

Исследование структуры ультратонких поликристаллических пленок Fe, выращенных на поверхности SiO₂/Si(001)

© В.В. Балашев,^{1,2} В.В. Коробцов^{1,2}

¹ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
690041 Владивосток, Россия

² Школа естественных наук Дальневосточного федерального университета,
690922 Владивосток, Россия
e-mail: balashev@mail.dvo.ru

(Поступило в Редакцию 26 апреля 2017 г.)

Методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) исследована структура поликристаллических пленок Fe, выращенных на окисленной поверхности Si(001) при комнатной температуре. Установлено, что ориентация зерен в выращенных пленках зависит от количества осажденного железа. Для пленок Fe толщиной менее 5 nm была характерна случайная ориентация зерен Fe. Пленки Fe толщиной более 5 nm имели (111) текстуру, ось которой совпадала с нормалью к поверхности. Угловое отклонение направления [111] решетки Fe относительно нормали к поверхности составляло $\pm 25^\circ$. Обнаружено, что увеличение толщины пленки железа приводит к появлению (110) текстуры.

DOI: 10.21883/JTF.2018.01.45485.2314

Введение

Благодаря своим ферромагнитным свойствам железо является перспективным материалом для современной электроники. Интерес многих исследователей сфокусирован главным образом на магнитных свойствах пленок, выращенных на различных подложках. Исследование поликристаллических пленок Fe показывает, что их магнитные свойства зависят как от типа подложки, так и условий роста, зависящих от метода распыления Fe. В работе [1] показано, что размер зерен в пленке Fe, выращенной на подложке Si, больше, чем в пленке Fe на стекле. Анализ характера намагничивания пленок, выращенных на разных подложках [2], показал, что с уменьшением размера зерен Fe коэрцитивная сила увеличивается. Обнаружено, что при магнетронном распылении Fe [3,4] на поверхность стекла и SiO₂/Si(100), величины намагниченности и коэрцитивной силы поликристаллических пленок сильно зависят от изменения давления плазмообразующего газа (Ar) и незначительно от давления паров Fe. Как при магнетронном распылении Fe [3], так и его термическом испарении из источника [2], высокая температура подложки (300–400°C) приводит к увеличению размера зерен. Структурный анализ показывает, что в отличие от пленок с (110)-текстурой, выращенных при комнатной температуре [1,4], высокотемпературные пленки Fe имеют (100) текстуру [3,5]. Ось текстуры в обоих случаях располагается вдоль нормали к поверхности. В большинстве случаев исследование магнитных и структурных свойств проводилось для довольно толстых пленок Fe, толщиной в несколько десятков нанометров. Для анализа структуры пленок Fe, как правило, использовался метод рентгеновской дифракции (XRD). Согласно распространенной геометрии измерения (Bragg–Brentano) для этого метода, вектор рассеяния располагается нормально к

поверхности. В этом случае пики на рентгеновском спектре возникают при пересечении сферой Эвальда только тех узлов обратной решетки, которые располагаются на нормали к поверхности. В случае идеальной текстуры, когда, например, ось [110] (или [100]) кубической решетки зерен Fe располагается преимущественно вдоль нормали к поверхности, наиболее интенсивным на рентгеновском спектре является пик (110) (или 200). С другой стороны, измерения интенсивности в зависимости от полярного угла гониометра (φ) при фиксированном брэгговском угле (Θ_{hkl}) для дифракционного пика (hkl) позволило показать, что (111) текстура является доминирующей в тонких пленках железа [6].

