

phys. stat. sol. 17, 243 (1966)

*Institut Fiziki SO AN SSSR (a), Krasnoyarskii Pedinstitut (b)  
und Sibirskii Technologicheskii Institut (c)*

## Züchtung von Einkristallschichten aus Eisen, Nickel, Kobalt und deren Legierungen<sup>1)</sup>

Von

L. V. KIRENSKII (a), V. G. PYNKO (a), N. I. SIVKOV (b), G. P. PYNKO (a),  
R. V. SUKHANOVA (b) und M. A. OVSYANNIKOV (c)

Es wird eine Untersuchung des Wachstums von Epitaxieschichten ferromagnetischer Metalle und ihrer Legierungen auf NaCl-, KCl- und LiF-Kristallen durchgeführt. Die Kristalle werden dazu im Vakuum gespalten oder bei  $10^{-4}$  Torr getempert. Im letzteren Falle wird gefunden, daß eine bestimmte Zusammensetzung der Restgase besonders günstig für epitaxiales Wachstum ist.

В статье сообщается об исследовании эпитаксиального роста пленок ферромагнитных металлов и их сплавов на кристаллах NaCl, KCl, LiF, сколотых в вакууме, а также на кристаллах, подвергнутых термической обработке в вакууме  $10^{-4}$  торр. Установлено, что в последнем случае при определенном составе остаточных газов создаются особо благоприятные условия для эпитаксиального роста пленок.

### 1. Einleitung

Trotz der schnellen Entwicklung der Untersuchungen auf dem Gebiet der polykristallinen magnetischen dünnen Schichten können deren physikalische Eigenschaften ohne detaillierte Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Einkristallschichten nicht hinreichend genau bestimmt werden. Genauso wie man die Eigenschaften eines massiven polykristallinen Stoffes ohne genaues Studium eines speziell gezüchteten Einkristalls nicht kennenlernen kann, kann man ohne Untersuchung von Einkristallschichten hinreichend großer Dimensionen die Gesetzmäßigkeiten der Erscheinungen nicht erkennen, die in polykristallinen Schichten ablaufen.

Von diesen Erwägungen ausgehend, begannen wir vor einigen Jahren Experimente zur Züchtungsmethodik von Einkristallschichten ferromagnetischer Metalle und Legierungen und zur Untersuchung deren Eigenschaften. Die vorliegende Arbeit ist eine kurze Bilanz der Arbeiten, die mit der Züchtung solcher Schichten und ihren Strukturuntersuchungen zusammenhängen.

### 2. Experimente und deren Ergebnisse

Zur Züchtung von Einkristallschichten aus Eisen, Nickel, Kobalt und deren Legierungen wurde von uns die in der Literatur weit verbreitete Erscheinung der sog. Epitaxie benutzt. Die Herstellung von mehr oder weniger vollkomme-

<sup>1)</sup> Beitrag zum Internationalen Kolloquium über magnetische dünne Schichten, 25. bis 28. April 1966 in Jena.

nen Schichten mit Hilfe dieser Erscheinung war aber keine leichte Aufgabe. Die Experimente zeigten, daß das epitaxiale Wachstum von Schichten, und zwar in erster Linie von Eisenschichten, stark von der Verunreinigung der Unterlagen ( $\text{NaCl}$ -,  $\text{KCl}$ - und andere Kristalle) durch Atome der Restgase abhängt, in denen aufgedampft wurde.

Im Zusammenhang damit wurde eine Vorrichtung konstruiert, die es erlaubt, die Kristallunterlagen im Vakuum unmittelbar unter dem aufzudampfenden Metall zu spalten. In Fig. 1 b wird das Arbeitsprinzip dieser Vorrichtung schematisch dargestellt. Wenn man die Länge der Blende (6) ändert, kann man die Zeit regulieren, während der die Unterlage durch die Restgase verunreinigt wird. Nimmt man die Blende ab, so kann man das Aufdampfen des Metalls auf die atomar reine Spaltfläche durchführen. Auf diese Weise gelang es uns festzustellen, wie und bei welchen Temperaturen die Schichten der ferromagnetischen Metalle auf atomar reinen (001)-Spaltflächen von  $\text{LiF}$ -,  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KCl}$ -Kristallen wachsen. Die experimentellen Ergebnisse werden in Tab. 1 dargestellt. Die

Tabelle 1

Metal	Gitterkonst. der Metalle	Unterlage	Gitterkonst. der Unterl.	
Fe	2.86	LIF	4.02	(P) (001)* (100) (210) (111)
		NaCl	5.63	(P) (001)** (001)* (210) (111)
		KCl	6.28	(P) (001)** (001)* (111) (210)
Ni	3.52	LIF	4.02	(P)
		NaCl	5.63	(P) (001)**
		KCl	6.28	(P) (001)**
Co	3.55	LIF	4.02	(P)
		NaCl	5.63	(P) (001) (304) (001)**
		KCl	6.28	(P) (001) (304) (001)**

0° 100° 200° 300° 400°

(P) polykristalline Schicht  
 (001)\* (001) [100] der Schichten || (001) [110] der Unterlagen  
 (001)\*\* (001) [100] der Schichten || (001) [100] der Unterlagen  
 (210) 4 äquivalente Orientierungen mit einer zur Unterlage parallelen (210)-Ebene  
 (111) analog dem Vorhergehenden  
 (304) (304) [010] der  $\alpha$ -Phase || (001) [110] der Unterlage  
 - - - zusammen mit den Kristalliten der Vorzugsorientierungen gibt es regellos orientierte Kristallite

