10;11;12

Особенности перераспределения кобальта по поверхности пленок неоднородных сплавов кобальт-медь

© А.И. Стогний, С.В. Корякин, Н.Н. Новицкий

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия e-mail: stognij@ifttp.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 13 сентября 2001 г. В окончательной редакции 15 марта 2002 г.)

Приведены результаты сравнительного анализа поверхности электролитически осажденных пленок $Co_x Cu_{100-x}$ (x = 8, 11 и 20 at%) толщиной до 1 μ m и пленок толщиной до 0.2 μ m, полученных осаждением продуктов распыления мишеней, составленных из электроосажденных пленок соответствующего состава, пучком ионов аргона. Использованы методы атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Данные последней свидетельствуют об отсутствии кобальта на поверхности электроосажденных пленок, о его наличии в объеме и на поверхности пленок, полученных ионным распылением, о менее существенных расхождениях в линиях фотоэлектронных спектров меди у пленок одного состава, полученных разными способами. Для объяснения полученных результатов предложена качественная модель, согласно которой процессы слияния субзерен основной медной компоненты в крупные образования с последующим приобретением ими на свободной поверхности вида островков правильной овальной формы способствуют миграции атомов кобальта со свободной поверхности в область приповерхностных пор. Наличие определенной доли высокоэнергетических частиц в потоке продуктов распыления мишеней и бомбардировка ими фронта поверхности роста пленок, полученных ионным распылением, сопровождается внедрением наиболее быстрых распыленных атомов кобальта в медную матрицу в виде точечных дефектов.

Введение

Вопросам упорядочения на поверхности однородных сплавов металлов уделяется в научной литературе существенное внимание ввиду большой практической значимости свойств самих сплавов и фундаментальной важности процессов, протекающих при упорядочении [1–4]. Так, в [1,2] показано, что в однородных сплавах металлов, где один из компонентов является химически более активным, наблюдается формирование развитой пористой поверхностной структуры из более инертного компонента в результате перераспределения этого компонента по поверхности после удаления химически активной составляющей, например, селективным растворением в электролите. К сожалению, в этих работах отсутствуют данные анализа состава формируемой пористой структуры. В работах [3,4] рассматриваются особенности процесса сплавления, протекающего в условиях высокого вакуума при осаждении хрома на поверхность железа и, наоборот, при осаждении железа на поверхность хрома. Показано, что перераспределение элементов в области интерфейса после осаждения играет существенную роль при формировании многослойных структур железо-хром в целом и их магнитных свойств в частности.

Тонкие пленки неоднородных магнитных сплавов кобальт-медь также являются объектом интенсивных научных исследований [5], однако анализ состава их поверхности представлен в гораздо меньшем объеме. Здесь большее внимание уделяется вопросам структурного упорядочения, которое рассматривается или на

примере ультратонких пленок кобальта на поверхности более толстых пленок меди в случае мультислойных структур [6], или на примере ультратонких пленок кобальта на монокристаллической поверхности меди [7]. Предлагаемая работа посвящена анализу состояния поверхности и приповерхностной области тонких пленок кобальт-медь и является продолжением [8,9]. На основе сравнительного анализа состояния поверхностей пленок, полученных в равновесных условиях электроосаждения, и пленок, полученных в существенно неравновесных условиях ионного распыления электроосажденных пленок как мишеней, сделана попытка дать объяснение особенностям процесса упорядочения кобальта на поверхности.

