

УДК 537.622.4:539.216.2

©1994

К МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНОЙ СВЕРХСТРУКТУРЫ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК Co/Cu

О.И.Касютинч

На основании рассчитанных и экспериментальных данных показано, что вид рентгеновского профиля определяется количественным соотношением числа атомных плоскостей в единичной ячейке сверхструктуры. Предложенное разложение на составляющие известной формулы интенсивности отраженных на сверхструктуре R-лучей позволило качественно описать особенности дифракции рентгеновских лучей на структурах, состоящих из чередующихся слоев атомных плоскостей элементов разного сорта.

Исследование структуры многослойных пленок является одним из ключевых моментов в понимании и объяснении многих уникальных физических свойств этого нового класса тонкопленочных материалов. Метод дифракции рентгеновских лучей, отличающийся простотой осуществления, большой информативностью, наряду с получением экспериментальных результатов позволяет создавать численные модели сверхструктур. Необходимость модельных представлений оправдана тем, что к настоящему времени нет полной ясности в понимании физической картины одного из проявлений многослойности — сверхструктурных рефлексов на рентгеновских спектрах искусственных слоистых материалов с ультратонкими чередующимися слоями атомных плоскостей элементов разного сорта.

В работе [1] нами был проведен численный анализ рентгеновского спектра многослойной системы Co/Cu. В качестве модели для расчета была использована идеальная сверхрешетка, единичная ячейка которой состоит из n атомных плоскостей Co и m атомных плоскостей меди. Расчет интенсивности отраженных от сверхрешетки лучей производился на основании кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей [2] по формуле

$$J(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta} \left\{ \sum_{L=0, i=1}^{N, n} \exp \left[-W_{Co} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda_x} \right)^2 \right] f_{Co}(\theta) \sigma_{Co} \times \right. \\ \times \exp \left(i \frac{4\pi \sin \theta x_i}{\lambda_x} \right) + \sum_{L=0, j=1}^{N, m} \exp \left[-W_{Cu} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda_x} \right)^2 \right] f_{Cu}(\theta) \sigma_{Cu} \times \\ \left. \times \exp \left(i \frac{4\pi \sin \theta x_j}{\lambda_x} \right) \right\}^2,$$

где θ — угол дифракции, $f_{\text{Co}}(\theta)$ и $f_{\text{Cu}}(\theta)$ — функции рассеяния атомов Co и Cu, σ_{Co} и σ_{Cu} — плотности атомов Co и Cu в их плоскостях (111) ГПК решеток, W_{Co} и W_{Cu} — коэффициенты Дебая-Валлера. Более подробное описание всех констант и переменных дано в работе [1].

Координаты атомных плоскостей x_i и x_j задавались формулами

$$x_i = N(nd_{\text{Co}} + md_{\text{Cu}}) + id_{\text{Co}}, \quad i = 1 \dots n, \quad (2)$$

$$x_j = N(nd_{\text{Co}} + md_{\text{Cu}}) + nd_{\text{Co}} + jd_{\text{Cu}}, \quad j = 1 \dots m, \quad (3)$$

где N — число бислоев, d_{Co} и d_{Cu} — межслойные расстояния для плоскостей (111) Co и Cu в ГПК-решетках.

Произведенные расчеты позволили исследовать влияние количества атомных плоскостей n и m в единичной ячейке сверхструктуры на картину рентгеновского профиля. Вместе с тем в работе поставлен ряд вопросов, потребовавших дополнительных расчетов и сопоставлений с экспериментальными данными. Было не ясно, почему не совпадают межплоскостные расстояния $d_{\text{Co}}^{(111)}$ и $d_{\text{Cu}}^{(111)}$, входящие в расчетную формулу в виде констант и полученные по формуле Вульфа-Брэгга из углового положения максимумов интенсивности на рассчитанном спектре. Аналогичные противоречия пытались объяснить авторы работы [3]. Кроме того, во многих работах, посвященных рентгеноструктурным исследованиям многослойных систем, наблюдалось несоответствие значений периода сверхструктуры Λ , рассчитанных по формулам

$$\Lambda = nd_A + md_B, \quad (4)$$

$$\Lambda = \frac{\lambda_x}{2(\sin \theta - \sin \theta^\pm)}, \quad (5)$$

где λ_x — длина волны рентгеновского излучения; θ^\pm — угловое положение сателлитных отражений со стороны больших (+) и меньших (-) углов.

