

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОГО ДЕФИЦИТА КОБАЛЬТА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК НЕОДНОРОДНЫХ СПЛАВОВ CoCu

А.И. Стогний¹⁾, С.В. Корякин²⁾

¹⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников, Национальная академия наук Беларуси, 220072, Минск, ул. П. Бровки 17, E-mail: stognij@ifftp.bas-net.by

²⁾ Минский НИИ радиоматериалов, 220024, Минск, ул. Кижеватова 86.

В работе исследуется природа аномального поверхностного дефицита Co по сравнению с объемным содержанием в пленках неоднородных сплавов Co_xCu_{100-x} ($5 < x < 20$), полученных методом электроосаждения. Показано, что дефицит Co не наблюдается в пленках CoCu, полученных методом ионного распыления с использованием в качестве мишени электроосажденных пленок аналогичного состава. Полученные результаты указывают на то, что причиной дефицита Co на поверхности электроосажденных пленок CoCu являются сильно неоднородный характер рельефа поверхности данных пленок, низкая плотность поверхностных слоев, большое количество пор вблизи поверхности. Результаты получены с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), конверсионной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС), атомной силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА).

Введение

Известно, что магнитные свойства тонких пленок неоднородных сплавов CoCu определяются характером распределения частиц кобальта в медной матрице при малых концентрациях относительного содержания кобальта в составе и характером распределения частиц кобальта и частиц меди по объему пленок при сравнимых значениях их концентраций [1,2]. Особенно важное значение имеют сведения о характере распределения для объяснения суперпарамагнитного поведения и для исследования эффекта гигантского магнитосопротивления, которые наблюдаются, в частности, в пленках Co_xCu_{100-x} (здесь $5 < x < 20$), полученных методами электролитического осаждения [3,4]. Исследования, проведенные в [3-5], выявили достаточно высокую степень равномерности распределения кобальта и меди по толщине пленок. Они позволили предложить модель для описания механизма формирования пленок и объяснить их основные магнитные свойства. Продолжая цикл исследований, начатых в [3-5], в данном докладе рассматривается морфология поверхности и состав поверхностного слоя пленок неоднородных сплавов CoCu, частности, распределение кобальта в поверхностном слое толщиной до 150 нм и на поверхности.

Эксперимент

Для исследования использовали пленки неоднородных сплавов CoCu с содержанием кобальта от 5 до 20 ат. %, получаемые по методике, описанной в работе [3]. Для исследования пленок методом мессбауэровской спектроскопии в состав пленок добавлялся изотоп Fe^{57} , содержание которого не превышало 1.5%. Пленки были осаждены на медную и алюминиевую фольги. Толщина пленок не превышала 3 мкм. Поверхность распыляла пучком ионов аргона с энергией 1 кэВ и плотностью тока пучка $0,25 \text{ mA/cm}^2$ в вакууме не хуже 2×10^{-3} Па. Продукты распыления поверхности собирали на сменные фольги меди. Распыление проводилось на ионно-лучевой установке с турбомолекулярной откачкой. Для распыления использовался широкоапертурный источник ионов с полым холодным катодом [6].

Анализ состояния поверхности образцов проводился методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ). Анализ состава и химических связей в поверхностном слое выполняли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Состояние поверхностного слоя пленок толщиной до 150 нм анализировали также методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС). Состав пленок и его изменение по толщине определяли методом электронно-зондового микроанализа (с разрешением по глубине около 100 нм).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны характерные участки поверхности исходных образцов электроосажденных пленок Co_6Cu_{94} и $Co_{11}Cu_{89}$ с увеличением в 10000 раз. Видно, что с увеличением содержания кобальта в интервале значений $5 < x < 20$ рельеф поверхности электроосажденных пленок изменяется от сильно неоднородного, содержащим неправильной формы зерна с большим разбросом по значениям характерных размеров, для $x=6$ ат.% до сравнительно гладкого с достаточно большой площадью удельной поверхности микровыступов для $x=11$ ат.% Co.