Таким образом, представляет интерес исследование начальной стадии роста, с точки зрения возможности определения оптимальных условий синтеза пленок Fe с теми или иными магнитными и электрическими свойствами. В работах [5,7,8] показано, что метод ДБЭ на отражение является мощным инструментом для анализа текстуры пленки, позволяющим одновременно регистрировать на картине дифракции не только рефлексы, расположенные на нормали к поверхности, но и брэгговские отражения от других систем плоскостей. Это достигается за счет малого угла падения электронного пучка к поверхности и дифракции электронов на просвет через зерна и шероховатость поверхности нанометровых размеров. Целью настоящей работы было исследование структуры ультратонких пленок железа толщиной в несколько нанометров с использованием метода ДБЭ на отражение.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной установке „Катунь“, оснащенной системами дифракции

быстрых электронов на отражение (Omicron RH 20 S) и спектральной эллипсометрии („Ellipse- 1891 SAG“). Энергия электронного пучка для ДБЭ метода составляла 20 keV. Базовое давление не превышало 10^{-10} Torr. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины кремния ($0.5 \times 10 \times 20$ mm) *n*-типа ($7.5 \Omega \cdot \text{cm}$) с ориентацией (001). До загрузки в вакуумную камеру поверхность образцов была очищена влажной химической обработкой [9]. На заключительной стадии очистки на поверхности подложек Si формировался ультратонкий слой SiO_2 в азотной кислоте (68% HNO_3) при 121°C в течение 10 min. Толщина слоя SiO_2 , полученная данным способом, составляет ~ 1.5 nm [10]. После загрузки в вакуумную камеру образец предварительно прогревался при 500°C в течение 1 h.

Пленки железа толщиной от 2.5 до 20 nm были выращены на поверхности $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ при комнатной температуре подложки (20°C). Осаждение Fe проводилось со скоростью 2.5 nm/min путем его термического испарения из ячейки Кнудсена с тиглем из оксида алюминия (Al_2O_3). Железо распылялось в направлении, нормальном к поверхности $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$. В процессе осаждения Fe давление в вакуумной камере не превышало $2 \cdot 10^{-9}$ Torr. Картины дифракции быстрых электронов были получены в процессе напыления пленок Fe при углах скольжения электронного пучка к поверхности $\sim 0.2^\circ - 0.7^\circ$. После извлечения образцов из вакуумной камеры для анализа морфологии поверхности была использована атомно-силовая микроскопия (АСМ). Сканирование проводилось на микроскопе Solver-P47 (NT MDT SI) в полуконтактном режиме.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, после осаждения пленок Fe толщиной от 2.5 до 20 nm на картинах ДБЭ наблюдались диффузные кольца Дебая, свидетельствующие о поликристаллической структуре пленок. Радиусы дифракционных колец хорошо согласуются с обратными значениями межплоскостных расстояний ($1/d_{hkl}$) объемно-центрированной кубической (*bcc*) решетки Fe. Обнаружено, что в случае самой тонкой пленки — 2.5 nm (рис. 1, *a*), а также пленки толщиной 3.8 nm, на картинах ДБЭ наблюдались кольца только для наиболее интенсивных отражений, таких как 110, 211 и 220. Появление других колец, соответствующих брэгговским отражениям — (200), (310), (111), (312), и увеличение их резкости наблюдалось только для пленки Fe толщиной 5 nm (рис. 1, *b*). Можно предположить, что укрупнение зерен Fe с ростом толщины пленки приводит к увеличению как интенсивности всех колец, так и их резкости. Из рис. 1, *a, b* видно, что кольца Дебая для пленок Fe толщиной менее 5 nm имеют непрерывное распределение интенсивности вдоль линии окружности, что говорит о случайной ориентации зерен Fe. С другой стороны, для пленок Fe толщиной 6.3–10 nm на