Экспериментальная методика

Пленки Со_xСu_{100-x} (6 $\leq x \leq$ 35) толщиной до 1 μ m осаждались из электролита, состав которого вместе с методикой осаждения были взяты из [10]. Аналогично [10] состав пленок изменялся варьированием концентрации сульфата кобальта в электролите при постоянстве остальных условий. Далее часть электроосажденных пленок (ЭОП) одного состава использовалась в качестве мишеней для ионного распыления. Ионное распыление проводилось на установке, описанной в [11]. Пучок ионов аргона имел энергию 1 keV и плотность тока пучка ионов 0.25 mA/cm². Предельный вакуум составлял не хуже 10⁻⁴ Pa, а рабочий вакуум — не хуже 2 · 10⁻² Pa. В результате сбора продуктов распы-

ления получались пленки толщиной около 0.2 µm, далее по тексту они называются ионно-лучевыми пленками (ИЛП). Подложки размером 20 × 20 mm для осаждения ЭОП и ИЛП изготавливались из одного листа прокатанной фольги меди толщиной 50 µm. Непосредственно перед осаждением поверхность подложек травилась в 5%-ном растворе соляной кислоты и производилась последовательная очистка их поверхности вначале пучком ионов кислорода, а потом пучком ионов аргона. В обоих режимах очистки задавались плотность тока пучка ионов 0.2 mA/cm² и их энергия 400 eV. Оптический микроскоп "NU-2" (Германия) с увеличением до шестисот крат применялся для визуального осмотра образцов. Сканирующий электронный микроскоп "Nanolab-7" с дополнительным энергодисперсным анализатором "System 810-500" (Англия) использовался для анализа состояния поверхности (РЭМ изображение) и для определения объемного состава пленок (электроннозондовый микроанализ). Атомно-силовой микроскоп (АСМ) "Фемтоскан-001" (МГУ, Россия) с кремниевым кантиливером ("Park Scientific", США), работающий в контактном режиме, применялся для получения АСМ изображений поверхности. Анализ поверхностного слоя толщиной до 5 nm проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Магниевый катод (линия MgK_{α}, энергия фотонов 1253.6 eV) служил источником рентгеновского излучения в РФЭС спектрометре. Калибровка шкалы энергии связи производилась относительно линии C(1s), дополнительно регистрировались линии O(1s), Co(2p) и Cu(2p). Поверхность образцов площадью 5 × 5 mm предварительно подвергалась ионной очистке пучком ионов аргона энергией 500 eV и током пучка ионов $10 \mu A$ источника ионов спектрометра в течение 5 min. Более длительная очистка поверхности производилась при проведении анализа приповерхностного слоя.

Экспериментальные результаты

Анализ поверхности рассматриваемого набора составов ЭОП показал, что в качестве распыляемых мишеней могут быть использованы только пленки с содержанием кобальта 8 $\leq x \leq$ 20 at%. Так, поверхности пленок с содержанием кобальта $x < 8 \, {\rm at}\%$ не имели металлического блеска и представляли собой совокупность отдельных неоднородностей случайной формы. На рис. 1, а показано РЭМ изображение характерного участка ЭОП Со₆Си₉₄. Видно, что поверхность не является сплошной, а размеры крупных неоднородностей превышают 1 µm. Отсутствие сплошной поверхности у ЭОП с содержанием кобальта x < 8 at% не позволяет проводить адекватный анализ состояния поверхности методами РФЭС и АСМ. Кроме этого, отсутствие определенности в том, что считать толщиной у этих пленок, не позволяет конкретизировать условия ионного распыления. ЭОП с содержанием кобальта $x \ge 8$ at% имели сплошную



Рис. 1. РЭМ изображения поверхностей электроосажденных пленок Co_6Cu_{94} (*a*) и Co_8Cu_{92} (*b*).

поверхность с характерным металлическим блеском. На рис. 1, b показано характерное РЭМ изображение участка поверхности ЭОП с содержанием кобальта x = 8 at%. РЭМ изображение позволяет выявить на фоне относительно сплошной поверхности, состоящей из равномерно расположенных впадин и выступов, наличие лишь небольшого числа неоднородностей правильной округлой формы с гораздо меньшими размерами, чем размеры крупных неоднородностей на поверхности ЭОП с содержанием кобальта x < 8 at%. По мере увеличения содержания кобальта от 8 до 35 at% поверхность ЭОП принимает более глянцевый вид, оттенок цвета поверхности изменяется от несколько красного до более белого цвета, количество и размеры отдельных крупных поверхностных неоднородностей уменьшаются. Однако во время ионного распыления ЭОП с содержанием кобальта x > 20 at% было зафиксировано растрескивание и вспучивание отдельных областей пленок вплоть до отшелушивания от подложек, что обусловило появление неконтролируемого вклада от медной подложки в состав потока распыляемого материала. Поэтому пленки с содержанием кобальта 20 < x < 35 at% были исключены из дальнейшего рассмотрения.



