

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.J-, 61.43.Dq, 64.70.dg, 64.70.kd, 68.37.Og, 81.40.Wx

Взрывная кристаллизация плёнок аморфного кобальта в сильном неоднородном магнитном поле

Е. Н. Зубарев, В. Н. Самофалов, А. Ю. Девизенко, В. В. Кондратенко,
Д. В. Севрюков, В. А. Севрюкова, В. В. Мамон, Т. И. Храмова,
Т. М. Сабов*, А. В. Дубиковский*, А. С. Оберемок*, О. В. Косуля*

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Кирпичева, 2,
61002 Харьков, Украина*

**Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины,
просп. Науки, 41,
03028 Киев, Украина*

Исследован механизм взрывной кристаллизации аморфных плёнок кобальта, выращенных на аморфном углероде в отсутствие и при наличии сильного неоднородного магнитного поля. Установлено, что ключевым фактором для реализации взрывной кристаллизации является углерод, поступающий в плёнку кобальта из работающего С-магнетрона во время осаждения слоя кобальта. Легирование растущей плёнки кобальта атомами углерода приводит к затягиванию стадии существования кобальта в аморфно-кластерном состоянии до большей номинальной толщины плёнки. Магнитное поле не оказывает влияния на содержание углерода в плёнках кобальта, которое примерно одинаково и составляет 3–5 ат.%. Показано, что неоднородное магнитное поле увеличивает критическую толщину, при которой начинается взрывная кристаллизация. В плёнках,

Corresponding author: Yevgeniy Mykolayovych Zubarev
E-mail: zubar@kpi.kharkov.ua

*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
2 Kyrychova Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

**V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,
41 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine*

Citation: Ye. M. Zubarev, V. M. Samofalov, O. Yu. Devizenko, V. V. Kondratenko, D. V. Sevriukov, V. A. Sevryukova, V. V. Mamon, T. I. Khramova, T. M. Sabov, O. V. Dubikovskiy, O. S. Oberemok, and O. V. Kosulia, Explosive Crystallization of Amorphous Cobalt Films in a Strong Nonuniform Magnetic Field *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 1: 33–49 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.01.0033](https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0033).

полученных без магнитов в вакуумной камере, взрывная кристаллизация реализуется в интервале номинальных толщин от 8,0 до 8,5 нм. В плёнках, полученных непосредственно на магните, процесс взрывной кристаллизации происходит в интервале номинальных толщин от 10,0 до 10,5 нм.

Ключевые слова: аморфно-кластерное состояние кобальта, взрывная кристаллизация, неоднородное магнитное поле, просвечивающая электронная микроскопия.

Досліджено механізм вибухової кристалізації аморфних плівок кобальту, вирощених на аморфному вуглецю у відсутності і за наявності сильного неоднорідного магнітного поля. Встановлено, що ключовим фактором для реалізації вибухової кристалізації є вуглець, який надходить в плівку кобальту з працюючого С-магнетрона під час осадження шару кобальту. Легування зростаючої плівки кобальту атомами вуглецю призводить до затягування стадії існування кобальту в аморфно-кластерному стані до більшої номінальної товщини плівки. Магнітне поле не впливає на вміст вуглецю у плівках кобальту, який приблизно однаковий і становить 3–5 ат.%. Показано, що неоднорідне магнітне поле збільшує критичну товщину, при якій починається вибухова кристалізація. У плівках, отриманих без магнітів у вакуумній камері, вибухова кристалізація реалізується в інтервалі номінальних товщин від 8,0 до 8,5 нм. У плівках, отриманих безпосередньо на магніті, процес вибухової кристалізації відбувається в інтервалі номінальних товщин від 10,0 до 10,5 нм.

Ключові слова: аморфно-кластерний стан кобальту, вибухова кристалізація, неоднорідне магнітне поле, просвічувальна електронна мікроскопія.

The mechanism of explosive crystallization of amorphous cobalt films grown on amorphous carbon in the absence and in the presence of a strong nonuniform magnetic field is studied. As found, the key factor for the realization of explosive crystallization is carbon, which enters into the cobalt film from a working C-magnetron during the deposition of a cobalt layer. The doping of the growing cobalt film with carbon atoms prolongs stage of cobalt existence in the amorphous-cluster state to a larger nominal film thickness. The magnetic field has no effect on the carbon content in cobalt films, which is approximately the same and is 3–5 at.%. As shown, a nonuniform magnetic field increases the critical thickness at which explosive crystallization begins. In films obtained without magnets in the vacuum chamber, the explosive crystallization is realized in the range of nominal thicknesses between 8.0 and 8.5 nm. In films obtained directly on a magnet, the process of explosive crystallization occurs in the range of nominal thicknesses between 10.0 and 10.5 nm.

Key words: cobalt amorphous-cluster state, explosive crystallization, nonuniform magnetic field, transmission electron microscopy.

(Получено 4 июля 2019 г.; окончат. вариант — 18 ноября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Основной особенностью атомной структуры конденсированного аморфного вещества является отсутствие дальнего порядка, характерного для кристаллических твердых тел. Однако, будучи метастабильными при нормальных условиях, аморфные вещества испытывают необратимый фазовый переход первого рода в кристаллическое состояние при температурных обработках [1]. Переход в кристаллическое состояние может осуществляться по двум принципиально разным механизмам.

Реализация того или другого механизма зависит от соотношения величины выделяющейся на фронте кристаллизации скрытой теплоты кристаллизации и скорости отвода её с фронта. При быстром отводе тепла реализуется обычный медленный механизм объёмного зарождения и роста кристаллической фазы. В условиях плохого теплоотвода с фронта кристаллизации может быть реализована так называемая взрывная кристаллизация [2, 3]. При этом локально выделившаяся скрытая теплота кристаллизации вызывает кристаллизацию соседних областей образца и так далее, кристаллизация распространяется по всему аморфному образцу.

В работе [4] дана классификация автокаталитических реакций взрывного типа. Показано, что взрывная кристаллизация наблюдается в полупроводниковых [4–14], металлических [2, 3, 15, 16] и изоляторных (диэлектрических) аморфных материалах [17]. Взрывная кристаллизация может идти (осуществляется) либо через твердую фазу, либо через жидкую фазу.