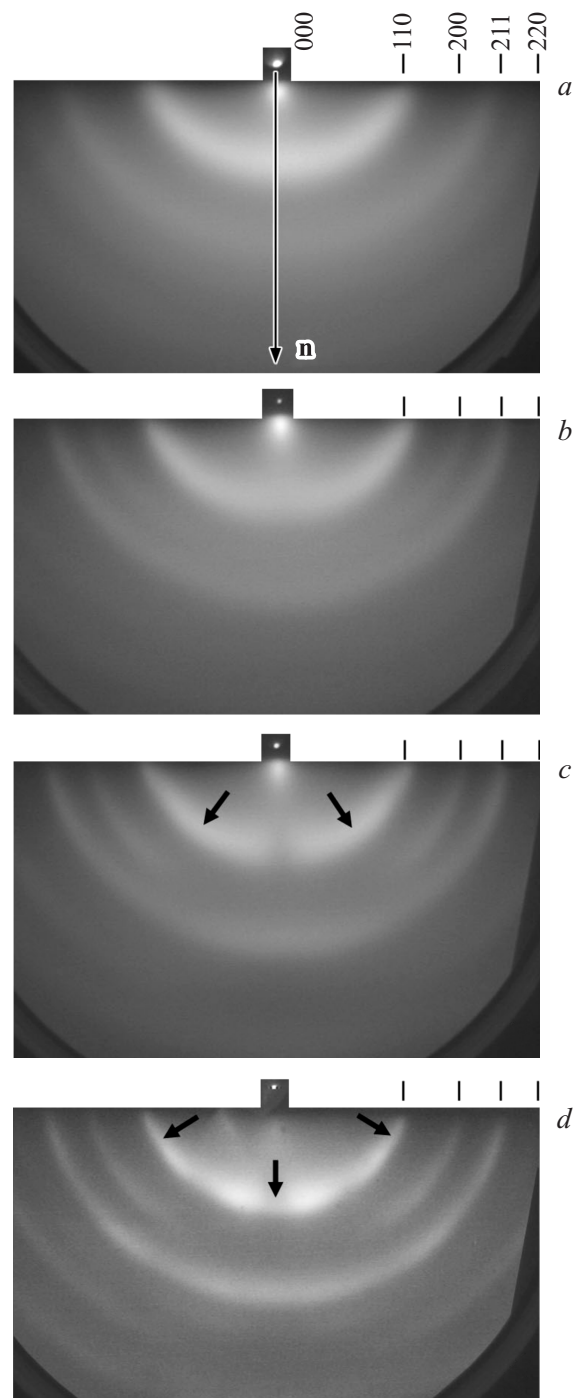


Рис. 1. Картины ДБЭ, полученные от поверхности пленки Fe толщиной 2.5 (*a*), 5 (*b*), 10 (*c*) и 20 nm (*d*). Теоретическое положение (110) дуг показано стрелками на рис. 1, *c* для (111)-текстуры, а на рис. 1, *d* для (110)-текстуры.

картине ДБЭ (рис. 1, *c*) можно было наблюдать дуги, вследствие того, что кольца Дебая имели неоднородное распределение интенсивности. Это свидетельствует о наличии текстуры или, другими словами, преимущественной ориентации кристаллитов Fe относительно некоторого направления. Интересно отметить тот факт,