Для того чтобы ответить на эти и другие вопросы, представим формулу (I) в виде суммы трех составляющих, обозначив предварительно первую сумму под знаком модуля через A , вторую через B ,

$$J_\Sigma = |A + B|^2 = AA^* + BB^* + AB^* + BA^* = J_1 + J_2 + J_{12}, \quad (6)$$

где A , B — комплексные числа вида $e^{i\varphi}$, описывающие волновой характер процесса дифракции рентгеновских лучей; A^* , B^* — их комплексно-сопряженные.

Таким образом, суммарная интенсивность J_Σ является результатом сложения и взаимодействия трех составляющих: $J_1 = AA^*$, $J_2 = BB^*$ описывают вклад в общую интенсивность волн, отраженных от плоскостей Co (111) и Cu (111) соответственно; $J_{12} = AB^* + BA^*$ характеризует взаимодействие волн, дифрагированных на искусственной сверхструктуре в целом. Наглядный результат такого разложения представлен на рис. 1. Возвращаясь к формуле Вульфа-Брэгга и ее преобразованному виду (5), следует отметить, что имеется существенная разница между картиной дифракции рентгеновских лучей на атомных плоскостях одного элемента (случай массового образца или однородной пленки)

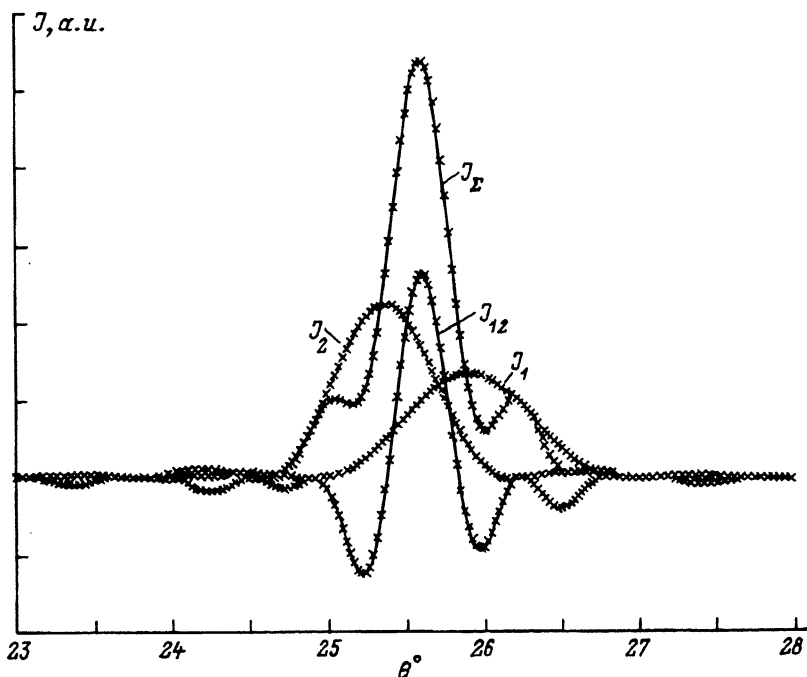


Рис. 1. Рассчитанный рентгеновский спектр J_{Σ} двухкомпонентной искусственной сверхструктуры Co/Cu ($n = 27$, $m = 33$), состоящий из составляющей интенсивности R-лучей, дифрагированных на n плоскостях кобальта — J_1 ; на m плоскостях меди — J_2 ; интерференционной составляющей — J_{12} .

и случае, когда структура состоит из n плоскостей атомов одного сорта и m плоскостей атомов другого сорта (Co и Cu, например). В первом случае на угловое положение структурного рефлекса влияет множество причин (наличие дефектов, примесей, возникновение напряжений), приводящих в сжатие или расширение межплоскостных расстояний в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, и соответственно к смещению структурного рефлекса в область больших или меньших углов. Формула Вульфа-Брэгга, выведенная из геометрического построения хода падающих и отраженных лучей ($2d \sin \theta = n\lambda_x$) от плоскостей атомов одного сорта, позволяет по известному угловому положению максимума интенсивности рассчитать межплоскостное расстояние. Когда же пленка является упорядоченно-неоднородной в перпендикулярном ее поверхности направлении, т.е. многослойной, то существенное влияние на распределение интенсивности оказывает взаимодействие, т.е. интерференция волн, отраженных от плоскостей атомов разного сорта. Причем, как оказалось, вклад составляющих J_1 , J_2 и J_{12} в результирующее распределение интенсивности $J_{\Sigma}(\theta)$ существенно зависит от значений параметров ячейки сверхструктуры n и m и их соотношения. Рассмотрим конкретные случаи.

