

单晶 Si 表面离子束溅射沉积 Co 纳米薄膜的研究

何丽静[†] 林晓娉 王铁宝 刘春阳

(河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

(2006 年 11 月 22 日收到, 2007 年 7 月 3 日收到修改稿)

采用离子束溅射沉积法, 在单晶 Si 基片上制备了不同厚度(1—100 nm)的 Co 纳米薄膜. 利用原子力显微镜、X 射线光电子能谱(XPS)仪和 X 射线衍射仪对不同厚度的 Co 纳米薄膜进行了分析和研究. 结果表明: 当薄膜厚度为 1—10 nm 时, 沉积颗粒形态随薄膜厚度增加将由二维生长的细长胞状过渡到多个颗粒聚集成的球状. 当膜厚大于 10 nm 时, 小颗粒球聚集成大颗粒球, 颗粒球呈现三维生长状态. 表面粗糙度随膜厚的增加呈现先增加后减小的趋势, 在膜厚为 3 nm 时出现极值. XPS 全程宽扫描和窄扫描显示, 薄膜表面的元素成分为 Co, 化学态分别为 Co, CoO 和 Co₂O₃.

关键词: 离子束沉积, 纳米薄膜, X 射线光电子能谱, X 射线衍射

PACC: 6116P, 3365F, 6116N

1. 引 言

随着磁记录存储密度的不断提高, Co 基合金作为超高密度磁记录材料吸引了人们极大的注意, 由非磁性母基包覆磁性粒子的纳米颗粒膜成为当前研究的一个热点^[1-3]. 由于薄膜材料低维化或维尺度化的体积特点, 薄膜材料的许多物理、化学性质与表面形貌即磁性粒子的尺寸、形状、分布有关^[4-5], 因此研究薄膜表面形貌演变有很重要的意义. 目前, 研究者多关注的是薄膜表面粗糙度和界面的定量描述^[6-7], 对表面形貌与薄膜组织结构的相关性尚无系统考察. 评价薄膜表面形貌时不应仅满足于简单的定量描述, 而应与组织结构相联系, 探求薄膜表面完整性与组织结构相关性^[8-10]. 因此, 本文采用离子束沉积方法制备了 1—100 nm 范围内不同厚度的 Co 纳米薄膜, 利用原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对纳米薄膜表面形貌与质量、薄膜表面成分进行了系统的观测与分析, 并研究了薄膜厚度与薄膜粗糙度的关系.

2. 实验方法

实验采用自制的多功能离子束辅助沉积装置.

该装置的本底真空度为 2×10^{-5} Pa, 沉积过程中真空度保持在 $(2.5-3.2) \times 10^{-2}$ Pa, 离子束能量为 600 eV, 沉积速率为 0.05 nm/s, 通过控制沉积时间来获得不同厚度的纳米薄膜. 靶材主要成分为 99.99wt% Co, 靶的电流密度为 0.5 mA/cm². 基体材料为单晶 Si(111)片, 沉积过程中基片温度低于 100 °C.

利用 Topometrix Explorer 型 AFM 观察并分析纳米薄膜的表面形貌, 利用设备自带的分析软件测定薄膜的厚度、粗糙度及颗粒密度(岛核率).

表面粗糙度的分析采用均方根粗糙度 R_{rms} 来衡量薄膜表面粗糙度的大小. 利用 AFM 分析软件对薄膜表面形貌图片进行分析, 在照片上横、纵每隔 80 nm 分析一次, 记录下每次的均方根值, 这样共有 20 个值, 取其平均值. 依此方法将同一厚度薄膜的照片分别进行分析, 最后取它们粗糙度的平均值, 这样得到同一厚度薄膜的表面平均粗糙度.

纳米薄膜表面成分分析采用英国 VG 公司生产的 Microlb MK II 型 XPS 仪, X 射线源为 $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) 靶, 分析室真空度为 1.33×10^{-7} Pa. 对薄膜表面首先进行 XPS 全程宽扫描, 然后对全程扫描发现的有用元素分别进行窄扫描. 因为 XPS 是一种表面分析手段, 分析深度在 10 nm 以内, 故利用荷兰 Philips 公司生产的 XL30W/TMP 型扫描电子显微镜附带的 X 射线能量色散谱(EDS)仪对厚度为 100 nm

[†] E-mail: helijing722@sohu.com

薄膜的成分进行表征. 薄膜的晶体结构分析用 Rikagu 2500/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪,工作电压为 30 kV, $\text{CuK}\alpha$ 靶.