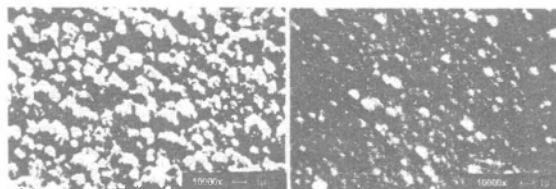


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности исходных образцов электроосажденных пленок а- Co_6Cu_{94} , б- $Co_{11}Cu_{89}$.

Результаты исследования образцов методом конверсионной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС) показали, что независимо от состояния рельефа поверхности электроосажденных образцов, содержание кобальта в поверхностном слое толщиной до 150 нм примерно соответствует объемному содержанию кобальта пленок Co_xCu_{100-x} ($5 < x < 20$).

Результаты электронно-зондового микроанализа показали, что в процессе ионно-лучевого распыления произошло изменение состава поверхностного слоя электроосажденных пленок толщиной до 0,1 мкм, который обогатился медью, но не более чем на 10 % по сравнению с исходным. При этом среднее содержание кобальта в пленках до и после травления остался неизменным.

Однако, данные РФЭС анализа более тонкого поверхностного слоя (менее 10 нм толщиной) электроосажденных пленок существенно расходятся с полученными данными по содержанию кобальта в поверхностном слое толщиной до 150 нм и в образцах в целом. Отмеченные на рис. 2 участки РФЭС спектра пленок $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$ и $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ указывают на отсутствие в регистрируемом потоке фотоэлектронов, энергия связи которых принадлежит состоянию $\text{Co}(2p)$.

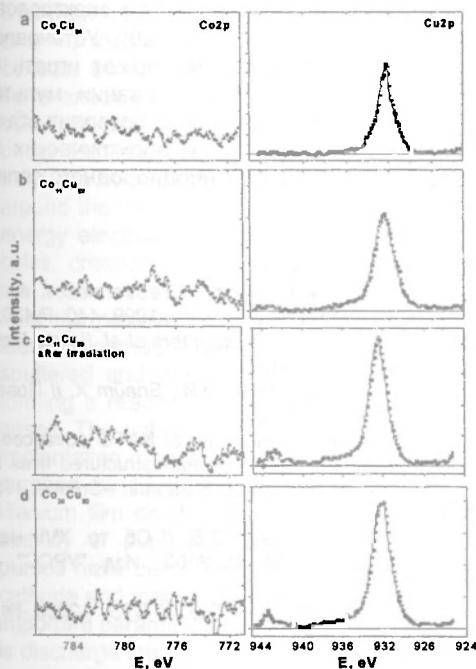


Рис. 2. РФЭС спектры электроосажденных пленок а- $\text{Co}_8\text{Co}_{94}$, б- $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$, в- $\text{Co}_{11}\text{Co}_{89}$ (после ионно-лучевого распыления), д- $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$.

Фотоэлектронные спектры линий $\text{Co}(2p)$ электроосажденных пленок имели изломанный характер и слабо выделялись на общем фоне даже для образцов с содержанием Co до 20 ат.% как до, так и после распыления, что не позволило проинтерпретировать изменения в состоянии кобальта на поверхности исследуемых образцов. Тем не менее сравнение РФЭС спектров линии $\text{Co}(2p)$ для пленок $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$ и $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ показывает, что как улучшение степени гладкости рельефа, так и почти двухкратное увеличение его концентрации, не приводят к выделению линий $\text{Co}(2p)$.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что на поверхности тонких пленок неоднородных сплавов $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ ($5 < x < 20$), полученных методом элек-

тролитического осаждения, существует аномальный дефицит кобальта. Аномальность дефицита проявляется в том, что он не зависит от содержания кобальта в составе исходных пленок и не устраняется в процессе распыления поверхности ионами аргона.