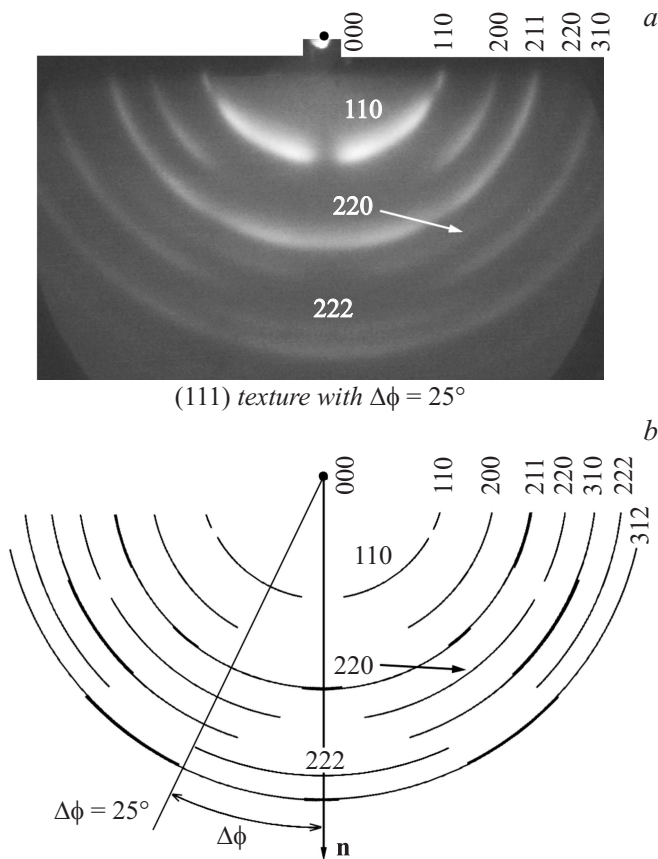


Рис. 2. Экспериментальная (a) и теоретическая (b) картины ДБЭ для поликристаллической пленки Fe с (111)-текстурой. Ось (111)-текстуры пленки (n) совпадает с нормалью к поверхности ($\varphi = 0$).

что полный переход к картине ДБЭ, состоящей только из дуг, наблюдался после осаждения пленки толщиной 6.3 nm. Картины ДБЭ для пленок большей толщины (7.5, 10 и 15 nm) характеризовались постепенным увеличением резкости дуг, в то время как длина дуг (угловая ширина), а также их взаимное положение не изменялись. После осаждения толстой пленки Fe толщиной ~ 20 nm, присутствие дуг на картине ДБЭ (рис. 1, d) сохранилось, а их положение немного изменилось.

Для анализа текстуры выращенных пленок железа был проведен расчет теоретической картины ДБЭ с использованием кинематического подхода [5]. Установлено, что теоретическая картина ДБЭ для (111)-текстуры наилучшим образом согласуется с экспериментальными картинками ДБЭ для текстурированных пленок Fe толщиной более 5 nm. Ось этой текстуры совпадает с нормалью к поверхности пленки ($\varphi = 0$). На рис. 2 показана экспериментальная картина ДБЭ (рис. 2, a) с характерными резкими дугами для текстурированной пленки Fe толщиной ~ 15 nm, а также расчетная картина ДБЭ для (111)-текстуры (рис. 2, b). Для данной текстуры ось [111] решетки кристаллитов пленки Fe располагается преимущественно вдоль нормали (n) к

поверхности пленки. Угловое отклонение ($\Delta\phi$) оси [111] относительно нормали варьирует в пределах $\pm 25^\circ$. Брэгговское отражение (222) в данном случае должно располагаться симметрично относительно нормали (n), образуя дугу с соответствующим угловым уширением $\pm 25^\circ$, как видно из рис. 2, b. Очевидно, что брэгговские отражения других порядков также будут образовывать дуги из-за отклонения решетки на $\Delta\phi = \pm 25^\circ$. Так как угол между осью [110] и [111] составляет 35.3° , то величина углового отклонения дуг (110) и (220) от нормали к поверхности должна составлять такое же значение ($\varphi = 35.3^\circ$). Как видно из рис. 2, b, дуги (110) и (220) располагаются в стороне от нормали (n) к поверхности, что согласуется с экспериментальными картинками ДБЭ (рис. 2, a и рис. 1, c). Наблюдаемое симметричное расположение дуг относительно нормали характерно для волокнистой текстуры (fiber texture) с хаотической ориентацией кристаллитов в плоскости пленки [8], как в нашем случае.

В работе [5] пленка Fe ($d = 50$ nm), осажденная на стекло при комнатной температуре, имела (110)-текстуру, ось которой была также параллельна нормали к поверхности ($\varphi = 0$). В случае этой текстуры дуги (110) и (220) располагались на нормали к поверхности. Хотя авторы работы отмечали хорошее согласие между экспериментальной и теоретической картиной ДБЭ для (110)-текстуры, было сделано предположение о присутствии второй текстуры. Это было связано с несоответствием интенсивности экспериментально наблюдаемого кольца (222) с его теоретическим значением для (110)-текстуры. Эта текстура также наблюдалась методом XRD как при термическом [1,11], так и магнетронном [4] распылении Fe на стекле и подложках Si с естественным слоем SiO_2 . В спектрах XRD пик, соответствующий отражению (110), отчетливо наблюдался в диапазоне толщин Fe от 45 до 431 nm.