3. 实验结果及分析

3.1. 薄膜厚度与表面形貌

利用 AFM 对离子束沉积不同厚度(1—100 nm)

的 Co 纳米薄膜表面形貌特征进行了观察与分析. 图 1 是厚度为 1 nm 的薄膜 AFM 观察结果. 从图 1(a)可以看出,薄膜表面均匀平整,表面结晶完整,颗粒清晰可见,且沉积颗粒呈细长胞状. 从图 1(a)的局部放大图像(图 1(b))可以看出,沉积的颗粒具有明显的择优取向. 这主要是由于制备的薄膜很薄,沉积到基底表面单位面积上的原子比较少,晶体生长的能量低,在离子束沉积速率下,沉积在衬底上的原子基本都“滞留”在初始下落的晶位上造成的^[1].

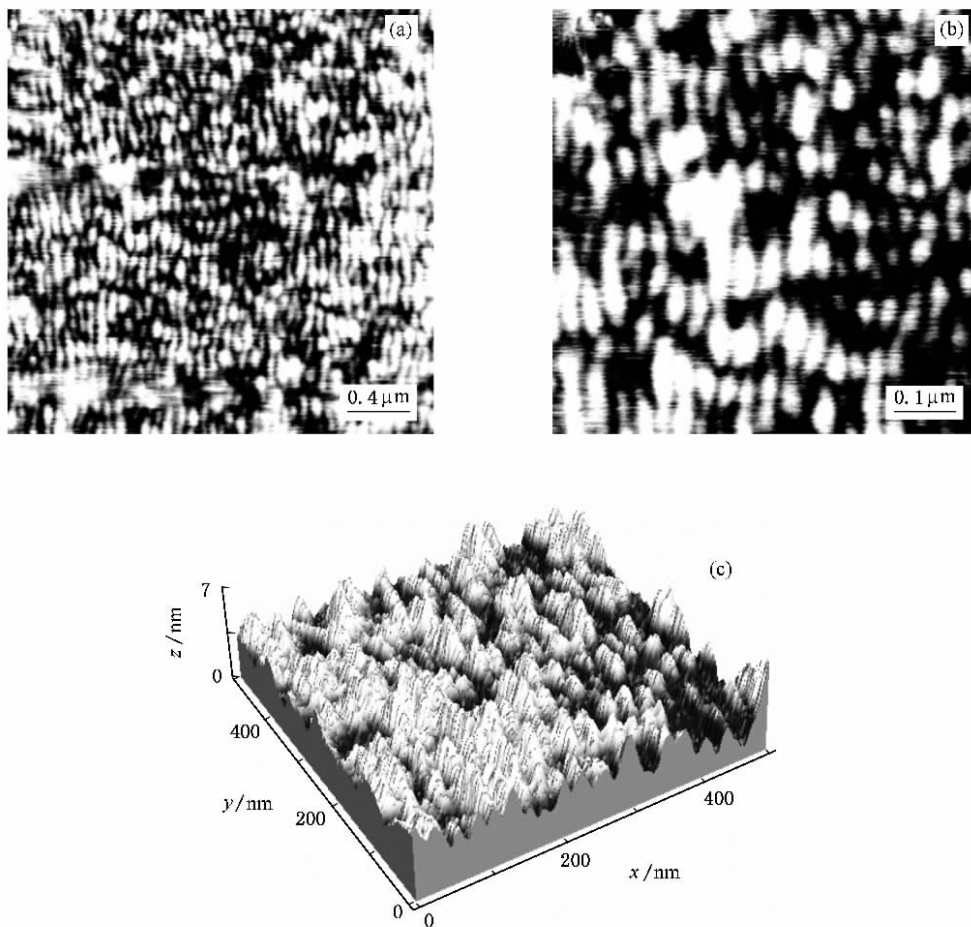


图 1 厚度为 1 nm 的 Co 薄膜的 AFM 扫描图像 (a)表面二维形貌 (b)二维形貌的局部放大 (c)表面三维形貌

随着沉积原子的增加,沉积颗粒在表面两个方向上迅速生长,呈现二维生长方式,形成致密、组织均匀的薄膜. 随着沉积时间的增加,厚度为 2 nm 的 Co 薄膜的晶粒仍存在明显的择优取向,呈细长胞状,Co 纳米薄膜晶粒的宽度为 29.30 nm,比厚度为 1 nm 薄膜(晶粒的宽度为 24.0 nm)有所增加.

