

Локализация ультратонкого слоя Fe внутри многослойной структуры Nb/Fe/[Mo/Si]₄₀/SiO₂ методом стоячих рентгеновских волн

М. А. Андреева^{1a}, А. Д. Грибова¹, Е. Е. Одинцова¹, М. М. Борисов², М. В. Ковальчук²,
Э. Х. Мухамеджанов^{2b}

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Российский научный центр «Курчатовский институт». Россия, 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1.
E-mail: ^amandreeva1@yandex.ru, ^benver@kcsr.kiae.ru

Статья поступила 30.01.2009, подписана в печать 24.04.2009.

Проанализировано влияние стоячих волн на угловые зависимости выхода флуоресценции от ультратонкого слоя железа в многослойном образце Nb(50 нм)/Fe(3.9 нм)/[Si/Mo(6.77 нм)]₄₀/Si. Измерение угловых зависимостей отражения и выхода Fe K_α-флуоресцентного излучения проведено на станции «Прецизионная рентгеновская оптика» (ПРО) Курчатовского источника синхротронного излучения. С использованием созданного нами комплекса программ FLUO проведено восстановление профиля изменения с глубиной атомной плотности железа при совместной обработке кривой зеркального отражения и кривой выхода флуоресцентного излучения.

Ключевые слова: стоячие рентгеновские волны, флуоресцентное излучение, зеркальное отражение, профиль распределения атомной плотности по глубине.

УДК: 548.732. PACS: 61.05.cm, 68.49.Uv, 68.65.Ac, 78.70.En.

Введение

Ультратонкие многослойные пленки являются носителями уникальных свойств (таких, как гигантское магнитосопротивление, перпендикулярная анизотропия, спиново-зависящая проводимость и т. д.), представляющих интерес дляnanoэлектроники и спинtronики, что привело к их интенсивному изучению в последние годы. Методы исследования таких наноструктур интенсивно развиваются, а целями исследования становятся не только свойства материалов и структуры в целом, но и детальная характеристика отдельных слоев и интерфейсов.

Метод рентгеновской рефлектометрии является стандартным методом исследования структуры и качества ультратонких многослойных структур, позволяющим восстанавливать профили распределения электронной плотности по глубине пленок. В последние годы возможности этого метода существенно расширяются благодаря использованию детекторов флуоресцентного излучения с хорошим энергетическим разрешением, достаточным для элементно-селективных исследований. С помощью стоячих рентгеновских волн, сформированных многослойной структурой в условиях зеркального или брэгговского отражения, оказывается возможным проводить селективный анализ распределения флуоресцирующих атомов по глубине слоя или в периоде структуры [1–8].

В настоящей работе проанализировано влияние стоячих волн на угловые зависимости выхода флуоресценции от ультратонкого слоя железа в многослойном образце Nb(50 нм)/⁵⁷Fe(3.9 нм)/[Si/Mo(6.77 нм)]₄₀/SiO₂. Измерение экспериментальных угловых зависимостей отражения, а также выхода Fe K_α-флуоресцентного излучения проведены на канале 6.6 станции «Прецизионная рентгеновская оптика» (ПРО) Курчатовского источника синхротронного излучения.

1. Теория и модельный расчет

Согласно теории выхода вторичного излучения [9, 10], выход флуоресцентного излучения описывается следую-

щим выражением:

$$Y_{\lambda_f}(\theta) = \int_0^{\infty} T(z, \lambda_f) A_f(z, \theta) dz,$$

где $T(z, \lambda_f)$ — функция выхода вторичного излучения, определяющая вероятность того, что вторичное излучение с длиной волны λ_f , родившись на глубине z , достигнет детектора и будет зарегистрировано, $A_f(z, \theta)$ — число вторичных частиц или флуоресцентных квантов, родившихся на глубине z , θ — угол скольжения.

В случае флуоресцентного излучения и часто даже для выхода вторичных фотоэлектронов используют экспоненциальное затухание в качестве функции выхода:

$$T(z, \lambda_f) = \int_{l_1}^{l_2} e^{-\mu(\lambda_f)l(z)} dl(z),$$

где $\mu(\lambda_f)$ — линейный коэффициент поглощения для флуоресцентного излучения, $l(z)$ — путь вторичного излучения внутри вещества.