Мы полагаем, что наблюдаемая в настоящей работе (111)-текстура у пленки Fe может объясняться образованием зерен с (111)-ориентацией на начальной стадии роста. Переход к (110)-текстуре, по всей видимости, происходит после осаждения большого количества Fe. Так, из рис. 1, d видно, что осаждение 20 nm Fe приводит к некоторому перераспределению интенсивности у кольца (110), а именно наблюдается усиление интенсивности в местах характерного положения дуг для (110)-текстуры [5]: $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = \pm 60^\circ$ (показано стрелками). Таким образом, мы полагаем, что эта пленка Fe содержит зерна не только с (111), но и с (110) ориентацией. Возможно, что из-за не полного перехода от (111) к (110)-текстуре у пленки Fe авторы работы [5], как было сказано выше, отмечали недостаточно хорошее согласие интенсивности у кольца (222) на экспериментальной ДБЭ картине с его теоретическим значением для (110)-текстуры. Стоит отметить, что в случае анализа пленки методом XRD обнаружение (111)-текстуры требует регистрации (222)-пика. По всей видимости, это затруднительно из-за его незначительной

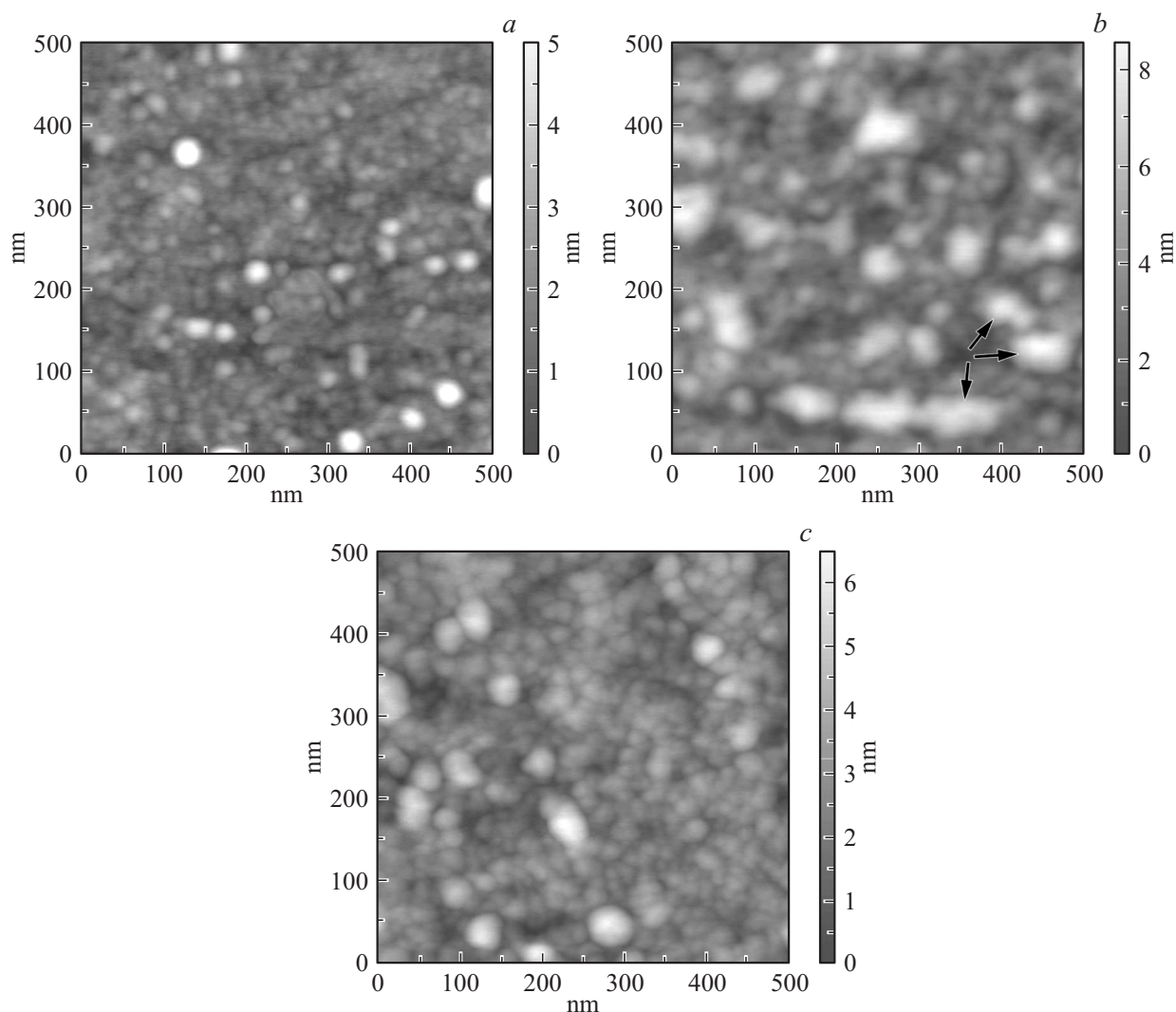


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленок Fe толщиной 2.5 (a), 5 (b) и 6.3 nm (c). Стрелки на рисунке (b) указывают на местоположение высоких островков.

интенсивности (6% от интенсивности (110)-пика) и большого угла регистрации ($\Theta = 137^\circ$) для $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, а иногда и невозможности регистрации, как, например, для $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ [4].

Сопоставление данных АСМ и ДБЭ показало, что шероховатость поверхности пленки претерпевает значительные изменения до момента перехода к картине ДБЭ от текстурированной пленки, которая наблюдалась, начиная с 6.3 nm. Из рис. 3, a видно, что пленка Fe толщиной 2.5 nm является мелкозернистой с довольно однородной по шероховатости поверхностью. Среднеквадратичная (root-mean-square (rms)) шероховатость этой поверхности составляла 0.52 nm. Напротив, для пленки Fe толщиной 5 nm величина rms увеличилась до 1.4 nm. Как видно из АСМ-изображения для этой пленки (рис. 3, b), увеличение шероховатости связано с появлением высоких островков (обозначены стрелками) высотой $\sim 4 \text{ nm}$ и латеральным размером $\sim 40\text{--}100 \text{ nm}$. Образование островков сопровождалось увеличением