Рис. 2. РФЭ спектры поверхностей электроосажденных пленок (линия Cu(2p) Co_8Cu_{92} (*a*), $Co_{11}Cu_{89}$ (*b*), $Co_{11}Cu_{89}$ после дополнительной ионной очистки (*c*), $Co_{20}Cu_{80}$ (*d*), линия Co(2p) Co_8Cu_{92} (*e*), $Co_{11}Cu_{89}$ (*f*), $Co_{11}Cu_{89}$ после дополнительной ионной очистки (*g*), $Co_{20}Cu_{80}$ (*h*)).



Puc. 3. PΦЭ спектры пленок, полученных ионно-лучевым распылением (линия $Cu(2p) Co_8Cu_{92}(a)$, $Co_{11}Cu_{89}(b)$, $Co_{11}Cu_{89}$ после дополнительной ионной очистки (*c*), $Co_{20}Cu_{80}(d)$, линия $Co(2p) Co_8Cu_{92}(e)$, $Co_{11}Cu_{89}(f)$, $Co_{11}Cu_{89}$ после дополнительной ионной очистки (*g*), $Co_{20}Cu_{80}(h)$).

Линии Cu(2p) и Co(2p) РФЭ спектров поверхностей ЭОП характерных составов Со₈Си₉₂, Со₁₁Си₈₉ и Со₂₀Си₈₀ показаны на рис. 2. Состав сплавов определялся методом электронно-зондового микроанализа. Видно, что линия Cu(2p) поверхности образца Co_8Cu_{92} является наименее интенсивной по сравнению с линиями Cu(2p) поверхности образцов других составов, несмотря на то что объемная концентрация медной компоненты у пленок Со₈Си₉₂ наибольшая. Дополнительная ионная очистка поверхностей в течение 10 min привела к заметному увеличению интенсивности линии Cu(2p) поверхности только для ЭОП состава $Co_{11}Cu_{89}$ (рис. 2, c) и не вызывала заметных изменений формы спектров. Следовательно, между значениями содержания меди в объеме и их поверхностными концентрациями существуют различия. Однако относительный рост поверхностной концентрации меди при уменьшении ее содержания в объеме может в определенной степени быть обусловлен и относительным увеличением поверхностной плотности ЭОП. Это согласуется также с выводами о росте степени гладкости и однородности поверхности по мере увеличения содержания кобальта в составе, сделанными на основе РЭМ изображений и визуальных наблюдений. Кроме того, интенсивность линий C(1s) и O(1s) исходной поверхности образца Со₈Си₉₂ была максимальной по сравнению с другими образцами и мало изменялась после ионной очистки различной продолжительности, а у образцов Co₁₁Cu₈₉ и Со₂₀Си₈₀ уменьшалась после ионной очистки до постоянного значения. Это также свидетельствует в пользу относительно большей поверхностной плотности ЭОП с большим содержанием кобальта. Однородный характер распределения кобальта по толщине, ранее установленный для ЭОП рассматриваемого набора составов в [8–10], вместе с предположением о статистическом характере распределения кобальта по поверхности позволяли допустить существование особенностей и в поведении линии Со(2*p*) РФЭ спектра поверхности исследуемых образцов, обусловленные особенностями поведения поверхностной концентрации компонентов по мере изменения объемной концентрации меди. Однако на полученных РФЭ спектрах линии Co(2p) поверхности не удалось разрешить как с изменением содержания кобальта в составе (рис. 2 е, g), так и после ионной очистки различной длительности (рис. 2). Согласно этим данным, в поверхностном слое толщиной менее 5 nm ЭОП рассматриваемых составов кобальт отсутствует как на исходной поверхности, так и на поверхности, подвергнутой ионной очистке.