В работе [5] отмечается, что взрывная кристаллизация, идущая через плавление аморфной фазы на фронте кристаллизации, типична для материалов с большим отличием температур плавления и энтальпий в аморфном и кристаллическом состояниях, например, таких как кремний и германий. Несмотря на большое количество сторонников данного механизма, имеется работа [6], в которой методом *in situ* динамической просвечивающей электронной микроскопии данный механизм не подтверждается для аморфных плёнок германия.

Изучение устойчивости аморфных плёнок в аморфном состоянии представляет не только большое научное, но и важное практическое значение. Различные механизмы кристаллизации аморфных плёнок приводят к принципиально различным структурным состояниям плёнок и, соответственно, к их разным физическим свойствам, большинство из которых являются структурно чувствительными.

В работе [18] приведены данные по кристаллизации плёнок кобальта по обычному механизму объёмного зарождения и роста, а в работе [19] исследован механизм взрывной кристаллизации плёнок кобальта и причины вызывающие этот механизм. В данной работе,

мы исследуем влияние сильного неоднородного магнитного поля с высоким градиентом на протекание взрывной кристаллизации в плёнках кобальта, выращенных на аморфном углероде.

2. МЕТОДИКА

Трёхслойные плёнки С/Со/С и многослойные периодические покрытия (МПП) Со/С были получены с помощью двух магнетронов на постоянном токе при распылении кобальтовой и углеродной мишеней в среде Ar. Степень чистоты кобальтовой и углеродной мишени составляла $\cong 99,95$ ат. % и $\cong 99,99$ ат. % соответственно. В качестве подложек для многослойных покрытий использовались стеклянные подложки со среднеквадратичной шероховатостью порядка 0,4 нм. В предыдущих работах мы проводили исследование шероховатости подобных подложек с помощью атомного силового микроскопа, при этом шероховатость подложек была меньше межслоевой шероховатости многослойного покрытия Со/С, нанесённого на них. Межслоевая шероховатость многослойного покрытия определялась из моделирования спектров малоугловой рентгеновской дифракции от многослойного покрытия Со/С. В данной работе мы судили о шероховатости подложек по межслоевой шероховатости в многослойном покрытии Со/С. Для трёхслойных покрытий С/Со/С применялись монокристаллические подложки KCl. Толщина слоёв задавалась временем экспозиции подложки над соответствующей мишенью, которое контролировалось с точностью до 1 мс. Скорости осаждения слоёв кобальта и углерода составляли $\cong 0,3$ нм/с и $\cong 0,15$ нм/с соответственно. Давление рабочего газа при работающих магнетронах поддерживалось на уровне 0,171 Па, а исходный вакуум составлял $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Для определения скорости нанесения слоёв кобальта и углерода были изготовлены многослойные периодические покрытия Со/С. Из моделирования спектров малоугловой рентгеновской дифракции от МПП Со/С в излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,154051$ нм) были определены толщины слоёв Со и С в соответствии с методикой, описанной в [18].

Для электронно-микроскопических (ЭМ) исследований структурного состояния кобальтового слоя в зависимости от его номинальной толщины была изготовлена серия трёхслойных образцов. Под номинальной толщиной мы понимаем толщину слоёв кобальта и углерода, которую они бы имели в отсутствии их взаимного перемешивания на межфазных границах раздела. Согласно данным работ [18, 19], плёнки углерода и кобальта при осаждении друг на друга взаимодействуют на межфазных границах и образуют плоские перемешанные зоны, которые являются сплошными при малых толщинах осаждаемого материала. Номинальная толщина слоёв углерода была постоянной во всех образцах и составляла $t_{\text{C}}^{\text{ном}} = 4$ нм,

а номинальная толщина кобальта варьировалась от образца к образцу. Подложками для данной серии образцов служили свежие сколы KCl. Отделение образцов от подложки осуществлялось окутыванием сколов KCl в дистиллированную воду при комнатной температуре. Образцы вылавливались на поддерживающие медные сеточки. Электронно-микроскопические исследования трёхслойных плёнок выполнялись на электронном микроскопе ПЭМ-У (SELMИ, г. Сумы) при электронно-оптическом увеличении $\times 108000$ и ускоряющем напряжении 100 кВ. Разрешение электронного микроскопа по линиям (атомным плоскостям) составляет 0,2 нм.

Распределение примесных атомов по глубине плёнок кобальта изучалось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с помощью прибора АТОМІКА 4000. Измерения профилей распределения выполнены согласно методике, описанной в работе [18]. Энергия и ток пучка первичных ионов O_2^+ составляли 5 кэВ и 100 нА соответственно. Скорость распыления образцов была около 0,5 нм/с и определялась с помощью контактного профилометра Dektak 3030.

Магнитные поля высокой напряжённости и с большим градиентом создавали с помощью системы из двух Nd–Fe–В магнитов, связанных магнитопроводом из армко-железа (рис. 1). Особенности магнитных полей рассеяния, генерированных этой системой, описаны в работах [20–23]. Достоверность высоких значений компоненты поля $H_x \approx 2 \cdot 10^4$ Э обоснована и проверена экспериментально [20, 23]. Компонента поля рассеяния H_y в точках с координатами $T(x, 0, 0)$ близка к нулю из-за симметрии. Особенностью полей рассеяния над этой системой является то, что наибольшие по величине поля рассеяния достигаются в области стыка магнитов ($x = 0$) и на его краях ($x = \pm a$). В указанных сингулярных точках наибольшие значения достигает также градиент поля горизонтальной и вертикальной компонент $\partial H_x / \partial x$ и $\partial H_z / \partial x = 10^6 - 10^4$ Э/см. Вблизи центра каждого из магнитов компонента поля $H_x \approx 0$, а также $\partial H_x / \partial x \approx 0$, а компонента H_z максимальна. Как видно, с помощью магнитной системы, представленной на рис. 1, можно получить образцы в различных как по величине, так и по направлению магнитных полей. Заметим, что поля с такой высокой напряжённостью и одновременно с большим градиентом можно создать также и с помощью сверхпроводящих магнитов со специальными наконечниками. Отмеченные свойства систем магнитов на основе редкоземельных элементов связаны с очень высоким значением полей одноосной анизотропии $H_k > 10^5$ Э. При такой анизотропии намагниченность в магнитах практически заморожена в направлении оси лёгкого намагничивания (ОЛН) [22, 24]. В данной работе были исследованы три серии трёхслойных образцов С/Со/С: образцы серии 1 получались без магнитного поля, при этом система из двух магнитов была удалена из ва-