图 2 是厚度为 3 和 5 nm 的 Co 薄膜的 AFM 扫描图像. 当薄膜厚度为 3 nm 时,沉积的颗粒形态虽还是以细长胞状为主,但是在细长胞状晶粒的基质上

出现了多个晶粒的团聚,形成了尺寸较大的球状晶团,其尺寸是基质晶粒的 5—6 倍,即球状晶团是由 5—6 个晶粒团聚而成(如图 2(a)(c)所示). 球状晶团分布均匀,沉积颗粒的生长由开始的二维生长向三维生长过渡. 因此,薄膜表面的粗糙度也达到了最大值. 当 Co 纳米薄膜厚度为 5 nm 时,沉积颗粒形态以球状晶团为主,沉积颗粒的生长同时显现出二维和三维生长,且球状晶团分布均匀(如图 2(c)所示). 表面粗糙度开始大幅度下降.

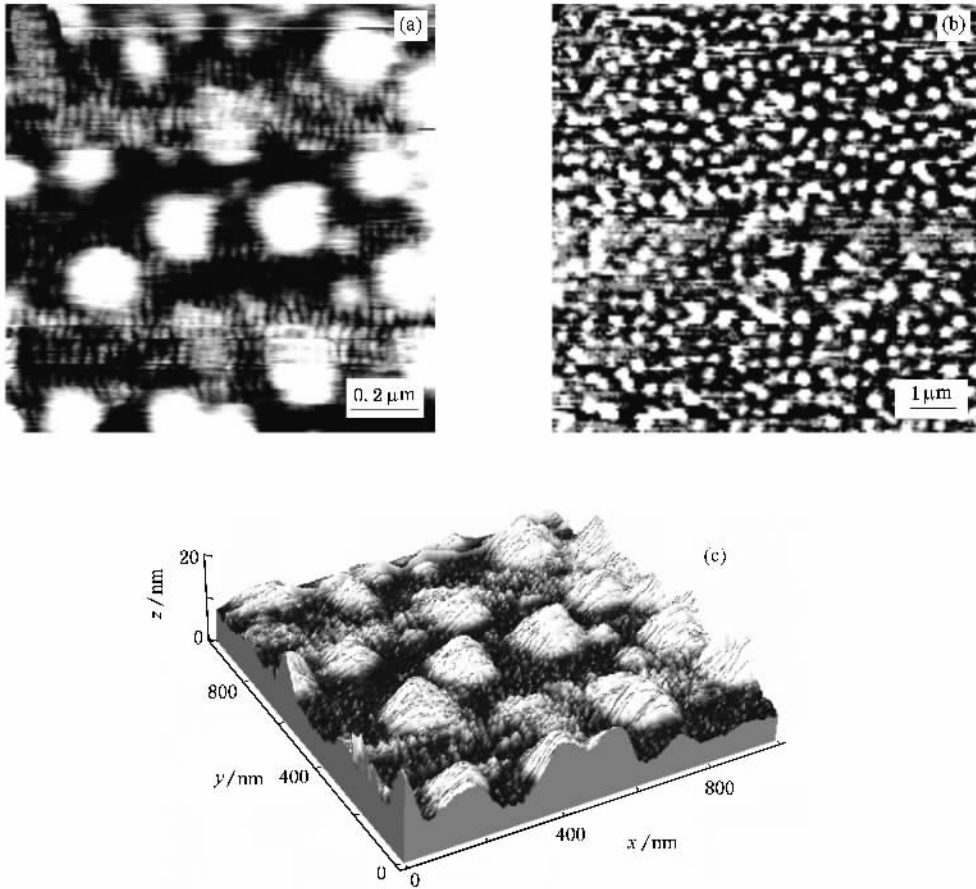


图2 厚度为3和5 nm的Co薄膜的AFM扫描图像 (a)厚度为3 nm薄膜的二维形貌 (b)厚度为5 nm薄膜的二维形貌 (c)厚度为3 nm薄膜的三维形貌

图3是厚度为10 nm的Co薄膜AFM扫描图像. 由图3可以看出,当Co薄膜厚度为10 nm时,沉积颗粒细长胞状生长态势明显减弱,呈现球状晶团形态,沉积颗粒生长主要为三维生长,且球状晶团分

布均匀,但颗粒密度明显增加.这是因为随着薄膜厚度的增加,沉积到基底表面单位面积上的原子增加,同时衬底的影响作用减弱,原子的扩散与迁移能力增强,导致其生长机制发生变化.