Число флуоресцентных квантов, родившихся на глубине z , задается следующим образом [10]:

$$A_f(z, \theta) = \frac{\omega}{8\pi} w_f \text{Im}(\chi_f(z)) |E(z)|^2,$$

где w_f — вероятность образования вторичного излучения вида f на один поглощенный квант рентгеновского излучения, $\chi_f(z)$ — вклад в восприимчивость среды от атомов вида f на глубине z и $|E(z)|^2$ — квадрат амплитуды электрического поля излучения, возбуждающего флуоресценцию на глубине z .

В условиях зеркального (или брэгговского) отражения рентгеновского излучения от (периодической) многослойной структуры амплитуда поля излучения $E(z)$ складывается из амплитуд проходящей и отраженной волн, в результате формируется стоячая волна $|E(z)|^2$,

положения пучностей которой зависят от угла скольжения. Таким образом, варьируя этот угол, можно усиливать или ослаблять флуоресцентное излучение с разных глубин, при этом угловая кривая выхода вторичного излучения характеризует положение излучающих атомов в структуре.

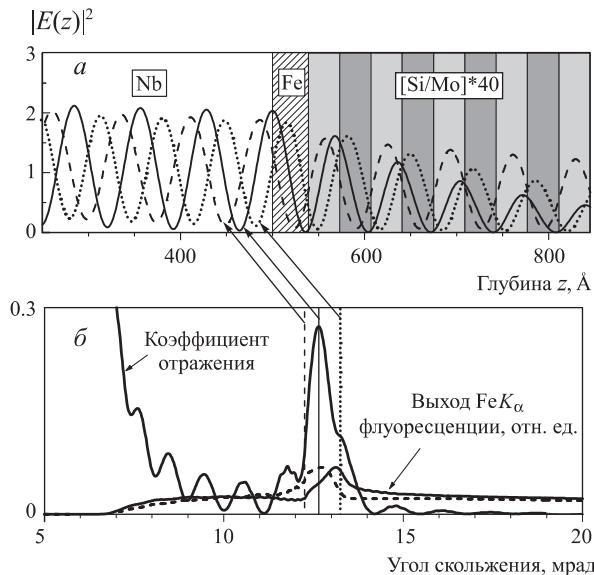


Рис. 1. Теоретически рассчитанный $|E(z)|^2$ внутри образца $Nb/[57]Fe/[Si/Mo]_{40}/SiO_2$ для нескольких углов скольжения вблизи угла Брэгга (а) и угловые зависимости зеркального отражения и выхода FeK_{α} -флуоресценции (б). Вертикальными линиями на рис. б отмечены значения углов скольжения, для которых проведен расчет $|E(z)|^2$. Пунктиром представлен выход флуоресценции для случая, когда между слоем железа и ГСВ имеется буферный слой толщиной $\sim 1/4$ периода

Для выявления чувствительности метода стоячих рентгеновских волн мы провели модельные расчеты. На рис. 1, а представлены зависимости интенсивности поля от глубины для углов вблизи первого брэгговского максимума для модельного образца $Nb/Fe/[Si/Mo]_{40}/SiO_2$. Расчет проводился для нескольких углов скольжения вблизи первого брэгговского максимума, отмеченных вертикальными линиями на рис. 1, б. Видно, что при небольших изменениях угла скольжения узлы и пучности стоячей волны сдвигаются, тем самым обеспечивая сканирование слоя железа по глубине. В результате вблизи максимума брэгговского отражения кривая выхода FeK_{α} -флуоресценции (рис. 1, б) имеет дисперсионную форму, максимум на которой возникает, если стоячая волна имеет максимум в слое железа, и минимум, если в слое железа формируется узел стоячей волны. На рис. 1, б пунктиром представлена флуоресцентная кривая для случая, когда между слоем железа и генератором стоячих волн (ГСВ) имеется буферный слой с толщиной $\sim 1/4$ периода. Видно, что сдвиг слоя железа относительно стоячей волны поменял местами положение максимума и минимума на флуоресцентной кривой. Данный пример демонстрирует возможность восстанавливать профиль распределения атомной плотности железа в слое по экспериментальным угловым зависимостям выхода флуоресценции.