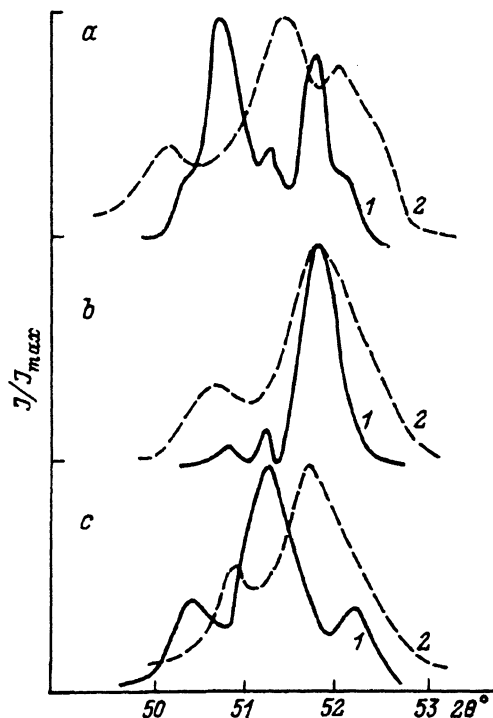


Рис. 2. Рассчитанные (1) и экспериментальные (2) спектры для многослойной системы Co/Cu, состоящей из бислоев, для которых $n = 41$, $m = 40$ (a), $n = 139$, $m = 33$ (b), $n = 90$, $m = 100$ (c).

1) Если $n, m < 60$, то рассчитанный рентгеновский профиль представляет собой один основной рефлекс, занимающий промежуточное положение между $2\theta_{\text{Co}}^{(111)}$ и $2\theta_{\text{Cu}}^{(111)}$ и спутанные отражения малой интенсивности (рис. 2, 1, a). Во многих работах (например, [4]) авторы, наблюдая аналогичный R-спектр экспериментально, делали вывод о когерентности сверхструктуры и о существовании решетки, характеризующейся средним между d_A и d_B межплоскостным расстоянием (A, B — материалы, входящие в систему). Но такой вывод, по всей видимости, не является верным, так как промежуточное (между $2\theta_A$ и $2\theta_B$) расположение структурного рефлекса не обозначает, что межплоскостное расстояние также имеет значение, лежащее между d_A и d_B . Ведь такое же распределение интенсивности, рассчитанное для модели идеальной сверхструктуры, было получено в наших расчетах при условии, что имеется n плоскостей Co, m плоскостей Cu и абсолютно резкий переход от $d_{\text{Co}}^{(111)} = 2.047 \text{ \AA}$ к $d_{\text{Cu}}^{(111)} = 2.088 \text{ \AA}$. Разложение такого спектра на три составляющие (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что при значениях $n, m < 60$ существенную роль на распределение $J_{\Sigma}(\theta)$ оказывает интерференционный член $J_{12}(\theta)$.

2) $m < 60, n = 55, 69, 139$. Основной рефлекс по мере увеличения значения n смещается в область больших углов, и при $n = 139$ его положение соответствует $2\theta_{\text{Co}}^{(111)} = 51.9$, т.е. перераспределение интенсивности происходило в сторону больших углов за счет увеличения вклада первого члена разложения $J_1(\theta)$ (рис. 2, 2, a).

3) Если зафиксировано $n < 60$, а m увеличивается до 100, то происходит смещение основного рефлекса к угловому положению, соответствующему $2\theta_{\text{Cu}}^{(111)} = 50.9^\circ$.

4) n и m растут одновременно. Сначала ($n, m \sim 70$) происходит разбиение основного рефлекса на два, которые при дальнейшем увеличении $n, m \sim 150$ четко разделяются на $2\theta_{\text{Co}}^{(111)} = 51.9^\circ$ и $2\theta_{\text{Cu}}^{(111)} = 50.9^\circ$, т.е. при таком наборе n и m роль интерференционного члена J_{12} слаба, а компоненты разложения J_1 и J_2 определяют вид распределения $J_\Sigma(\theta)$ (рис. 2, 3, а).