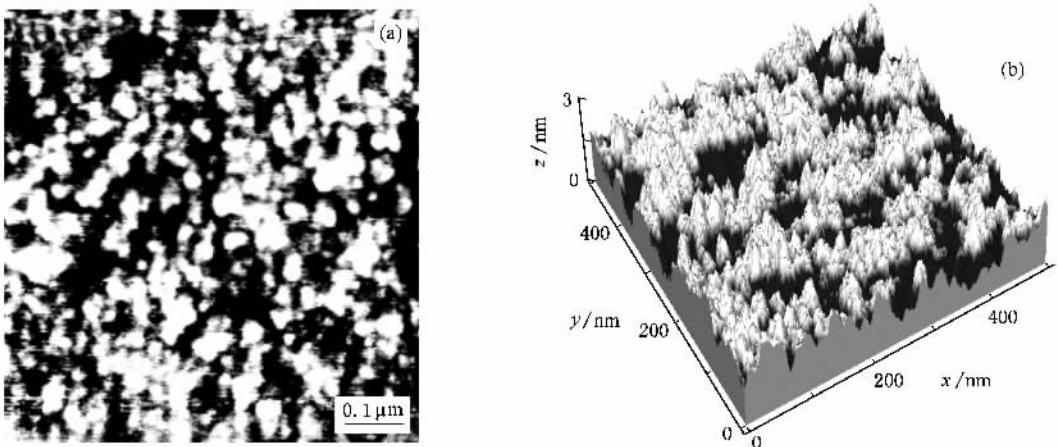


图3 厚度为10 nm的Co薄膜的AFM扫描图像 (a)二维形貌 (b)三维形貌

图 4 是厚度为 100 nm 的 Co 薄膜的表面形貌. 由图 4 可以看出,当薄膜厚度为 50—100 nm 时,沉积颗粒尺寸增加,颗粒密度下降,并且出现大颗粒之间聚集现象.这可能是因为表面扩散使小尺寸岛状颗粒聚集,颗粒尺寸增大.颗粒聚合是一种能量体系降低行为,伴随着自由表面消失^[12].此时沉积颗粒呈现三维生长状态.

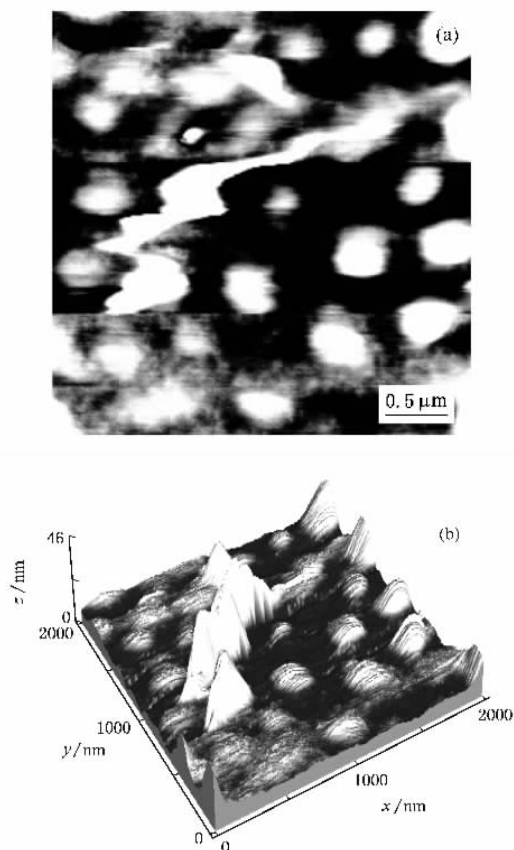


图 4 厚度为 100 nm 的 Co 薄膜的 AFM 扫描图像 (a)二维形貌, (b)三维形貌

由以上所述可知,随着 Co 纳米薄膜厚度的增加,沉积在单晶 Si 基片上的 Co 纳米颗粒逐步由二维生长方式生长的胞状晶向以三维生长方式生长的球状晶过渡,颗粒尺寸不断增大,表面形貌随着表面扩散和晶粒生长发生变化.