2. Описание эксперимента и обработка полученных кривых

Серия образцов типа $Nb/[57]Fe/[Si/Mo]_{40}/SiO_2$ изготавливалась в три этапа: сначала было изготовлено периодическое многослойное зеркало $[Si/Mo]$ на SiO_2 -подложке, затем в другой камере методом лазерного напыления осаждался тонкий слой ^{57}Fe и после этого образцы переносились в магнетрон для нанесения слоя Nb ($\sim 50 \div 70$ нм). Периодическая структура $[Si/Mo]_{40}$ играла роль ГСВ, обеспечивая «сканирование» по глубине ультратонкого слоя железа (рис. 2). Структуры создавались для исследования влияния сверхпроводимости слоя ниобия на сверхтонкое магнитное взаимодействие в ультратонком слое ^{57}Fe [12]. Таким образом, исследуемый слой железа был закрыт толстым слоем Nb, так что измерение FeK_{α} -излучения было непростой задачей.

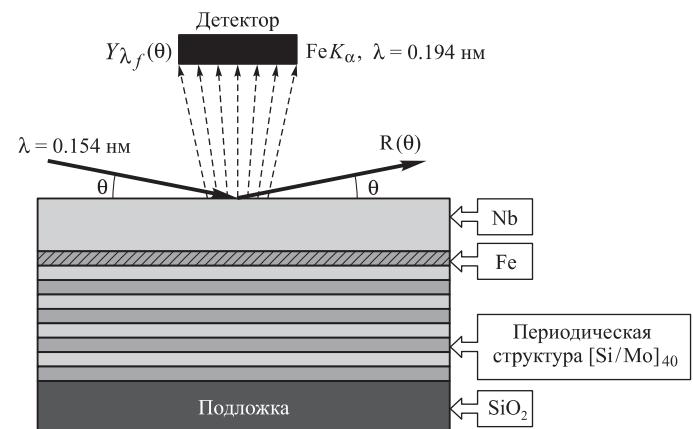


Рис. 2. Схематическое изображение исследуемого образца и геометрии эксперимента

Угловые зависимости отражения, а также FeK_{α} -флуоресценция измерялись на станции ПРО [12] Курчатовского источника синхротронного излучения для образца $Nb(50 \text{ нм})/[57]Fe(3.9 \text{ нм})/[Si/Mo(6.77 \text{ нм})]_{40}/SiO_2$. Станция оснащена вакуумным двухкристальным монохроматором (пластины кремния с симметричными отражениями 111) с водяным охлаждением первого кристалла и четырехкружным гониометром. Для обеспечения возможности проведения прецизионных рентгенодифракционных экспериментов станция ПРО оборудована автоматической системой поддержания пространственного положения пучка СИ в канале вывода (точность ~ 10 мкм), а также системой динамической стабилизации взаимного расположения кристаллов-монохроматоров (точность 0.03 угл. с). Мониторинг интенсивности пучка СИ, падающего на образец, осуществлялся с помощью ионизационных камер. Для учета уменьшения интенсивности пучка СИ, связанного с естественным спадом тока в накопительном кольце источника, экспериментальные данные нормировались на показания соответствующей ионизационной камеры. Длина волны падающего излучения составляла 0.154 нм. Ширина пучка задавалась выходной щелью и составляла 15 мкм. Флуоресцентное излучение из образца регистрировалось в области первого брэгговского максимума с помощью компактного кремниевого детектора X-PIPS с пельтье-охлаждением