Экспериментальные спектры (рис. 2, а-с) в сопоставлении с рассчитанными по модели идеальной сверхструктуры были получены для образцов многослойных пленок Co/Cu, электроосажденных из одного электролита в импульсном режиме по методике, описанной в работе [5]. Для получения качественной картины фазового состава и с целью исключения возможного влияния подложки на процессы зарождения и роста электролитического осадка Co/Cu (в условиях электроосаждения велика роль эпитаксии) осаждение велось на подложки из ситалла с химически осажденным на него подслоем NiP (аморфный, немагнитный). Оценка толщины слоев, составляющих систему Co/Cu, производилась по определенной ранее скорости и заданным длительностям импульсов осаждения чередующихся элементов Co и Cu. Приняв во внимание то, что многие факторы, влияющие на распределение интенсивности рентгеновских лучей, дифрагированных на реальной сверхструктуре, такие как флуктуации размеров единичной ячейки, наличие искажений межплоскостных расстояний у границы раздела двух слоев и т.п., в данной численной модели не учитывались, можно говорить о хорошем соответствии рассчитанных и экспериментальных спектров для многослойных систем Co/Cu с конкретными значениями n и m . Следовательно, осуществимо решение обратной задачи: по известному спектру, полученному экспериментально, определить значение параметров сверхструктуры n и m . Период сверхструктуры, определенный как $\Lambda = nd_A + md_B$ по вычисленным таким образом значениям n и m , будет иметь значение в большей степени приближенное к реальному, нежели значение Λ , определенное по формуле

$$\Lambda = \frac{\lambda_x}{2(\sin \theta - \sin \theta \pm)}$$

Таким образом, проведенные дополнительные расчеты с использованием разложения $J_\Sigma(\theta) = J_1(\theta) + J_2(\theta) + J_{12}(\theta)$ позволили ответить на вопросы, поставленные в работе [1].

1) Для искусственных сверхструктур слоистого типа (многослойные пленки) нет простой известной связи (формула Вульфа-Брэгга) между угловым положением максимума интенсивности на R-спектре и межплоскостным расстоянием d .

2) Распределение интенсивности по θ определяется значениями количества атомных плоскостей (n и m) в слоях чередующихся элементов, их соотношением.

3) Расчет периода мультислойной структуры из сателлитных отражений у основных структурных рефлексов, так же как и имеющиеся

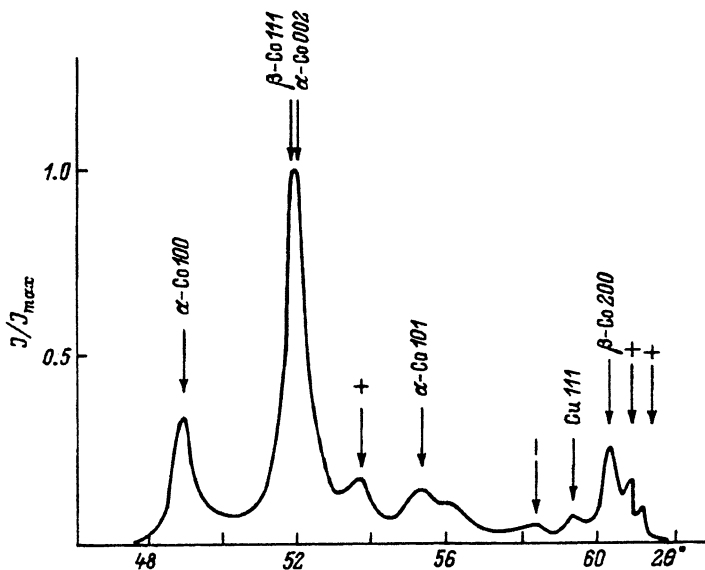


Рис. 3. Рентгенограмма многослойной пленки Co/Cu, имеющей толщину слоев $h_{Co} = 140$ nm.

в экспериментальных работах выводы о существовании системы, характеризующейся промежуточной между d_A и d_B величиной межплоскостного расстояния, не является истинным.