3.2. 薄膜的结构分析

图 5 是不同厚度 Co 纳米薄膜的 XRD 谱.由图 5 可以看出,在 $2\theta = 32.5^\circ, 69^\circ$ 附近 $\text{Co}_2\text{Si}(111)$ 和衬底 $\text{Si}(400)$ 的衍射峰非常强.这是由于薄膜非常薄, X 射线穿透深度达到了界面及 Si 基体处.薄膜厚度为

3 nm 时,Co 峰并不明显.随着薄膜厚度的增加,Co 衍射峰逐渐增强,薄膜厚度为 10 nm 时,在 $2\theta = 44.2^\circ, 51.5^\circ$ 附近出现面心立方 Co 的 (111) 和 (200) 衍射峰.薄膜厚度为 100 nm 时出现了一个漫射衍射带,此时薄膜呈非晶态.由此推测在薄膜生长初期,薄膜采用二维生长模式.随着沉积时间的增加,薄膜表面形成许多三维岛状的 Co 晶核,此时薄膜以三维生长模式生长.说明 Co 膜生长采用单层二维生长后三维生长模式,先形成单层膜,再岛状生长.对此,也可由不同厚度的表面形貌 AFM 扫描照片看出.由于单层生长覆盖了缺陷,单层膜上的晶核分布将更加均匀.这由薄膜的 XPS 分析中没有检测到基底 Si 的峰可以证实.

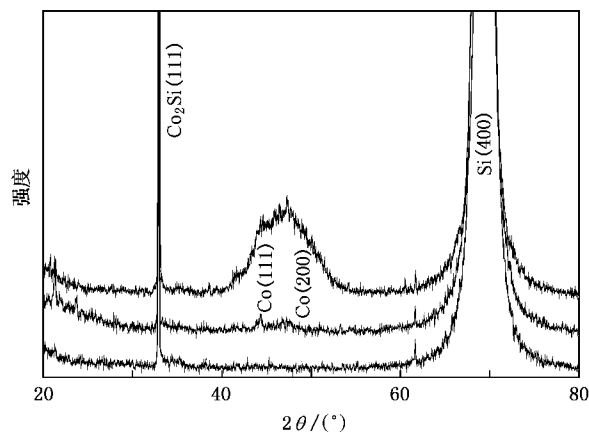


图 5 不同厚度薄膜的 XRD 谱

3.3. 薄膜厚度与表面粗糙度、颗粒密度的关系

图 6 为 Co 纳米薄膜厚度与表面均方根粗糙度 R_{rms} 的关系.由图 6 可以看出,当膜厚在 1—2 nm 范围内,其表面粗糙度变化不大, R_{rms} 约为 0.52 nm.之后薄膜表面粗糙度随膜厚的增加急剧增大,当膜厚为 3 nm 时,表面粗糙度达到最大值, R_{rms} 为 0.75 nm.但薄膜厚度增加到 5 nm 时,表面粗糙度又大幅下降,其 R_{rms} 为 0.47 nm.由此可见,随着膜厚的增加,薄膜表面发生了一个从光滑→粗糙→光滑的变化过程.

薄膜厚度对表面粗糙度的影响有两个方面:一方面是增加原子的表面迁移能力,促进晶化,从而使表面平滑;另一方面是促使小晶粒聚合而降低总的表面能,这一过程将使表面粗糙化.当薄膜很薄(1—2 nm 范围)时,生长表面吸附原子多呈小晶粒分布,薄膜表面呈连绵的蘑菇峰(如图 1(c)所示),薄膜表