куумной установки; образцы серий 2 и 3 синтезировались при наличии сильного неоднородного магнитного поля, в данном случае подложки из сколов KCl располагались непосредственно на магнитной системе (рис. 1). Важно отметить, что образцы всех серий изготавливались без выключения С-магнетрона при осаждении слоёв кобальта. Учитывая взаимодействие плёнок углерода и кобальта на межфазных границах раздела при их осаждении, а также попадание атомов углерода в растущую плёнку кобальта из работающего С-магнетрона, при обозначении образцов С/Со/С мы предполагаем, что слой кобальта легирован атомами углерода.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены электронно-микроскопические (ЭМ) снимки и соответствующие микродифракционные (МД) картины трёхслойных структур С/Со/С с различной номинальной толщиной слоев Со для образцов серии 1, полученных без влияния внешнего магнитного поля. При номинальной толщине плёнки кобальта $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} \leq 8,0$ нм МД картина типична для аморфного вещества. На ней наблюдаются два гало (рис. 2, б), причём первое из них располага-

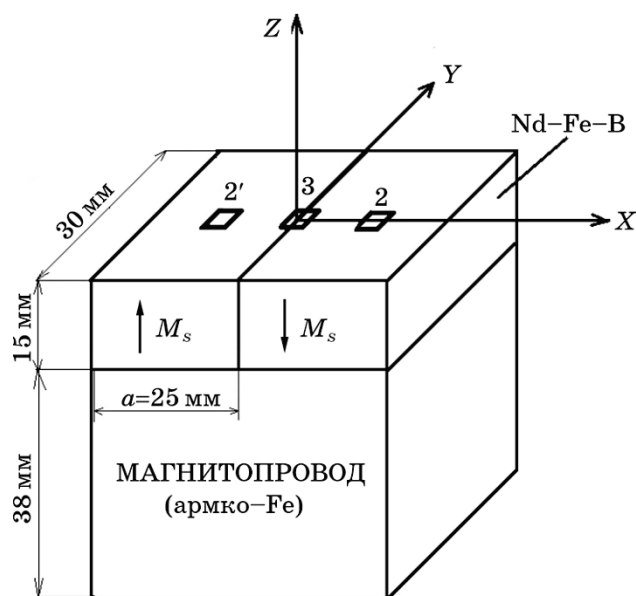


Рис. 1. Система из двух магнитов с магнитопроводом. Прямоугольниками указаны места расположения подложек образцов серий 2, 2' и 3.

Fig. 1. Two-magnet system with magnetic conductor. The rectangles indicate the location of the substrates of samples of series 2, 2' and 3.

ется на месте первого дифракционного отражения (100) от кристаллической гексагональной плотноупакованной решётки (ГПУ) кобальта.

На темнопольном ЭМ-изображении в свете первого гало МД-картины, помеченного кружочком на рис. 2, б, можно обнаружить в слое Co три фазы, которые хорошо видны при достаточно большом суммарном электронно-оптическом и оптическом увеличении (рис. 2, а). Это аморфная матрица, в которую вкраплены малочисленные кристаллические зёрна Co с характерным размером 4–5 нм и многочисленные светящиеся кластеры диаметром 1–2 нм. Поскольку кластеры светятся на темнопольных изображениях в свете первого гало, в них имеется начальное упорядочение зародышей атомных плоскостей. Аналогичные кластеры мы наблюдали ранее в трёхслойных системах Si/Mo/Si [25] и C/Co/C [18].

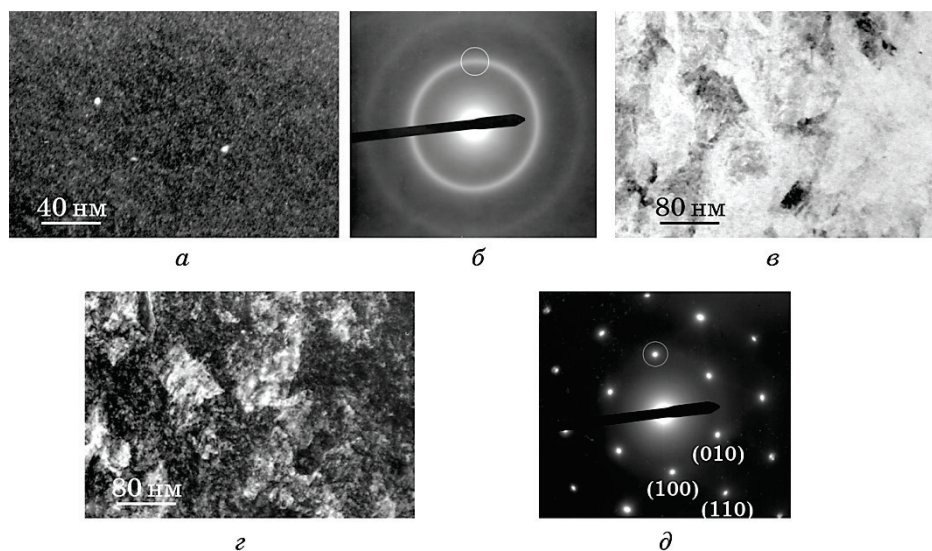


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки и МД-картины трёхслойных плёнок C/Co/C серии 1 с различной номинальной толщиной слоёв Co: $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 8,0$ нм (а, б) и $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 8,5$ нм (в, г, д). Изображения а и г — темнопольные, в — светлопольное. Кружочки на МД-картинах показывают места, на которые устанавливалась объективная диафрагма при получении соответствующих темнопольных изображений.

Fig. 2. Electron microscopy images and microdiffraction (MD) patterns of three-layer C/Co/C films of series 1 with different nominal Co layer thicknesses: $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 8.0$ nm (a, б) and $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 8.5$ nm (в, г, д). Images а, г are dark-field, and в is light-field images. The circles on the MD-pictures show the places on which the objective diaphragm was set when receiving the corresponding dark-field images.