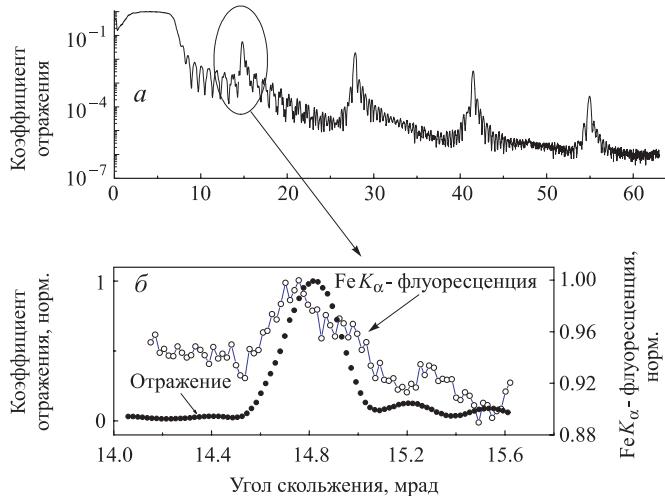


Рис. 3. Экспериментальные кривые зеркального отражения (*а*, *б*) и выхода Fe K_α-флуоресценции вблизи первого брэгговского максимума (*б*)

фирмы «Canberra» (США) с разрешением 180 эВ (на энергии 6.4 кэВ). В каждом угловом положении образца (с шагом 4 угл. с) фиксировался полный спектр флуоресцентного излучения за время $T = 20$ с. Полученный таким образом двумерный (угол-энергия) массив данных затем обрабатывался с вычитанием фоновых составляющих и последующим интегрированием пиков Fe K_α-флуоресцентного излучения. Максимальная интенсивность Fe K_α-линий составляла 1500 имп/с. Экспериментальные кривые представлены на рис. 3.

Для обработки экспериментальных данных разработан комплекс программ FLUO. Графическая оболочка создана на базе Visual C++, при этом программы расчета интенсивности зеркального отражения и выхода флуоресценции написаны в Fortran. Программа позволяет проводить моделирование кривых, а также подгонку кривых зеркального отражения и выхода флуоресценции в ручном и автоматическом режиме. Соответствующие профили распределения по глубине электронной плотности и величины фотоэлектрического поглощения, а также профиль распределения плотности флуоресцирующих атомов по глубине отображаются в отдельных диалоговых окнах.

Сначала проводилась подгонка рефлектометрической кривой (рис. 4). Моделируемыми параметрами при этом являлись толщина, восприимчивость слоев, а также профили границ их раздела, которые мы описывали с помощью функции ошибок (переходный слой в виде Ферми-ступеньки):

$$\chi_j(z) = \frac{\chi_j + \chi_{j+1}}{2} + \frac{\chi_j - \chi_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z\sigma}{\sqrt{2}}\right) \approx \chi_j \frac{1}{1 + \exp(z/d)} + \chi_{j+1} \left(1 - \frac{1}{1 + \exp(z/d)}\right),$$

где χ_j и χ_{j+1} — поляризуемости в верхнем и нижнем слоях, $\operatorname{erf}\left(\frac{z\sigma}{\sqrt{2}}\right)$ — функция ошибок, σ — среднеквадратичная высота шероховатости. В работе [14] показано, что достаточно хорошая аппроксимация получается при $d = \frac{\sigma}{\sqrt{3.29}}$.

Полученные профили изменения с глубиной электронной плотности и коэффициента эффективного поглощения для всей структуры приведены на рис. 5, б. Несмотря

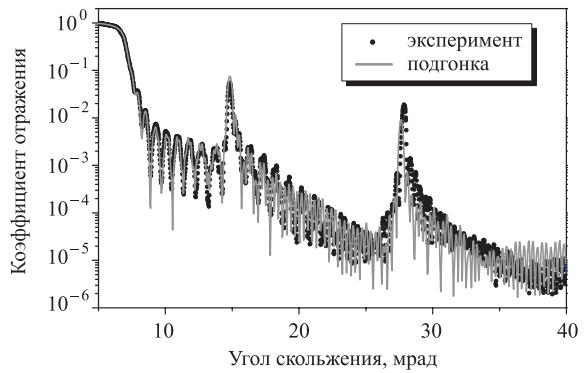


Рис. 4. Подгонка кривой отражения. Полученная модель структуры представлена на рис. 5, б