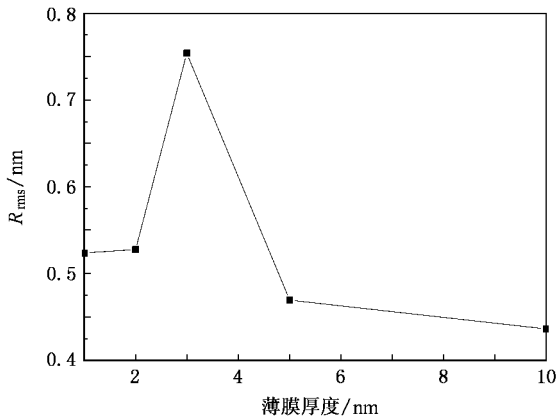


图 6 纳米薄膜厚度与表面粗糙度的关系

面粗糙度很小.随着膜厚的增大,沉积颗粒逐渐由二维晶胞状过渡到球状晶团态(如图 2 所示),小颗粒的聚合使总的表面能降低,这一过程将使表面粗糙度增大,薄膜表面将逐渐向呈尖塔形分布转变(如图 2(c)所示),此时表面粗糙度达到最大值.当膜厚为 5 nm 时,沉积颗粒形态以球状晶团为主,沉积颗粒生长同时显现出二维和三维生长.随着膜厚的进一步增加,由于表面原子迁移能力增强,原子可以通过迁移填补表面的低凹处,原子入射率越高,被激活迁移的原子就越多,越容易“填平”低凹.当膜厚为 10 nm 时其薄膜表面呈连绵的蘑菇峰(如图 3(b)所示),因此薄膜表面粗糙程度较低.随着薄膜厚度(50—100 nm)的再进一步增加,颗粒聚合程度逐步增大,表面也越来越粗糙.

薄膜厚度在 1—10 nm 范围内,随着薄膜厚度的增加,颗粒密度逐渐增大,在 10 nm 时达到极大值.此后,随着膜厚的增加,颗粒密度快速下降.沉积初始,由于沉积原子的扩散能力较弱,大多数原子只能以离散形式基本上都“滞留”在初始下落的晶位上,成核密度小.随着纳米薄膜厚度的增加,原子被激活,原子的扩散能力增强,随着扩散时间的增加,成核率逐渐增加.当成核率达到极大值后,随着薄膜厚度的增加,原子被充分激活,扩散时间相对很长,原子可充分扩散、合并形成少数几个大核,因此成核率快速下降.

3.4. 薄膜表面成分分析

为定性分析样品表面元素组成和化学状态,利用 XPS 对样品表面进行成分分析.为消除荷电效应,以 $C1s$ 峰的 284.6 eV 作为参考基准来进行荷电

校正.XPS 系统在全程宽扫描过程中检测到薄膜表面的元素成分为 C ,O ,Co.图 7 是厚度为 3 和 10 nm 的 Co 纳米薄膜表面的 XPS 扫描谱.