Образцы ИЛП толщиной около $0.2\,\mu$ m, согласно данным электронно-зондового микроанализа, имели тот же состав, что и ЭОП, используемые в качестве мишеней. Все ИЛП характеризовались одинаково гладкими по внешнему виду поверхностями с характерным металлическим блеском и более белым оттенком у образцов с большим содержанием кобальта в объеме. РФЭ спектры поверхности ИЛП приведены на рис. 3. Линия

Cu(2p) поверхности Co_6Cu_{94} (рис. 3, *a*) имеет, как и в случае ЭОП, меньшую интенсивность по сравнению с линиями примерно одинаковой интенсивности Cu(2*p*) поверхностей образцов Си₁₁Со₈₉ (рис. 3, b) и Со₂₀Си₈₀ (рис. 3, d). Дополнительная ионная очистка поверхности практически не сказывалась на форме и интенсивности линии Cu(2p) (рис. 3, c). Для образцов всех составов линии примесей углерода и кислорода имели максимальную интенсивность на исходной поверхности и после ионной очистки в течение нескольких минут их интенсивность в два-три раза снижалась, приобретая постоянные значения. Последнее свидетельствовало в пользу того, что основная часть примесей органической природы находится непосредственно на поверхности, их происхождение обусловлено в основном условиями хранения. Меньшая часть примесей, которая имеет постоянную концентрацию по толщине, обусловлена вакуумными условиями ионного распыления и наличием примесей в мишенях. Характер поведения линии Cu(2p)РФЭ спектра в зависимости от объемного состава пленок позволяет предположить, что, как и в случае ЭОП, большая поверхностная плотность медной компоненты наблюдается для образцов составов Co₁₁Cu₈₉ и Со₂₀Си₈₀, а меньшая — Со₈Си₉₄. Однако в отличие от случая ЭОП линии Со(2*p*) РФЭ спектра поверхности ИЛП разрешаются для всех образцов рассматриваемых составов (рис. 3, e-h). Интенсивность линии Co(2p) тем больше, чем больше содержание кобальта в объемном составе (рис. 3, e, f, h). РФЭ спектр кобальта слабо зависит от длительности ионной очистки (рис. 3, g). Он имеет сложный вид для ИЛП всех составов и содержит ряд пиков, смещенных относительно значения энергии связи для металлического кобальта 778 eV в сторону бо́льших значений, что свидетельствует о неоднородном характере окружения атомов кобальта в поверхностном слое [12].

АСМ изображения характерных участков поверхности подложки и пленок на примере ЭОП Co₁₁Cu₈₉ и ИЛП Со11Си89 показаны на рис. 4. Видно, что текстура поверхности подложки, обусловленная прокаткой меди при изготовлении фольги (рис. 4, a) не проявляется на поверхности ЭОП (рис. 4, b). Поверхность ИЛП (рис. 4, c) является более однородной вдоль направления прокатки, чем поперек. Видно также, что даже относительно малой толщины $\sim 0.2\,\mu m$ ИЛП оказывается достаточно для сглаживания характерных неровностей рельефа поверхности подложки от исходного значения около 30 nm до менее ~ 10 nm. Поверхность ЭОП состоит из сравнительно крупных островков, в основном с плавными формами и высотой в десятки нанометров, но с различными поперечными размерами. Между островками находятся относительно небольшие по площади мелкие впадины и редкие, но глубокие крупные впадины площадью более 100 × 100 nm. Такой вид поверхности характерен для пленок, полученных методом электроосаждения, а наличие крупных впадин можно связать с существованием



Рис. 4. АСМ изображения поверхностей медной подложки (a), электроосажденных пленок Co₁₁Cu₈₉ (b) и пленок Co₁₁Cu₈₉, полученных ионным распылением (c).