на существующую всегда неоднозначность в расшифровке структуры, возрастающую с увеличением числа параметров, наиболее существенные характеристики структуры определяются достаточно надежно благодаря широкому угловому интервалу измерений, высокому разрешению съемки и наличию на кривой отражения большого числа особенностей (пиков, осцилляций). Подгонка дала значение периода структуры [Si/Mo]₄₀ несколько меньше номинального: 5.735 нм вместо заданного 6.77 нм. Шероховатости границ раздела в этой структуре оценены в 0.3–0.4 нм. Высокое качество периодического зеркала [Si/Mo]₄₀ подтверждается наличием на кривой отражения интенсивных брэгговских максимумов четырех порядков. В то же время оказалось, что слои ⁵⁷Fe и Nb, напыленные поверх этого периодического зеркала, имеют достаточно размытые границы (шероховатость поверхности ниобия составила 7 нм). Полученные профили позволяют констатировать, что слои чистого железа в структуре практически нет (это подтверждают и мёссбауэровские спектры этого образца, измеренные в [12] при комнатной температуре). Нижняя часть слоя ⁵⁷Fe смешалась с верхним окисленным слоем кремния, а верхняя продиффундировала в слой ниобия. Неоднородность слоя ⁵⁷Fe подтверждает значительное увеличение эффективного поглощения в этом слое.

Вторым этапом проводилась обработка кривой выхода флуоресценции железа вблизи брэгговского максимума (рис. 5, а). Для расчета амплитуды поля излучения в образце использовались структурные параметры пленки, полученные при подгонке кривой отражения, и варьировался только профиль изменения с глубиной атомной плотности железа. Восстановленный таким образом профиль распределения плотности атомов железа по глубине приведен на рис. 5, в. Оказалось, что фактическая толщина слоя железа существенно больше номинальной, слой «размыт» до ~10 нм. Более того, между слоем железа и периодической «подложкой» [Si/Mo]₄₀ имеется буферный слой (~4 нм), образовавшийся, по-видимому, вследствие ее окисления, произошедшего до напыления слоя железа. Наличие буферного слоя следует уже из самого вида кривой. Как видим, ее максимум смешен по отношению к максимуму кривой рефлектометрии в сторону меньших углов, как для пунктирной кривой на рис. 1. Такое смещение возникает вследствие того, что в точном брэгговском угле в слое железа реализуется узел стоячей волны (см. вставку на рис. 5, в), при отклонении от точного угла Брэгга амплитуда стоячей волны