как количества наблюдаемых колец Дебая (рис. 1, b), так и их резкости. Очевидно, что эти резкие кольца являются результатом дифракции электронов на высоких островках Fe, принимая во внимание малые углы скольжения *e*-пучка к поверхности. Для пленки Fe толщиной 6.3 nm наблюдался переход к однородной по шероховатости поверхности (рис. 3, c) для которой значение rms уменьшилось до 0.9 nm и практически не изменялось — 0.95 nm с увеличением толщины до 10 nm. Метод ДБЭ от такой поверхности показывает картины дифракции, характерные для пленок с (111)-текстурой (рис. 1, c). Интересным является тот факт, что при увеличении толщины от 5 до $\sim 6.5 \text{ nm}$ переход к пленке с текстурой и уменьшение ее шероховатости происходит довольно резко.

Причина и механизм возникновения преимущественной (111)-ориентации у зерен Fe на поверхности SiO_2 , а также последующий переход к (110)-ориентации, непонятны и требуют детального исследования. Возможно,

возникновение (111)-текстуры на начальной стадии роста пленки связано с магнитными свойствами железа. Можно предположить, что при достижении некоторого критического размера у зерен Fe (или расстояния между ними) происходит магнитное взаимодействие между ними, как в случае с наночастицами окисленного Fe [12]. В результате этого зерна ориентируются относительно друг друга таким образом, что трудная ось намагниченности [111] их решетки ориентируется перпендикулярно поверхности, а легкие оси намагниченности [110] и [100] располагаются в плоскости пленки преимущественно. Согласно теоретическим расчетам, возникновение стабильного магнитного момента у зерен Fe возможно при размерах не менее чем 17 [13] или 25 nm [14]. Присутствие крупных зерен таких размеров (15–25 nm) наблюдается, согласно данным АСМ (рис. 3, *c*), для пленок толщиной более 5 nm. Так как электроны падают под скользящим углом к поверхности, то появление дуг от (111)-текстуры на картине ДБЭ (рис. 1, *c*) связывается в первую очередь с дифракцией на этих высоких зернах. Отсутствие (111)-текстуры для тонких пленок (рис. 1, *a* и 1, *b*) связывается с отсутствием межзеренного взаимодействия из-за суперпарамагнитного состояния зерен, размер которых не превышает 15 nm (рис. 3, *a*).