С целью установления причин аномального дефицита Co на поверхности, является ли дефицит кобальта особенностями роста пленок или носит общий характер, были проведены дополнительные исследования. Методами АСМ и РФЭС исследовались пленки CoCu , полученные в результате ионно-лучевого распыления электроосажденных пленок неоднородных сплавов CoCu . Толщина напыленных пленок составляла ~ 100 нм.

На рис. 3 приведены изображения характерных микроучастков поверхности электроосажденных и ионно-напыленных пленок $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$ площадью 1.5×1.5 мм², полученные при помощи атомного силового микроскопа.

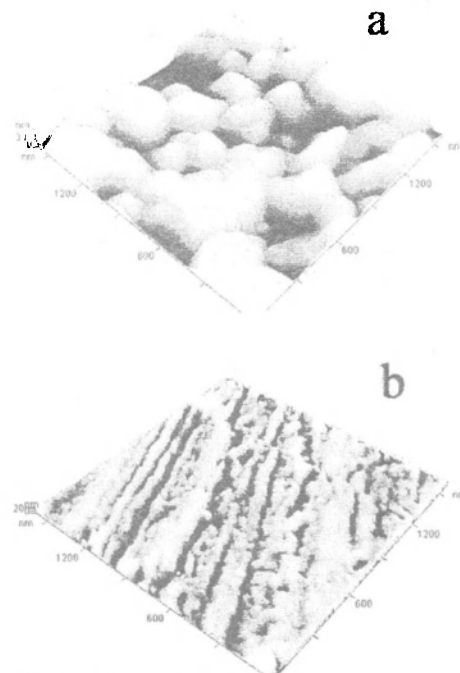


Рис. 3. АСМ изображение поверхности медной фольги (а) и пленок $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$, полученных электролитическим методом (б) и методом ионно-лучевого напыления.

При сопоставлении рисунков видно, что ионно-напыленные пленки, хотя и проступает текстура медной фольги, являются сплошными, с малыми по размерам поверхностными неоднородностями. Электроосажденные пленки CoCu имеют существенно более неоднородный рельеф поверхности, с достаточно большой площадью удельной поверхности микровыступов высотой до 120 нм. Площадь, занимаемая микропорами, значительно больше, чем площадь микропор у пленок аналогичного состава, полученных распылением.

На рис. 4 приведены РФЭС спектры ионно-напыленных пленок $\text{Co}_6\text{Cu}_{94}$, $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$ и $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ в энергетическом диапазоне, содержащем линию

РФЭС спектра Co(2p). Фотоэлектронные спектры линии Co(2p) отчетливо выделяются. Соотношение интенсивностей линий кобальта и меди РФЭС спектра пропорционально отношению содержания кобальта и меди в напыленных пленках. После распыления поверхности данных пленок пучками ионов аргона положение линии Co(2p) РФЭС спектра не изменилось. Данные результаты указывают на то, что на поверхности пленок CoCu, полученных ионно-лучевым напылением, присутствует Co как до, так и после распыления и его состояние в процессе распыления не изменилось.