4) Само по себе наличие спутников или структурных рефлексов, занимающих промежуточное положение между $2\theta_A$ и $2\theta_B$ на рентгеновском экспериментальном спектре, естественно является отражением того факта, что в исследуемой системе имеется чередование слоев элементов А и В. Все же количественные оценки и расчеты параметров сверхструктуры (период, количество атомных плоскостей в слое) необходимо осуществлять на основе кинематической теории рассеяния с учетом роли взаимодействия R -лучей, отраженных от плоскостей разного сорта атомов.

Следует также отметить, что в данной работе велась речь о многослойной структуре Co/Cu, у которой толщины слоев были $h_{Co} = 10 \div 300$, $h_{Cu} = 10 \div 150$ Å.

Результаты исследования магнитных свойств и микроструктуры таких Co/Cu, а также более сложных систем CoNiW/Cu, CoFeP/Cu, Fe/Cu изложены в работах [6-8].

Выход за границы указанного выше интервала ($h_{Co} > 300$ Å) позволил получить структуру, характеризующуюся наличием трех фаз: ГЦК Cu, ГЦК Co, ГПУ Co (рис. 3). Аналогичный результат был получен для системы CoNiW/Cu [8]. Появление рефлексов, которые, очевидно, относятся к ГПУ Co: $2\theta = 48.9^\circ$ ($\alpha - Co(100)$), $2\theta = 55.4^\circ$ ($\alpha - Co(101)$), говорит о том, что до толщин слоя ~ 300 Å кобальт растет эпитаксиально в ГЦК фазе на ГЦК меди. Затем происходит фазовый переход, и далее слой кобальта формируется в равновесной ГПУ фазе. Полученная таким образом система еще более неоднородна по своему фазовому составу и требует отдельного исследования, так же как и другие, полу-

ченные в режимах сверхкоротких импульсов (несколько миллисекунд), пленки Co/Cu. В этом случае не происходит формирования слоя (под слоем понимается кристаллическое образование, имеющее свою кристаллографическую структуру, размеры которого в плоскости покрытия на несколько порядков превосходят размеры по нормали), а имеются отдельные вкрапления магнитной фазы (Co, Fe и пр.) в немагнитной матрице (Cu), или наоборот. Такого типа неоднородность также формируется при электроосаждении в импульсном режиме из одного электролита. Указанный метод позволяет получать широкий спектр нового класса магнитных материалов — пространственно-модулированных структур: мультислойные магнитные пленки, нанокристаллитные системы и неоднородные сплавы [9].

Полученные результаты по изменению температурной зависимости намагниченности [10] говорят о сложном характере магнитного взаимодействия, о наличии как прямого ферромагнитного взаимодействия между магнитными «островками» Co, так и антиферромагнитного, что создает предпосылки проявления гигантского магнитосопротивления у систем, имеющих такой тип неоднородности. Исследования, начатые в этом направлении, находятся в начальной стадии.

Список литературы

- [1] Касютич О.И., Федосюк В.М., Макутина Л.Н., Макутин Г.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. N 9. С. 2861–2866.
- [2] Moyer K.E., Felecher G.P., Sinno S.K. et al. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 11. P. 6608–6610.
- [3] Kim C., Qadru S.B., Lubitz P. et al. // Mater. Sci. Engineer. 1990. V. A126. P. 25–28.
- [4] Gyorgy E.M., McWhan D.B., Dillon J.F. et al. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 11. P. 6739–6747.
- [5] Федосюк В.М., Шелег М.У., Касютич О.И., Козич Н.Н. // Поверхность. 1991. Т. 33. N 11. С. 115–119.
- [6] Fedosyuk V.M., Kasyutich O.J. // J. Magn. and Magn. Mater. 1993. V. 125. P. 330–334.
- [7] Vasilyev E.A., Tkachenko T.M., Fedosyuk V.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1992. V. 111. P. 34–38.
- [8] Fedosyuk V.M., Kasyutich O.J. // Thin. Solid. Films. 1993. V. 230. P. 4–6.
- [9] Федосюк В.М. // Зарубежная радиоэлектроника. 1994. № 2–3 (принята к опубликованию).
- [10] Федосюк В.М., Касютич О.И., Мухортов В.В. // Металлы. 1994 (принята к опубликованию).

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
28 февраля 1994 г.