Возможно, что стадия роста пленки с (111)-текстурой может быть вообще исключена, а рост с (110)-текстурой реализован начиная с самых малых толщин. Рост ультратонких пленок Fe (1–4 nm) также изучался в работе [15] с использованием метода рентгеновской дифракции с малым углом (0.5°) скользящего пучка (GIXRD) к поверхности стекла. Обнаружено, что рост пленок Fe с (110)-текстурой начинался со стадии перемешивания Fe со слоем поликристаллического алюминия толщиной 1 nm, предварительно сформированного на поверхности стекла. В результате этого происходило образование кластеров Fe, встроенных в матрицу алюминия, их рост и последующая коалесценция.

Заключение

Железо, путем его термического испарения, осаждалось на поверхность Si(001), покрытую ультратонким слоем SiO₂. При помощи метода ДБЭ, исследована эволюция структуры поликристаллических пленок Fe в зависимости от их толщины. Установлено, что переход от пленки со случайной ориентацией зерен Fe к пленке с (111)-текстурой происходит в диапазоне толщин 5–6 nm. Последующее увеличение количества осаждаемого железа приводит к укрупнению зерен с (111)-ориентацией. Обнаружено, что увеличение толщины пленки Fe до ~ 20 nm приводит к появлению в ней зерен с (110)-ориентацией.

Работа частично поддержана программой фундаментальных исследований ДВО РАН „Дальний восток“ 2015–2017 гг. № 0262-2015-0130.

Список литературы

- [1] *Ghebouli B., Cherif S.-M., Layadi A., Helifa B., Boudissa M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 312. P. 194–199.
- [2] *Cao Y., Jiang W., Droubay T., Ramuhalli P., Edwards D., Johnson B.R., McCloy J.* // J. Magn. Magn. Mater. 2015. Vol. 395. P. 361–375.
- [3] *Kim Y.K., Oliveria M.* // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. 1233–1241.
- [4] *Javed A., Morley N.A., Gibbs M.R.J.* // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 5586–5590.
- [5] *Andrieu S., Frechard P.* // Surf. Sci. 1996. Vol. 360. P. 289–296.
- [6] *Yelon A., Asik J.R., Hoffman R.W.* // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 949–954.
- [7] *Litvinov D., Howard J.K., Khizroev S., Gong H., Lambeth D.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 5693–5695.
- [8] *Tang F., Parker T., Wang G.-C., Lu T.-M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. N 4. P. 666–671.
- [9] *Ishizaka A., Shiraki Y.* // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133. N 4. P. 666–671.
- [10] *Kobayashi H., Asuha A., Maida O., Takahashi M., Iwasa H.* // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. N 11. P. 7328–7335.
- [11] *Mebarki M., Layadi A., Guittoum A., Benabbas A., Ghebouli B., Saad M., Menni N.* // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 7025–7029.
- [12] *Rosicka D., Sembera J.* // Nanoscale Res. Lett. 2011. N 6. P. 527.
- [13] *Butler R.F., Banerjee S.K.* // J. Geophys. Res. 1975. Vol. 80. N 2. P. 252–259.
- [14] *Muxworthy A.R., Williams W.* // Geophys. J. Int. 2015. Vol. 202. P. 578–583.
- [15] *Brajpuria R., Tripathi S., Sharma A., Shripathi T., Chaudhari S.M.* // Eur. Phys. J. B. 2006. Vol. 51 P. 131–136.