При достижении номинальной толщины до $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 8,5$ нм сопровождается кристаллизацией кобальта, в результате которой образуется сильно текстурированная плёнка ГПУ-Со с осью текстуры [0001], перпендикулярной подложке (рис. 2, *д*). Такая ориентировка сохраняется во всём исследованном в электронном микроскопе образце. При смещении образца над селекторной диафрагмой на расстояние нескольких мкм на МД-картине наблюдается лишь незначительный азимутальный поворот дифракционных дужек от рефлексов относительно оси зоны плёнки [0001]. Такой поворот может возникать из-за изгиба тонкой плёнки на поддерживающей медной сеточке. На светлопольном (рис. 2, *е*) и темнопольном (рис. 2, *з*) ЭМ-снимках трудно выявить отдельные кристаллические зёрна кобальта, разделённые чёткими межзеренными границами и сильно различающиеся по дифракционному контрасту. Оба снимка получены с одного и того же места образца. Видны малые области-блоки, которые имеют слабый дифракционный контраст, более тёмный в светлом поле и обратный, более светлый, в тёмном поле. Появление такого контраста обусловлено незначительными разворотами кристаллических блоков плёнки кобальта на малые углы относительно друг друга. Характерной особенностью таких плёнок является отсутствие на ЭМ-изображении участков с наличием дефектов упаковки (ДУ). Известно, что в ГПУ-кристаллах ДУ роста образуются параллельно плотноупакованным плоскостям (0001), которые в данном случае параллельны плоскости плёнки и поэтому не видны на электронно-микроскопических изображениях. Вследствие этого МД-картина очень похожа на сечение обратной решётки монокристалла с ГПУ-решёткой с осью зоны [0001], параллельной электронному пучку. При этом необходимо отметить, что каждый рефлекс на МД-картине состоит из многих точек, каждая из которых соответствует отдельному блоку-области когерентного рассеяния электронов. С увеличением номинальной толщины плёнки кобальта до $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 9,0$ нм, $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10,0$ нм и $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 12,0$ нм видимых отличий ЭМ-изображений и МД-картин по сравнению с образцом с $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 8,5$ нм не наблюдается. В нашей предыдущей работе [19] подробно исследованы плёнки Со с аналогичной структурой и на основании экспериментальных данных было высказано предположение, что высокоориентированные плёнки Со формируются в результате взрывной кристаллизации по механизму взрывной твёрдофазной эпитаксии (ESPE) [4]. В случае обычного механизма зарождения и роста зёрен на ЭМ-изображениях выявляются зёрна с другими ориентациями, в которых видны многочисленные ДУ. На соответствующих МД-картинах ДУ проявляются в виде длинных тяжей, которые тянутся через рефлекс от плоскостей типа (101), (102) и (103) ГПУ Со. Таким образом, высокая степень ориентировки плёнки Со, а также отсутствие кристаллических зёрен с ДУ на

ЭМ-изображения могут служить критерием того, что формирование кристаллической плёнки из аморфно-кластерного состояния происходило по механизму взрывной кристаллизации.

На рисунках 3 и 4 представлены ЭМ-снимки и соответствующие МД-картины трёхслойных структур С/Со/С с различной номинальной толщиной слоёв Со для образцов серий 2 и 3, полученных во внешнем магнитном поле. Как видно из представленных снимков, сценарий структурно-фазовых превращений сходен с тем, который наблюдается для образцов серии 1, когда магнитная система была извлечена из вакуумной камеры.

При номинальной толщине плёнки кобальта $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} \leq 10,0$ нм микродифракционная картина типична для аморфного вещества, на которой наблюдаются два гало (рис. 3, б и 4, б), первое из которых располагается на месте первого дифракционного отражения (100) кристаллического ГПУ-Со. На тёмнопольных изображениях (рис.

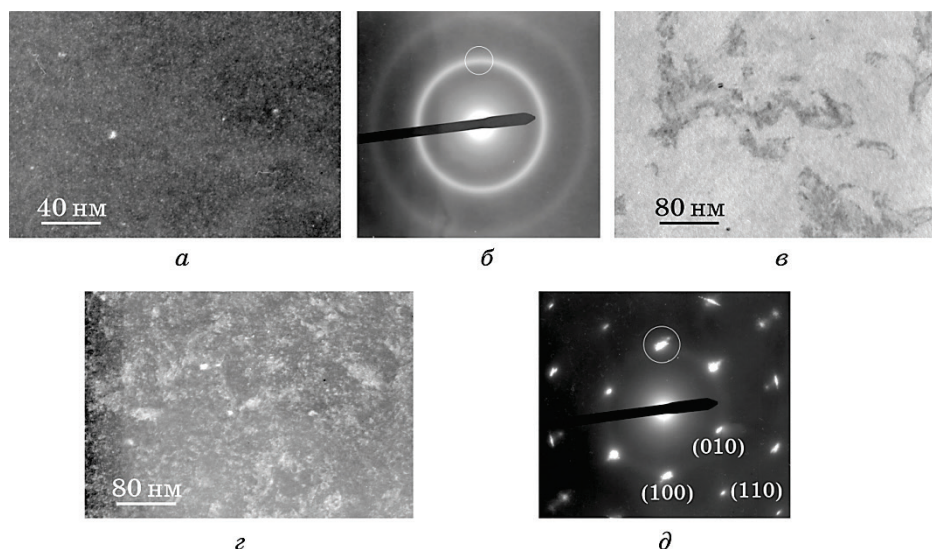


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки и МД-картины трёхслойных плёнок С/Со/С серии 2 с различной номинальной толщиной слоёв Со: $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10,0$ нм (а, б) и $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10,5$ нм (в–д). Изображения а и г — тёмнопольные, в — светлопольное. Кружочки на МД-картинах показывают места, на которые устанавливалась объективная диафрагма при получении соответствующих тёмнопольных изображений.

Fig. 3. Electron microscopy images and MD-patterns of three-layer C/Co/C films of series 2 with different nominal Co layer thicknesses: $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10.0$ nm (a, б) and $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10.5$ nm (в–д). Images a, г are dark-field, and в is light-field images. The circles on the MD-pictures show the places on which the objective diaphragm was set when receiving the corresponding dark-field images.

3, *a* и 4, *a*) выявляется три фазы: серая аморфная матрица, кластеры и малочисленные мелкие кристаллические зёрна, как и в случае образцов серии 1 (рис. 2, *a*). Подобное структурное состояние сохраняется при меньших номинальных толщинах $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 9,4$ нм и $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 8,0$ нм образцов серий 2 и 3.