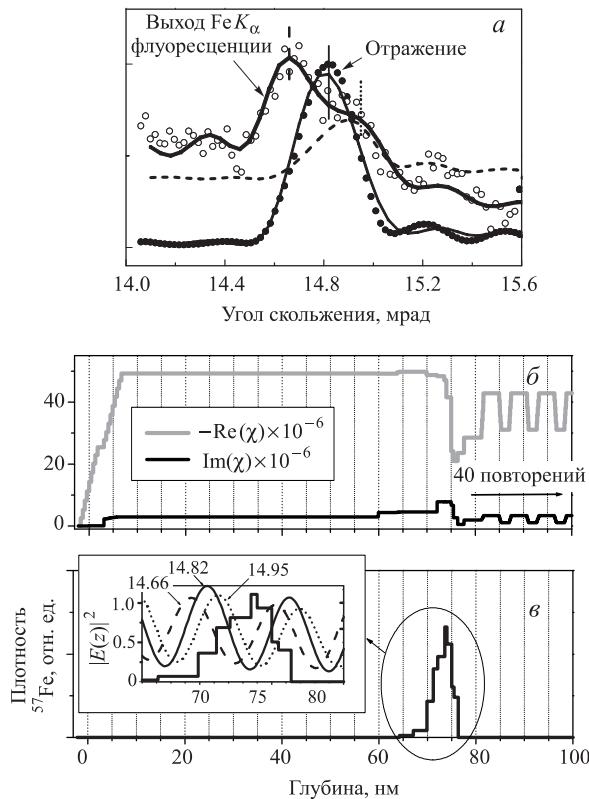


Рис. 5. Подгонка кривых отражения и выхода FeK_α-флуоресценции вблизи первого брэгговского максимума (точки — эксперимент, линии — подгонка) (а); полученные профили реальной и мнимой частей электронной восприимчивости образца (б) и профиль распределения по глубине атомов железа (в). На вставке вместе с профилем плотности атомов железа изображены стоячие волны при углах скольжения, отмеченных вертикальными линиями на рис. а. Пунктирная линия на рис. а — расчетная кривая выхода флуоресценции для слоя железа с номинальными значениями его положения и толщины

уменьшается, но узел стоячей волны смещается и флуоресценция возбуждается для большего числа атомов Fe. Для сравнения на рис. 5, а пунктиром показана кривая выхода флуоресценции для слоя железа с номинальными параметрами, заданными при изготовлении образца. Существенные различия в форме кривых, полученных для «номинального» и реального профилей распределения атомов железа, согласуются с приведенным выше анализом и наглядно демонстрируют высокую пространственную чувствительность метода.

При обработке данных возникла проблема с правильной нормировкой теоретических кривых выхода флуоресценций. В программе мы считаем выход флуоресценции $Y_{\lambda f}(\theta) \sim \text{Im}(\chi_f(z))|E(z)|^2$ с единицы объема, но при вычислении $E(z)$ с помощью матриц распространения полагаем амплитуду падающей волны $E_0 = 1$. Интенсивность падающей волны $I_0 \sim |E_0|^2 \sin \theta$, поэтому при нормировке на падающую интенсивность результат следует делить на $\sin \theta$.

В данном эксперименте детектор располагался вертикально (перпендикулярно падающему пучку) на расстоянии примерно 5 мм от поверхности образца. Диаметр окна детектора 7 мм, угловая апертура примерно 100°, т. е. очень большая. Очевидно, что при размерах излучаемой поверхности в несколько миллиметров флуоресцентное

излучение собирается со всей области засветки (пятно засветки около 1 мм). Размер освещаемой поверхности убывает как $1/\sin(\theta)$, но падающая интенсивность на единице площади возрастает как $\sin(\theta)$, так что суммарная, работающая на флуоресценцию интенсивность является константой.

Отметим, что геометрия эксперимента существенно влияет на вид экспериментальной кривой. Например, в работе [8] использовался детектор с маленькой угловой апертурой, и выход флуоресценции измерялся с фиксированной площади поверхности. Поскольку интенсивность падающей волны пропорциональна $\sin(\theta)$, то при обработке этих результатов деление теоретической кривой выхода флуоресценции на $\sin(\theta)$ оказалось не нужным.

Заключение

Проведенные на станции ПРО Курчатовского источника синхротронного излучения эксперименты по локализации методом стоячих рентгеновских волн ультратонкого слоя железа, расположенного под слоем ниобия на глубине ~80 нм, показали уникальные экспериментальные возможности станции. Продемонстрирована также эффективность созданного нами программного пакета FLUO для совместной обработки кривой зеркального отражения и кривой выхода флуоресцентного излучения. Полученный профиль изменения с глубиной атомной плотности железа согласуется с результатом обработки спектров ядерно-резонансного рассеяния на подобном образце [12]. Существенное размытие профиля распределения по глубине ядер ⁵⁷Fe объясняется способом приготовления образца, допустившим, по-видимому, его частичное окисление при смене рабочих камер, а также высоким коэффициентом взаимодиффузии между слоями Fe и Nb. Полученные результаты демонстрируют эффективность метода стоячих волн для отладки технологии напыления ультратонких пленок.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФМ РАН С. Н. Вдовичеву и Н. Н. Салащенко за предоставленные для исследования образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-02-12207-офи-м и 09-02-01293).