областей пониженной плотности в электроосажденных пленках или несквозных поверхностных пор [13].

Обсуждение результатов

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о существовании отличий в процессах упорядочения в объеме и на поверхности пленок неоднородных сплавов СоСи. Относительно однородное распределение кобальта наблюдается только по объему ЭОП, включая поверхностный слой толщиной $\sim 0.1 \,\mu$ m, что согласуется с ранее полученными результатами [8–10]. Непосредственно на поверхности компоненты сплава перераспределяются таким образом, что кобальт, согласно данным РФЭС, отсутствует (рис. 2, e, f). Если происходит непрерывное ионное распыление поверхности (в нашем случае со скоростью $\sim 10...30 \, \text{nm} / \text{min}$), то поверхностное перераспределение кобальта не успевает происходить, он распыляется вместе с медной матрицей, причем его доля в распыляемом потоке пропорциональна объемной концентрации Поэтому составы ИЛП и их мишеней из ЭОП соответствуют друг другу. Прерывание процессов ионной очистки в РФЭ спектрометре или ионного распыления в ионно-лучевой установке приводит к восстановлению дефицита кобальта на поверхности ЭОП (рис. 2, g, h). Согласно данным конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии [9], где резонансный атом железа фиксировался только в чисто медном или в смешанном окружении кобальт-медь в поверхностном слое толщиной до $0.15\,\mu m$, можно предположить, что кобальт в области свободной поверхности также находится в виде мелких наноразмерных образований, распределенных по поверхности медной матрицы. Если считать островки правильной формы (рис. 4, b) свободной поверхностью медной матрицы, формирующейся во время роста ЭОП путем слияния субзерен размерами ~ 10 nm, как это было показано ранее в [10], то можно предположить, что при этом в результате миграции по поверхности атомы кобальта занимают более энергетически выгодные положения в окрестности областей пониженной плотности (поверхностных пор), а не непосредственно на свободной поверхности медной матрицы (если дополнительно принять во внимание отсутствие сплавляемости между медью и кобальтом в массивном состоянии). Во время ионного распыления на поверхность оказывается воздействие ионно-пучковой плазмой и ионным облучением, поэтому она перестает быть свободной, одновременно изменяются условия для поверхностного перераспределения кобальта и в результате наблюдается обычное послойное распыление поверхности, т.е. за относительно большие промежутки времени распыляются как медь, так и кобальт пропорционально объемным концентрациям. После прекращения действия облучения свободная поверхность вновь приобретает внешний вид, близкий к исходному состоянию, что было ранее показано и в [8]. В рассматриваемом нами случае ЭОП поверхностный дефицит кобальта существует как до (рис. 3, e, f), так и после (рис. 3, g, h) воздействия ионного облучения, т.е. является в определенном смысле восстанавливаемым и его происхождение связано не со спецификой применения РФЭС для анализа состояния поверхности [12], а с особенностями протекания процессов упорядочения на поверхностях рассматриваемых неоднородных сплавов.

Для объяснения различий между состоянием поверхности ЭОП и ИЛП одного состава на однотипных подложках нужно принять во внимание, что осаждение ИЛП протекает в более неравновесных условиях, чем для ЭОП. Одна из причин неравновесности условий распыления заключается в характере функции распределения по энергиям потока распыляемых атомов кобальта