Процесс кристаллизации плёнок кобальта происходит в интервале номинальных толщин $10,0 < t_{\text{Co}}^{\text{nom}} \leq 10,5$ нм, в результате которой получают высокоориентированные в плоскости и сильно текстурированные плёнки ГПУ-Со с осью [0001], перпендикулярной подложке рис. 3, *в-д* и рис. 4, *в-д*. Светлопольные и тёмнопольные ЭМ-изображения были получены с одних участков соответствующих образцов. Аналогичное структурное состояние плёнок сохраняется при больших номинальных толщинах $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 11,0$ нм и $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 12,0$ нм, при этом не выявлено заметных различий структурного состояния плёнок серий 2 и 3, которые существенно различаются

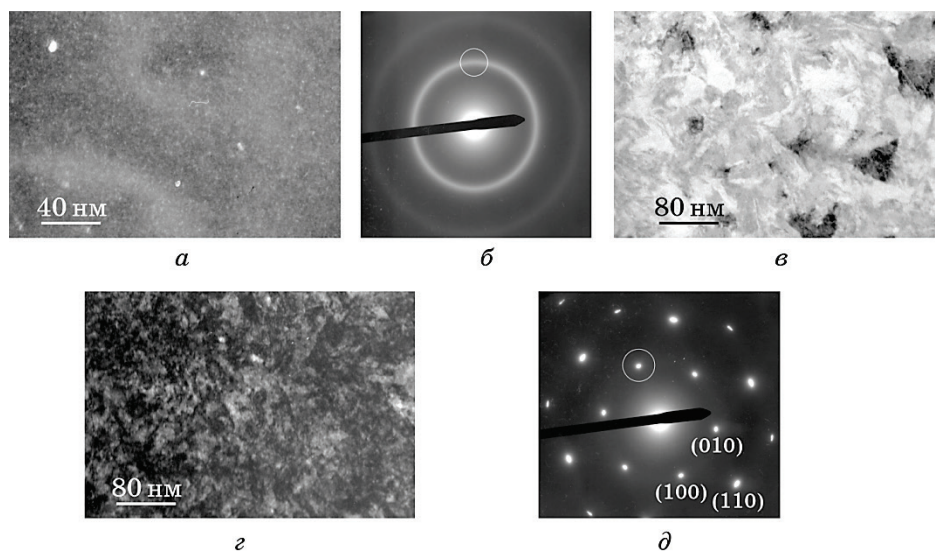


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки и МД-картины трёхслойных плёнок С/Со/С серии 3 с различной номинальной толщиной слоёв Со: $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10,0$ нм (*a*, *б*) и $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10,5$ нм (*в-д*). Изображения *a* и *г* — тёмнопольные, *в* — светлопольное. Кружочки на МД-картинах показывают места, на которые устанавливалась объективная диафрагма при получении соответствующих тёмнопольных изображений.

Fig. 4. Electron microscopy images and MD-patterns of three-layer C/Co/C films of series 3 with different nominal Co layer thicknesses: $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10.0$ nm (*a*, *б*) and $t_{\text{Co}}^{\text{nom}} = 10.5$ nm (*в-д*). Images *a*, *г* are dark-field, and *в* is light-field images. The circles on the MD-pictures show the places on which the objective diaphragm was set when receiving the corresponding dark-field images.

приложением к ним внешних магнитных полей, а именно его величиной и направлением.

Таким образом, в случае наличия сильного внешнего неоднородного магнитного поля кристаллизация также протекает по механизму взрывной кристаллизации. Следует отметить, что в образцах серии 2, установленных посередине магнитов (отмеченные на рис. 1, как позиции 2 и 2'), также не выявлено различий в структуре, как в аморфно-кластерном, так и кристаллическом состоянии.

На рисунках 5, а и 5, б представлены ВИМС профили распределения примесей C, O, Al, Si, K и Co в структурах Co/Si (111) при наличии и отсутствии магнита, соответственно. Профиль распределения примеси алюминия приведён в работе, поскольку алюминий — это основная фоновая примесь в используемой нами кобальтовой мишени. Максимальная концентрация алюминия в напылённой плёнке кобальта составляет 6×10^{17} атомов/см³, (т.е. 0,001%). Вводимая примесь углерода на порядки превышает концентрацию примеси алюминия. Исследуемые структуры были созданы аналогично тому, как были получены образцы серии 1 и серии 2 при включённом С-магнетроне. Как видно из рисунков, на поверхности образцов находится тонкая субоксидная плёнка кобальта, толщиной в несколько нанометров, с повышенным содержанием углерода, алюминия и калия. Под этой плёнкой расположен слой неоднородного оксида кобальта с максимумом окисления на глубине 5 нм

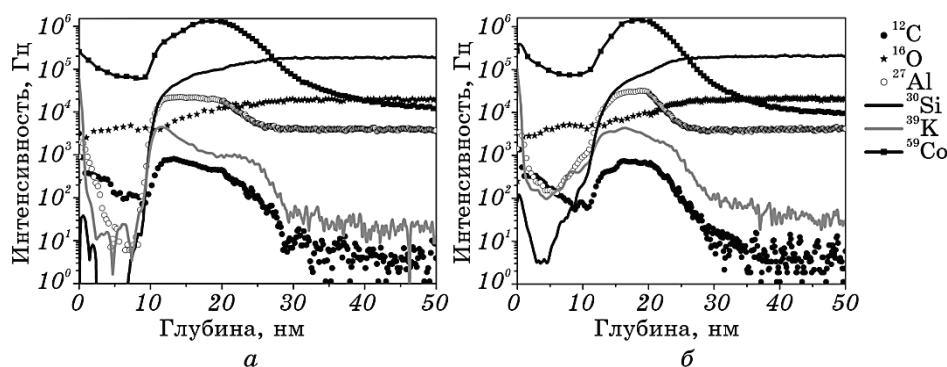


Рис. 5. ВИМС профили распределения примесей по глубине Co/Si (111) структур, полученных при включенном С-магнетроне без магнита в камере, аналогично образцам серии 1 (а), и при расположении подложки непосредственно на магните, подобно образцам серии 2 (б).

Fig. 5. The secondary-ion mass spectrometry (SIMS) profiles of impurities depth distribution for the Co/Si (111) structures obtained with the turnups on C-magnetron without a magnet in the chamber (а) (similar to the ones for samples of series 1) and for the substrates placed directly on the magnet (б) (similar to the ones for samples of series 2).