Список литературы

1. Krol A., Sher C.J., Kao Y.H. // Phys. Rev. B. 1988. **38**. P. 8579.
2. Bedzyk M.J., Bommarito G.M., Schildkraut J.S. // Phys. Rev. Lett. 1989. **62**. P. 1376.
3. Желудева С. И., Ковалчук М. В., Новикова Н.Н. и др. // Поверхность. 1999. № 1. С. 28.
4. Holy V., Matěj Z., Pacherová O. et al. // Phys. Rev. B. 2006. **74**. P. 245205.
5. Bera S., Bhattacharjee K., Kuri G., Dev B.N. // Phys. Rev. Lett. 2007. **98**. P. 196103.
6. Gupta A., Kumar D., Meneghini C. // Phys. Rev. B. 2007. **75**. P. 064424.
7. Терещенко Е.Ю., Желудева С.И., Махоткин И.А. и др. // Матер. Четвертого Междунар. науч. сем. «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)» (6–11 сентября 2008). 2008. С. 212.
8. Андреева М.А., Одинцова Е.Е., Семенов В.Г. и др. // Поверхность, рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 7. С. 1.
9. Афанасьев А.М., Кон В.Г. // ЖЭТФ. 1978. **74**. С. 300.
10. Ковалчук М.В., Кон В.Г. // УФН. 1986. **149**. С. 69.

11. *Андреева М.А., Кузьмин Р.Н.* Мёссбауэрская и рентгеновская оптика поверхности. М., 1996.
12. *Andreeva M.A., Monina N.G., Häggström L. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2008. **66**. P. 187.
13. <http://www.kcsr.kiae.ru/stations/k6.6.php>.
14. *Кон В.Г. // Поверхность, рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 2. С. 62.*

Localization of the ultrathin buried Fe layer in a multilayered structure Nb/Fe/[Si/M)]₄₀/SiO₂ by means of X-ray standing waves

**М. А. Andreeva^{1a}, А. Д. Грибова¹, Е. Е. Одинцова¹, М. М. Борисов², М. В. Ковал'чук²,
Е. Х. Мухамеджанов^{2b}**

¹ Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² Russian Research Center «Kurchatov Institute», Acad. Kurchatov sq. 1, Moscow 123182, Russia.
E-mail: ^amandreeva1@yandex.ru, ^benver@kcsr.kiae.ru.

Analysis of the influence of standing waves on the angular dependencies of the fluorescent yield from the ultrathin iron layer buried inside a multilayered structure Nb(50 нм)/⁵⁷Fe(3.9 нм)/[Si/Mo(6.77 нм)]₄₀/SiO₂ has been performed. These angular dependencies of reflectivity and FeK_α fluorescence yield were measured at the Station for high-precision X-ray optics (HPXO) of the Kurchatov Center for Synchrotron Radiation and Nanotechnology. Measured data were analyzed with the help of our software package FLUO. As a result of complex treatment of reflectivity and Fe fluorescent yield data depth profile for iron atomic density has been restored.

PACS: 61.05.cm, 68.49.Uv, 68.65.Ac, 78.70.En.

Keywords: X-ray standing waves, fluorescence yield, specular reflectivity, atomic density depth profile, element-selective depth profiling.

Received 30 January 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2009).

Сведения об авторах

1. Андреева Марина Алексеевна — докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., вед. науч. сотр. тел.: 939-12-26, e-mail: mandreeval@yandex.ru.
2. Грибова Анастасия Дмитриевна — студентка; e-mail: gribanya@mail.ru.
3. Одинцова Екатерина Евгеньевна — аспирантка; тел.: 939-12-26, e-mail: k_odintsova@hotmail.com.
4. Борисов Михаил Михайлович — мл. науч. сотр., тел. 196-79-97; e-mail: borisov@kcsr.kiae.ru.
5. Ковал'чук Михаил Валентинович — докт. физ.-мат. наук, член-корреспондент РАН, директор; тел.: 196-91-25, e-mail: mvk@kiae.ru.
6. Мухамеджанов Энвер Хамзяевич — докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., зам. зав. отделом; тел.: 196-79-97, e-mail: enver@kcsr.kiae.ru.