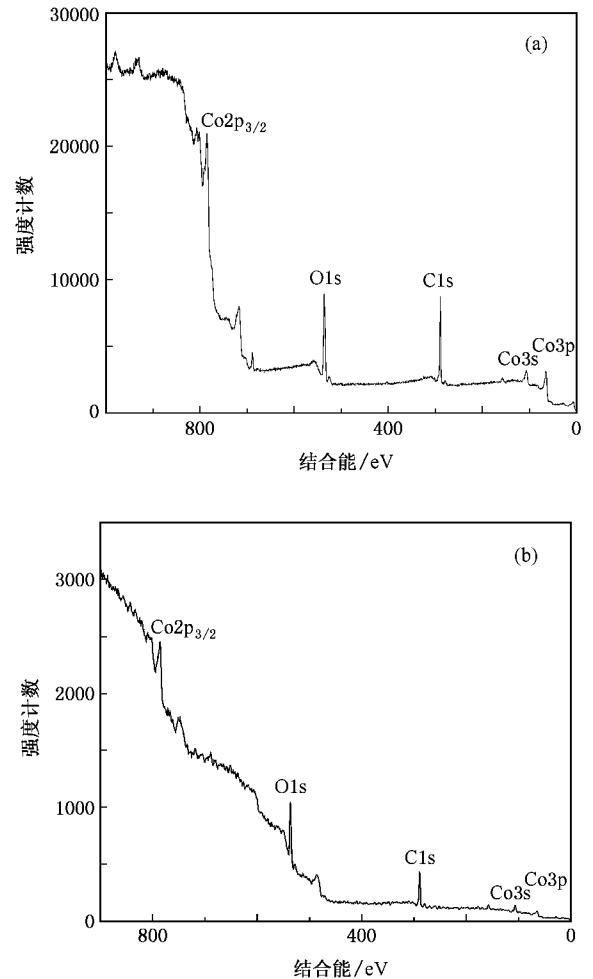


图 7 Co 纳米薄膜表面的 XPS (a)厚度为 3 nm 的 Co 薄膜的 XPS (b)厚度为 10 nm 的 Co 薄膜的 XPS

根据图 7 中各个峰的位置、高度和宽度,参照仪器所附手册^[13]对 C ,O ,Co 的峰进行了详细标识.在厚度为 3 nm 的薄膜中,位于 780 ,530 ,284.6 ,102 和 59.3 eV 附近分别是 $Co2p_{3/2}$, $O1s$, $C1s$, $Co3s$ 和 $Co3p$ 的峰,其中位于 59.3 eV 附近的为单质 Co 的 $Co3p$ 峰,位于 780 和 102 eV 附近的为 Co 的氧化物 CoO 的 $Co2p_{3/2}$ 和 $Co3s$ 峰.在厚度为 10 nm 的薄膜中,位于 780.9 eV 附近的为 Co_2O_3 的 $Co2p_{3/2}$ 峰,位于 102 和 60.2 eV 附近的为 CoO 的 $Co3s$ 和 $Co3p$ 峰.这表明进行荷电校正之前它们的化学位移是不同的.

由图 7 可以看出,厚度为 3 nm 的薄膜表面既有零价 Co 的 3s 峰也有二价 Co 的 2p 和 3s 峰;厚度为 10 nm 的薄膜表面只有 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的 3s ,3p 和 2p

峰.这说明薄膜厚度在 3 nm 时,Co 元素以金属态和氧化态存在,厚度为 10 nm 的薄膜表面元素的峰强度明显低于厚度为 3 nm 的薄膜,并且没有零价 Co 的峰.这说明由溅射时间控制的薄膜的实际厚度大于 10 nm,薄膜表面氧化,检测未能达到薄膜内部.薄膜由于暴露于大气中,表面发生了一定程度的氧化.由图 7 说明 Co 纳米薄膜表面由金属 Co 和它的氧化物组成.XPS 没有检测到 Si 元素的存在,说明薄膜致密度比较好,基本覆盖了基底.这也可以由二维表面形貌的 AFM 扫描图片(图 2 和图 3)看出.

图 8 是厚度为 100 nm 的 Co 薄膜的 EDS.从图 8 可以看出,薄膜表面由金属 Co 元素和 Si 元素组成,

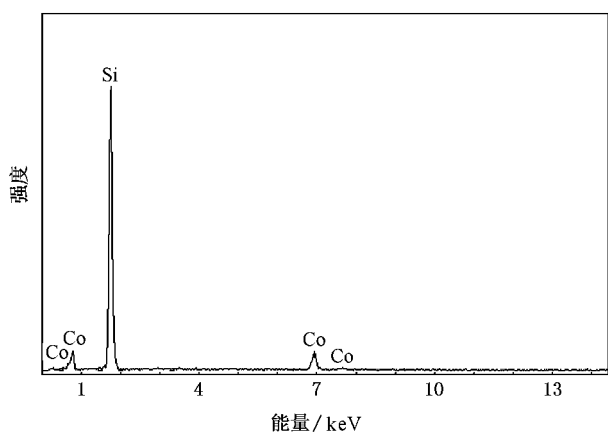


图 8 厚度为 100 nm 的 Co 薄膜的 EDS

其中 Si 含量为 90.10at%, Co 含量为 9.90at%. Si 是基体元素,这说明单晶 Si 基片上已经镀上了一层金属 Co 膜,但是由于薄膜较薄,因此,EDS 分析还出现了基体元素的谱线.

4. 结 论

1)当薄膜厚度为 1—10 nm 时,沉积颗粒形态随薄膜厚度增加将由二维生长的细长胞状过渡到多个颗粒聚集成的球状.当膜厚为 50—100 nm,小颗粒球集集成大颗粒球,颗粒球呈现三维生长状态.说明薄膜生长采用单层二维生长后三维生长的模式.

2)随着膜厚的增长,薄膜表面发生了一个从光滑→粗糙→光滑的变化过程.膜厚为 3 nm 时,薄膜表面粗糙度值最大, R_{rms} 为 0.75 nm.薄膜厚度在 1—10 nm 范围内,随着薄膜厚度的增加,颗粒密度逐渐增大,在 10 nm 时达到极大值,之后随着膜厚的增加,颗粒密度快速下降.

