B.M.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 1390–1394.
- [6] *Thürmer K., Koch R., Weber M., K.H.Rieder M.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. N 9. P. 1767–1770.
- [7] *Suzuki T., Hishita S., Oyoshi K., Souda R.* // Surf. Sci. 1999. V. 442. N 2. P. 291–299.
- [8] *Fahsold G., Pucci A., Rieder K.-H.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 12. P. 8475–8483.
- [9] *Fahsold G., Priebe A., Pucci A.* // Appl. Phys. A. 2001. V. 73. N 1. P. 39–43.
- [10] *Di Bona A., Giovanardi C., Valery S.* // Surf. Sci. 2002. V. 498. N 1–2. P. 193–201.
- [11] *Sato H., Miyazaki T.* // J. Magnet. and Mag. Mat. 1998. V. 177–181. P. 1197–1198.
- [12] *Cai J.-W., Okamoto S., Kitakami O., Shimada Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. N 10. P. 104418–104425.
- [13] *Pronin I.I., Gomoyunova M.V.* // Progr. in Surf. Sci. 1998. V. 59. N 1–4. P. 53–65.
- [14] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 167. № 4. С. 24–35.
- [15] *Valeri S., di Bona A.* // Surf. Rev. Lett. 1997. V. 4. N 1. P. 141–160.
- [16] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Фараджев Н.С.* // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. № 1(7). С. 311–321.
- [17] *Pronin I.I., Valdaitsev D.A., Faradzhev N.S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 175–176. P. 83–89.