и меди. Этот поток условно можно разбить на две части: основную, состоящую из распыленных атомов со средней энергией, примерно равной теплоте испарения (для кобальта — 4.43 eV/atom, для меди — 3.52 eV/atom), и высокоэнергетическую (до 10% от общего потока), состоящую из атомов с энергией $\sim 40...200 \,\text{eV}$ [14]. Энергия атомов высокоэнергетического "хвоста" функции распределения оказывается достаточной для реализации режима "автооблучения" поверхности роста ИЛП. Согласно оценкам, проведенным с использованием программы SRIM2000 [www.srim.org], средний пробег атомов кобальта с энергией 50 eV в массивной матрице меди составляет $0.4 \pm 0.1 \, \text{nm}$ и сопровождается образованием 0.6 вакансии / ион, с энергией 100 eV — $0.5 \pm 0.1 \,$ nm и 1.4 вакансии / ион, с энергией 150 eV — 0.5 ± 0.2 nm и 2.2 вакансии/ион соответственно. Следовательно, часть атомов кобальта высокоэнергетического "хвоста" в состоянии внедряться в процессе осаждения в медную матрицу в виде точечных дефектов. Естественно, что концентрация этих атомов кобальта в поверхностном слое значительно меньше объемной, а их РФЭ спектры из-за плотного медного окружения существенно отличаются от РФЭ спектра поверхности чистого кобальта [12], что согласуется с приведенными данными (рис. 3, е-h). Косвенно существование режима "автооблучения" подтверждается преимущественным заполнением впадин рельефа подложки по сравнению с выступами во время роста ИЛП и большей однородностью последних вдоль направления прокатки (рис. 4, с). Эти особенности свидетельствуют о существовании определенной анизотропии в самом процессе осаждения, которая как раз и может быть обусловлена существованием высокоэнергетической части потока распыленных атомов, стимулирующей при столкновении с поверхностью поверхностную миграцию адатомов вдоль линий прокатки, а не поперек. Наличие облучения при осаждении также способствует образованию более мелких островков с более плотной упаковкой в случае ИЛП по сравнению с ЭОП одного состава.

Заключение

Приведенные результаты сравнительных исследований состояния поверхностей пленок неоднородных сплавов СоСи, полученных электроосаждением и ионнолучевым распылением, указывают на существование принципиальных различий в распределении кобальта, которые необходимо учитывать при анализе свойств этих сплавов. Перераспределение несвязанной компоненты кобальта по свободной поверхности медной матрицы в процессе осаждения и наличие внедренных в виде точечных дефектов атомов кобальта в зерна меди при ионно-лучевом распылении необходимо учитывать при рассмотрении вопросов формирования интерфейса в пленках неоднородных сплавов СоСи, особенно при получении многослойных структур. В заключение авторы выражают свою благодарность В.М. Федосюку и Т.А. Точицкому за дискуссии, которые стимулировали появление данной работы и особую благодарность О.М. Стукалову и К.Н. Каспарову за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Stratmann M., Rohwerder M. // Nature. 2001. Vol. 410. P. 420–423.
- [2] Erlebacger J., Aziz M.J., Karma A. et al. // Nature. 2001. Vol. 410. P. 450–453.
- [3] Davies A., Stroscio J.A., Priece D.T., Celotta R.J. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. N 22. P. 4175–4178.
- [4] Choi Y.J., Jeong I.C., Park J.-Y. et al. // Phys. Rev. 1999.
 Vol. 59. N 16. P. 10918–10291.
- [5] Keefe A.P., Kasyutich O.I., Schwarzacher W. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. N 7. P. 1002–1004.
- [6] Shima M., Salamanca-Riba L., Moffat T.P., McMichael R.D. // JMMM. 1999. Vol. 198–199. P. 52–54.
- [7] Allenspach R., Bischof A., Dürig U. // Surf. Sci. 1997. Vol. 381.
 P. L573–L580.
- [8] Стогний А.И., Корякин С.В. // Поверхность. 2001. № 6. С. 74–79.
- [9] Стогний А.И., Корякин С.В., Вирченко В.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 87–94.
- [10] Tochitskii T.A., Jones G.A., Blythe H.J. et al. // JMMM. 2001. Vol. 224. P. 221–232.
- [11] Стогний А.И., Свирин В.Т., Тушина С.Д. и др. // ПТЭ. 2001. № 3. С. 151–154.
- [12] Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by D. Briggs, M.P. Seach. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1983. 600 p.
- [13] Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. // Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
- [14] Thompson M.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1987. Vol. B 18. P. 411–429.