3)Co 纳米薄膜厚度为 10 nm 时,薄膜晶胞的均匀度、颗粒大小与形态较好,与之相应的薄膜粗糙度也最小.

4)Co 纳米薄膜表面元素主要为 Co,以单质 Co 和 Co 的氧化态存在,其中薄膜氧化应该是长期暴露于空气中所致.

[1] Sun H Y, Feng S Z, Nie X F, Sun Y P 2005 *Chin. J. Mater. Res.* **19** 165 (in Chinese) [孙会元、封顺珍、聂向富、孙玉平 2005 材料研究学报 **19** 165]

[2] Honda S T, Okada M N 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **165** 153

[3] Qiu C J, Cao M S, Zhu J, Yang H J 2001 *J. Mater. Sci. Eng.* **19** 132 (in Chinese) [邱成军、曹茂盛、朱静、杨慧景 2001 材料科学与工程 **19** 132]

[4] Xue Y Z, Green M A 2002 *Vac. Sci. Technol.* **22** 73 (in Chinese) [薛钰芝、Green M A 2002 真空科学与技术 **22** 73]

[5] Zheng X P, Zhang P F, Fan D W, He D Y 2005 *Chin. J. Mater. Res.* **19** 170 (in Chinese) [郑小平、张佩峰、范多旺、贺德行 2005 材料研究学报 **19** 170]

[6] Eckertova L 1986 *Physics of Thin Films* (Beijing: Science Press) p153 (in Chinese) [Eckertova L 1986 薄膜物理学(中译本)(北京:科学出版社)第 153 页]

[7] An X 2002 *M. S. Thesis* (Jinan: Shandong Normal University) (in Chinese) [安霞 2002 硕士学位论文(济南:山东师范大学)]

[8] Li R Z 2006 *Chin. J. Rare Metal.* **30** 564 (in Chinese) [李人哲 2006 稀有金属 **30** 564]

[9] Huang H Z 2002 *Discussing the Applications of the Surface Analytical Techniques in Material Investigations* (Beijing: Science and Technology Document Press) (in Chinese) [黄惠忠 2002 论表面分析及其在材料研究中的应用(北京:科学技术文献出版社)]

[10] Ou G P, Song Z, Gui W M, Zhang F J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5717 (in Chinese) [欧谷平、宋珍、桂文明、张福甲 2005 物理学报 **54** 5717]

[11] Tang W, Xu K W, Wang P, Li X 2002 *Acta Metal. Sin.* **38** 449 (in Chinese) [唐武、徐可为、王萍、李弦 2002 金属学报 **38** 449]

[12] Xia F, Qian X L, Liu S M, Yang X 2001 *J. Chin. Ceram. Soc.* **29** 443 (in Chinese) [夏风、钱晓良、刘石明、杨欣 2001 硅酸盐学报 **29** 443]

[13] Wager C D, Riggs W M, Davis L E 1979 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Minnesota: PerkinElmer Corporation)

Properties of Co nano-films deposited on monocrystalline silicon surface by ion beam sputtering

He Li-Jing[†] Lin Xiao-Ping Wang Tie-Bao Liu Chun-Yang

(*School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

(Received 22 November 2006; revised manuscript received 3 July 2007)

Abstract

The Co nano-films of different thickness (1—100 nm) were successfully deposited on the monocrystalline silicon surface. Atomic force microscope, X-ray photoelectron spectrum (XPS) and X-ray diffraction analyses have been applied to study the surface topography and quality of Co nano-films of different thickness (1—100 nm). We found that the deposited grain morphology transformed from acerosse cellula by two-dimensional growth to globular aggregates of grains with film thickness increasing when the films thickness was 1—10 nm. When film thickness was 3 nm, the film had maximal roughness, which then decreased with the film thickness increasing. Atomic concentration and chemical states of cobalt were investigated by XPS scanning. The analysis results show that the chemical states of cobalt in the surface of nano-films are Co, CoO and Co₂O₃.

Keywords : ion beam deposition, nano-films, X-ray photoelectron spectrum, X-ray diffraction

PACC : 6116P, 3365F, 6116N

[†] E-mail: helijing722@sohu.com