и почти однородным распределением калия. Окисление незащищённых со стороны поверхности плёнок кобальта происходит при их вылеживании на атмосфере. Форма профилей распределения кобальта, кислорода и углерода, а также соотношения их интенсивностей свидетельствуют о формировании близких по структуре плёнок оксидов кобальта. Однако, содержание калия и алюминия в оксидах с магнитом в камере на порядок выше, чем без него. Суммарная толщина поверхностной и оксидной плёнки составляет приблизительно 10 нм (в отсутствии магнита) и 12,5 нм (в присутствии магнита). Под оксидом расположен неоднородный слой кобальта с повышенным содержанием углерода, алюминия и калия.

В случае отсутствия магнита, толщина этого слоя составляет приблизительно 15 нм, а при наличии магнита — 10 нм. Очевидно, это связано с размытием границы раздела оксида кобальта/кобальт в присутствии магнита (рис. 5, б). Вследствие чего в слое кобальта наблюдается стягивание накопленного на границах раздела углерода и калия к центру слоя. Очевидно, что присутствие магнита приводит к более глубокому прокислению слоя кобальта.

Концентрация углерода в максимумах их распределения согласно коэффициентам элементной чувствительности примерно одинакова и составляет 3–5 ат.%. При не работающем в процессе нанесения плёнки С-магнетроне содержание углерода в кобальтовой плёнке оказывается существенно меньшим и составляет порядка 1 ат.%. Толщины измеренных в ВИМС слоёв определялись по методике, описанной в [26].

Результаты измерений в этой и предыдущей нашей работе [19] свидетельствуют, что мы наблюдаем взрывную кристаллизацию аморфно-кластерного кобальта. При достижении растущей плёнкой толщины $t_{\text{Co}}^{\text{nom}}$ больше некоторой граничной толщины $t_{\text{гр}}$, возникает взрывной центр кристаллизации (ВЦК) [3] вследствие уменьшения скорости теплоотвода через металлическую плёнку к массивной подложке [2]. Очевидно, ВЦК образуется вблизи поверхности растущей плёнки в результате объединения так называемых «вмороженных» центров кристаллизации [3].

В нашем случае «вмороженными» центрами являются кластеры. Начавшись, взрывная кристаллизация может остановиться и тогда в соседних областях кристаллизация идёт по обычному механизму зарождения и роста. При достижении толщины кобальтовой плёнки некой критической толщины $t^{\text{кр}}$, взрывная кристаллизация идёт из одного или нескольких ВЦК и фронт кристаллизации проходит через весь образец. Как показали наши эксперименты [19], номинальную толщину плёнки Со, при которой она все еще находится в аморфно-кластерном состоянии, можно регулировать степенью легирования её атомами углерода за счёт работающего С-магнетрона, мощности, подводимой к нему, а также скорости осаждения самой

плёнки кобальта.

Возможны и другие методы легирования, например, подача в вакуумную камеру совместно с рабочим газом молекул метана или других углеводородов.

Как следует из данных ВИМС, наличие магнитного поля не оказывает значительного влияния на степень легирования плёнок кобальта атомами углерода в процессе её осаждения при работающем С-магнетроне. Тем не менее, нами экспериментально установлено, что процесс взрывной кристаллизации плёнок Со серии 1 (без магнита в камере) из аморфно-кластерного состояния происходит по механизму взрывной кристаллизации в интервале номинальных толщин $8,0 < t_{\text{Со}}^{\text{ном}} \leq 8,5$ нм. В тоже время, процесс кристаллизации плёнок Со серий 2 и 3, полученных во внешнем магнитном поле, осуществляется существенно при больших номинальных толщинах $10,0 < t_{\text{Со}}^{\text{ном}} \leq 10,5$ нм.

Имеются многочисленные экспериментальные данные [27] в пользу влияния постоянного магнитного поля (ПМП) на диффузионно-контролируемые процессы, которые можно разбить на несколько групп: диффузии, направленной кристаллизации, рекристаллизации и кинетики кристаллизации аморфных сплавов; диффузии, осуществляемой через взаимодействие магнитных моментов с градиентом магнитного поля; проявление «диффузионной магнитной аномалии».

В настоящий момент не существует единого объяснения наблюдаемым экспериментальным явлениям, происходящим в различных условиях наложения ПМП. Существует несколько механизмов и моделей диффузии в ферромагнитных материалах в постоянном магнитном поле [28]: влияние намагниченности матрицы, характеризующей магнитное упорядочение ферромагнитной среды, на измеряемый коэффициент диффузии; модель влияния изменений магнитного порядка матрицы; магнитострикционная модель влияния ПМП на коэффициент диффузии примесных атомов.

Можно предположить, что в нашем случае сильное неоднородное магнитное поле затягивает процесс образования взрывного центра кристаллизации до большей номинальной толщины плёнки Со по следующей причине. В данной работе мы не обнаружили влияния направления магнитного поля на номинальную толщину плёнки кобальта $t_{\text{Со}}^{\text{ном}}$, при которой происходит начало взрывной кристаллизации. Следовательно, магнитное поле оказывает влияние на поток заряженных частиц, прибывающих на подложку.

При магнетронном методе осаждения в распыляемом потоке частиц имеется ионная и электронная составляющие. Ион Со, движущийся со скоростью $V = 10^3 - 10^4$ м/с в поле $H = 10^4$ Э, будет обладать магнитным моментом $M = m V_{\perp}^2 / 2H$, который составляет $\sim 10^{-22} - 10^{-23}$ Дж/Э. Этот магнитный момент ларморовского кружка

по правилу Ленца будет направлен навстречу полю \mathbf{H} . Следовательно, энергия взаимодействия его с полем равняется $W = -(\mathbf{M}, \mathbf{H}) > 0$ и будет минимальной при $H = 0$, поэтому ионизированные атомы в сильное магнитное поле либо не войдут, или потеряют первоначальную энергию. Электроны уходят из сильного магнитного поля по тем же причинам. Уменьшение ионного и электронного потоков на подложку приведёт к уменьшению локальных значений энергии, выделяющейся на подложке, а, следовательно, и локальных значений температуры на поверхности растущей плёнки кобальта. Уменьшение выделенной энергии может привести к необходимости утолщения плёнки кобальта, в которой начинаются спусковые механизмы спонтанной кристаллизации.