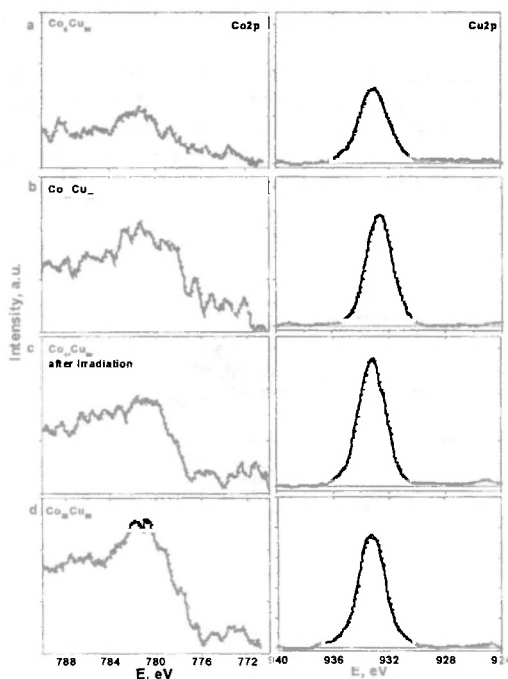


Рис. 4. РФЭС спектры ионно-напыленных пленок а- $\text{Co}_6\text{Co}_{94}$, б- $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$, в- $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$ (после ионно-лучевого распыления), д- $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований было установлено, что у пленок неоднородных сплавов $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ ($5 < x < 20$), полученных электроосаждением, и пленок CoCu, полученных ионно-лучевым напылением при использовании в качестве мишеней электроосажденные пленки, имеются одинаковый состав в объеме и существенно различаются по составу в поверхностном слое толщиной до 10 нм. Это позволяет предположить, что различие по составу поверхностного слоя связано с различием морфологии поверхности у данных пленок. Большая удельная площадь, занимаемая микровыступами, микровадинами и микропорами отвечают за перераспределение Co на поверхности, в результате чего более энергетически выгодным является состояние, когда атомы кобальта отсутствуют на поверхности, и приводит к существенному различиям состава поверхностных слоев, к аномальному дефициту Co на поверхности электроосажденных пленок $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ ($5 < x < 20$). Установленный экспериментальный факт может играть существенную роль при формировании мультислойных структур Co/Cu и также позволит объяснить поведения магнитных и электрических характеристик тонких пленок неоднородного сплава CoCu [4].

Список литературы

1. V.A. Ivchenko, M.A. Uimin, A.Ye Yermakov, A. Yu. Korobeinikov. // Surface Science. -1999.-440.-P.420.
2. B. Busch, F. Gartner, C. Borchers et al. // Acta Metall. Mater.-1995.-43.-P.3467.
3. Федосюк В.М., Касютич О.И., Блайт Х. // Поверхность.-2000.-№ 3.-С.62.
4. V.M. Fedosyuk // In proceed. of NATO advanced research workshop (ARW) on nanostructured films and coatings. Book of Abstract. Santorini. -Greece. 1999.-P.22.
5. Стогний А.И., Корякин С.В. // Сб. тр. XVII межд. школы-семинара. "НМММ-2000". Изд. "УРСС", -М., 2000. С.124.
6. Стогний А.И., Корякин С.В. // ПТЭ. -2000.-№ 6.-С.64.

INVESTIGATION OF ANOMALOUS COBALT DEFICIT ON THE SURFACE OF THE FILMS OF CoCu INHOMOGENEOUS ALLOYS

A.I. Stognij¹⁾, S.V. Koriakin²⁾

¹⁾Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Belarus 220072, Minsk, P. Brovki str., 17., E-mail: stognij@ifftp.bas-net.by

²⁾Institute Research of Radiomaterials of Minsk. 220024. Minsk, Kigevatova str., 86.

The origin of anomalous surface deficit of cobalt in heterogeneous alloy $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ ($5 < x < 20$) was investigated. It has been shown that deficit of cobalt is not observed in CoCu films grown by ion sputtering with electrodeposited films of the same composition used as a target. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Conversion Electron Mossbauer Spectroscopy (CEMS), Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron Probe Microanalysis (EPM) for the analysis of surface and near surface layer were used. The origin of cobalt surface deficit of electrodeposited films was supposed to be connected with comparatively high level roughness of this films and with existance of pores in near surface layers. The large specific area occupied by microprotrusions, microcavities and micropores affect on the cobalt redistribution on the film surface. As the result of this the more preference state is realized when cobalt atoms absent on the surface. This leads to essential difference in the composition of surface layer and of bulk film. The revealed experimental fact can play the essential role under formation of multilayered Co/Cu structures and it also will permit to explain the magnetic and electrical properties of inhomogeneous CoCu alloy thin films.