4. ВЫВОДЫ

При малой толщине кобальтового слоя он находится в аморфно-кластерном состоянии с небольшой долей нанокристаллической фазы и диаметром кристаллических зёрен Co $d \approx 4\text{--}5$ нм в плоскости плёнки. При достижении номинальной толщины плёнки кобальта некоторой критической величины в аморфно-кластерной плёнке спонтанно происходит взрывная кристаллизация. В результате прохождения взрывной кристаллизации формируется высоко-ориентированная плёнка ГПУ- Co , с осью $[0001]$, перпендикулярной подложке. В плёнках, полученных без магнитов в камере, взрывная кристаллизация протекает в интервале номинальных толщин $8,0 \leq t_{\text{Co}}^{\text{ном}} \leq 8,5$ нм. В плёнках, полученных на магните с нормальной $H_{\text{норм}} = 4 \cdot 10^3$ Э и горизонтальной составляющей магнитного поля $H_{\text{гор}} = 2 \cdot 10^4$ Э, процесс взрывной кристаллизации реализуется в интервале больших номинальных толщин плёнок Co $10,0 \leq t_{\text{Co}}^{\text{ном}} \leq 10,5$ нм. При этом различий в критической толщине и самой кристаллической структуре плёнок Co до и после прохождения в них взрывной кристаллизации для случаев нормальной и горизонтальной составляющей магнитного поля не наблюдается. Содержание углерода в плёнках, полученных без магнита и с магнитом, примерно одинаково и составляет 3–5 ат. %.

Решающая роль в затягивании до большей номинальной толщины существования аморфно-кластерного состояния плёнок кобальта и последующей взрывной кристаллизации принадлежит легированию растущей плёнки кобальта атомами углерода. В метастабильной аморфно-кластерной плёнке кобальта с увеличением её толщины накапливается избыточная внутренняя энергия, которая делает данное фазовое состояние неустойчивым, и плёнка начинает кристаллизоваться по механизму взрывной кристаллизации при достижении ею некоторой критической толщины. Взрывной центр кристаллизации образуется на поверхности растущей плёнки кобальта в результате агрегации «вмороженных» центров кристалли-

зации, кластеров и мелких кристаллов Co, поскольку температура поверхности выше, чем на межфазной границе раздела Co–C. Неоднородное магнитное поле смещает начало процесса взрывной кристаллизации до большей номинальной толщины плёнки кобальта.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы* (Москва: Металлургия: 1987).
2. В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко, *Успехи физических наук*, **157**, № 2: 311 (1989).
3. В. М. Кузьменко, *Успехи современной радиоэлектроники*, № 5: 17 (2002).
4. H.-D. Geiler, E. Glaser, G. Götz, and M. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **59**, Iss. 9: 3091 (1986).
5. C. Grigoropoulos, M. Rogers, S. H. Ko, A. A. Golovin, and B. J. Matkowsky, *Phys. Rev. B*, **73**, Iss. 18: 184125-1 (2006).
6. Liliya Nikolova, Mark J. Stern, Jennifer M. MacLeod, Bryan W. Reed, Heide Ibrahim, Geoffrey H. Campbell, Federico Rosei, Thomas LaGrange, and Bradley J. Siwick, *J. Appl. Phys.*, **116**, Iss. 9: 093512-1 (2014).
7. Erik J. Albenze and Paulette Clancy, *Mol. Simul.*, **31**, Iss. 1: 11 (2005).
8. F. Falk and G. Andrä, *J. Cryst. Growth*, **287**, Iss. 2: 397 (2006).
9. Chil-Chyuan Kuo, Wen-Chang Yeh, Jia-Bin Chen, and Jeng-Ywan Jeng, *Thin Solid Films*, **515**, Iss. 4: 1651 (2006).
10. Chil-Chyuan Kuo, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, Iss. 6: 2978 (2009).
11. Keisuke Ohdaira, Naohito Tomura, Shohei Ishii, and Hideki Matsumura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, No. 9: H372 (2011).
12. Keisuke Ohdaira, Keisuke Sawada, Noritaka Usami, Sergey Varlamov, and Hideki Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, No. 10S: 10NB15 (2012).
13. Keisuke Ohdaira and Hideki Matsumura, *Thin Solid Films*, **524**: 161 (2012).
14. Keisuke Ohdaira and Hideki Matsumura, *J. Cryst. Growth*, **362**: 149 (2013).
15. V. Ya. Kogai, A. V. Vakhrushev, and A. Yu. Fedotov, *JETP Lett.*, **95**: 454 (2012).
16. L. I. Kveglis, V. A. Seredkin, and A. V. Kuzovnikov, *JETP Lett.*, **82**: 23 (2005).
17. Viljami Pore, Mikko Ritala, Markku Leskelä, Tapio Saukkonen, and Mikael Järn, *Cryst. Growth Des.*, **9**, No. 7: 2974 (2009).
18. E. N. Zubarev, A. Yu. Devizenko, O. V. Penkov, V. V. Kondratenko, D. V. Sevriukov, V. A. Sevryukova, and I. A. Kopylets, *Thin Solid Films*, **622**: 84 (2017).
19. Е. Н. Зубарев, А. Ю. Девизенко, В. В. Кондратенко, Д. В. Севрюков, В. А. Севрюкова, А. С. Гарбуз, Т. М. Сабов, А. В. Дубиковский, А. С. Оберемок, В. П. Мельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, No. 3: 359 (2018).
20. V. N. Samofalov, A. G. Ravlik, D. P. Belozorov, and B. A. Avramenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **281**, Iss. 2–3: 326 (2004).
21. V. N. Samofalov, D. P. Belozorov, and A. G. Ravlik, *Fiz. Met. Metalloved.*, **102**: 494 (2006).
22. Vladimir N. Samofalov, Dmitriy P. Belozorov, and Anatoliy G. Ravlik, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **56**, No. 3: 269 (2013).

23. S. I. Tarapov, V. N. Samofalov, A. G. Ravlik, and D. P. Belozorov, *International Journal Infrared Millimeter Waves*, **24**, Iss. 7: 1081 (2003).
24. V. N. Samofalov, D. P. Belozorov, A. G. Ravlik, and A. S. Aseev, *Func. Mater.*, **24**, No. 3: 365 (2017).
25. E. N. Zubarev, V. V. Kondratenko, Y. P. Pershyn, and V. A. Sevryukova, *Thin Solid Films*, **520**, Iss. 1: 314 (2011).
26. Ю. П. Першин, В. А. Севрюкова, Е. Н. Зубарев, А. С. Оберемок, В. П. Мельник, Б. Н. Романюк, В. Г. Попов, П. М. Литвин, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, No. 12: 1617 (2013).
27. В. Ф. Мазанко, А. В. Покоев, В. М. Миронов, Д. С. Герцрикен, Д. В. Миронов, Д. И. Степанов, Г. В. Луценко, *Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций* (Москва: Машиностроение: 2005), т. 1.
28. В. Ф. Мазанко, А. В. Покоев, В. М. Миронов, Д. С. Герцрикен, Д. В. Миронов, Д. И. Степанов, Г. В. Луценко, *Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций* (Москва: Машиностроение: 2005), т. 2.

REFERENCES

1. K. Sudzuki, Kh. Fudzimori, K. Khasimoto, *Amorfnye Metally* (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
2. V. A. Shklovskiy and V. M. Kuzmenko, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **157**, No. 2: 311 (1989) (in Russian).
3. V. M. Kuzmenko, *Uspekhi Sovremennoy Radioelektroniki*, No. 5: 17 (2002) (in Russian).
4. H.-D. Geiler, E. Glaser, G. Götz, and M. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **59**, Iss. 9: 3091 (1986).
5. C. Grigoropoulos, M. Rogers, S. H. Ko, A. A. Golovin, and B. J. Matkowsky, *Phys. Rev. B*, **73**, Iss. 18: 184125-1 (2006).
6. Liliya Nikolova, Mark J. Stern, Jennifer M. MacLeod, Bryan W. Reed, Heide Ibrahim, Geoffrey H. Campbell, Federico Rosei, Thomas LaGrange, and Bradley J. Siwick, *J. Appl. Phys.*, **116**, Iss. 9: 093512-1 (2014).
7. Erik J. Albenze and Paulette Clancy, *Mol. Simul.*, **31**, Iss. 1: 11 (2005).
8. F. Falk and G. Andrä, *J. Cryst. Growth*, **287**, Iss. 2: 397 (2006).
9. Chil-Chyuan Kuo, Wen-Chang Yeh, Jia-Bin Chen, and Jeng-Ywan Jeng, *Thin Solid Films*, **515**, Iss. 4: 1651 (2006).
10. Chil-Chyuan Kuo, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, Iss. 6: 2978 (2009).
11. Keisuke Ohdaira, Naohito Tomura, Shohei Ishii, and Hideki Matsumura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, No. 9: H372 (2011).
12. Keisuke Ohdaira, Keisuke Sawada, Noritaka Usami, Sergey Varlamov, and Hideki Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, No. 10S: 10NB15 (2012).
13. Keisuke Ohdaira and Hideki Matsumura, *Thin Solid Films*, **524**: 161 (2012).
14. Keisuke Ohdaira and Hideki Matsumura, *J. Cryst. Growth*, **362**: 149 (2013).
15. V. Ya. Kogai, A. V. Vakhrushev, and A. Yu. Fedotov, *JETP Lett.*, **95**: 454 (2012).
16. L. I. Kveglis, V. A. Seregin, and A. V. Kuzovnikov, *JETP Lett.*, **82**: 23 (2005).
17. Viljami Pore, Mikko Ritala, Markku Leskelä, Tapio Saukkonen, and Mikael

- Järn, *Cryst. Growth Des.*, **9**, No. 7: 2974 (2009).
18. E. N. Zubarev, A. Yu. Devizenko, O. V. Penkov, V. V. Kondratenko, D. V. Sevriukov, V. A. Sevryukova, and I. A. Kopylets, *Thin Solid Films*, **622**: 84 (2017).
 19. E. N. Zubarev, O. Yu. Devizenko, V. V. Kondratenko, D. V. Sevriukov, V. A. Sevryukova, O. S. Garbuz, T. M. Sabov, O. V. Dubikovskiy, O. S. Oberemok, and V. P. Melnik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 3: 359 (2018) (in Russian).
 20. V. N. Samofalov, A. G. Ravlik, D. P. Belozorov, and B. A. Avramenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **281**, Iss. 2–3: 326 (2004).
 21. V. N. Samofalov, D. P. Belozorov, and A. G. Ravlik, *Fiz. Met. Metalloved.*, **102**: 494 (2006).
 22. Vladimir N. Samofalov, Dmitriy P. Belozorov, and Anatoliy G. Ravlik, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **56**, No. 3: 269 (2013).
 23. S. I. Tarapov, V. N. Samofalov, A. G. Ravlik, and D. P. Belozorov, *International Journal Infrared Millimeter Waves*, **24**, Iss. 7: 1081 (2003).
 24. V. N. Samofalov, D. P. Belozorov, A. G. Ravlik, and A. S. Aseev, *Funct. Mater.*, **24**, No. 3: 365 (2017).
 25. E. N. Zubarev, V. V. Kondratenko, Y. P. Pershyn, and V. A. Sevryukova, *Thin Solid Films*, **520**, Iss. 1: 314 (2011).
 26. Yu. P. Pershin, V. A. Sevryukova, E. N. Zubarev, A. S. Oberemok, V. P. Melnik, B. N. Romanyuk, V. G. Popov, and P. M. Litvin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 12: 1617 (2013) (in Russian).
 27. V. F. Mazanko, A. V. Pokoev, V. M. Mironov, D. S. Hertzriken, D. V. Mironov, A. V. Stepanov, and G. V. Lutsenko, *Diffuzionnye Protsessy v Metallakh pod Deistviem Magnitnykh Poley i Impulsnykh Deformatsiy* [Diffusion Processes in Metals under the Influence of Magnetic Fields and Impulse Deformations] (Moscow: Mashinostroenie: 2005), vol. 1 (in Russian).
 28. V. F. Mazanko, A. V. Pokoev, V. M. Mironov, D. S. Hertzriken, D. V. Mironov, A. V. Stepanov, and G. V. Lutsenko, *Diffuzionnye Protsessy v Metallakh pod Deistviem Magnitnykh Poley i Impulsnykh Deformatsiy* [Diffusion Processes in Metals Under the Influence of Magnetic Fields and Impulse Deformations] (Moscow: Mashinostroenie: 2005), vol. 2 (in Russian).