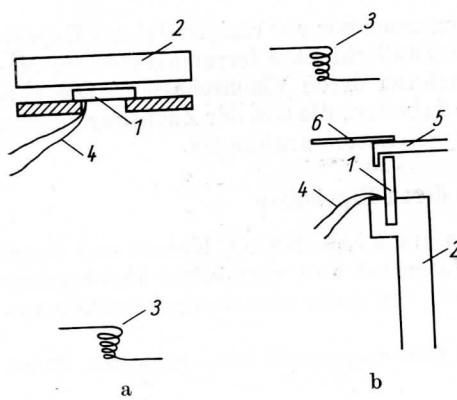


Fig. 1. Schema der Anordnung von Kristallunterlag (1), Heizung (2), Verdampfer (3), Thermoelement (4), Haken zum Wegreißen des Kristalls (5), Blech (6) beim Aufdampfen der Schichten auf a) in Luft, b) im Vakuum gespaltene Flächen

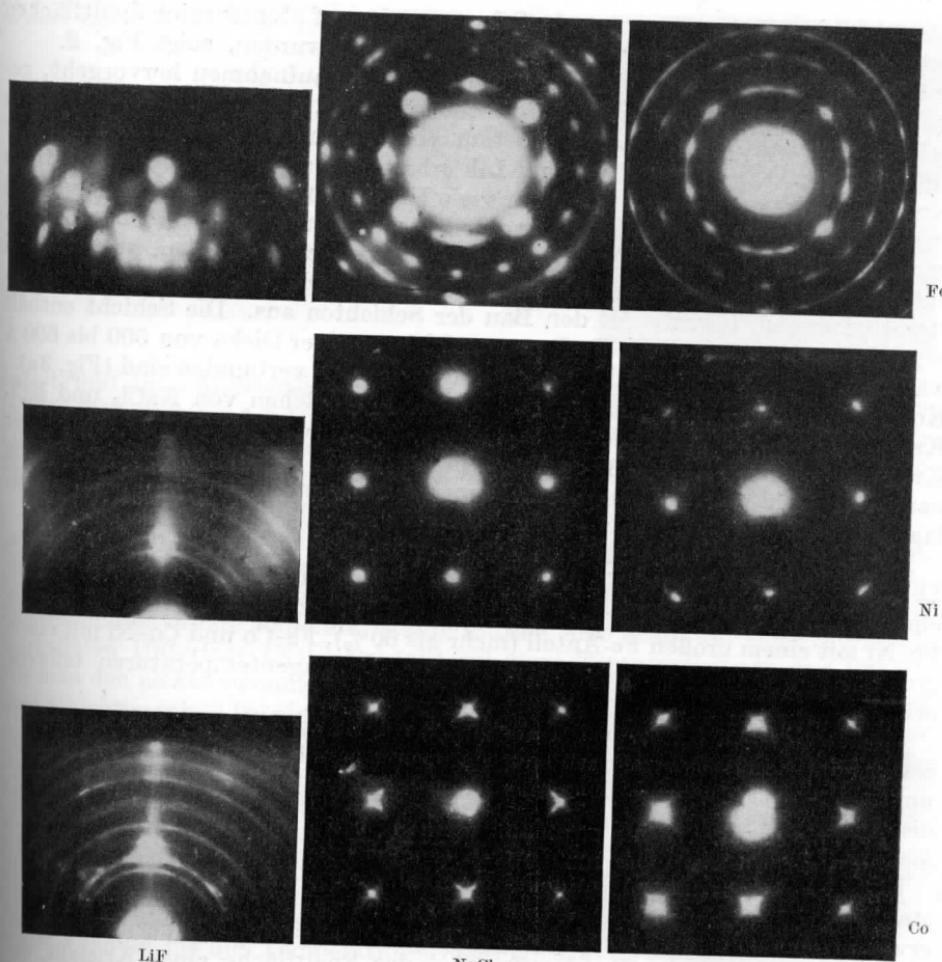


Fig. 2. Elektronenbeugungsaufnahmen von Eisen-, Nickel- und Kobaltschichten, die auf atomar reine Spaltflächen aufgedampft wurden (Unterlagentemperatur 300 °C)

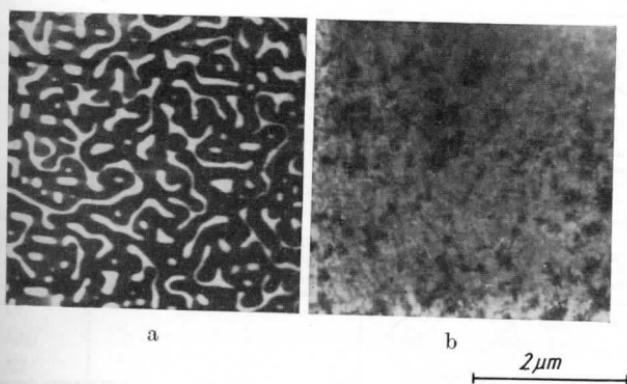


Fig. 3. Aufnahmen von 300 Å dicken Nickelschichten, die bei a) 300 °C bzw. b) 120 °C auf NaCl-Kristalle aufgedampft wurden

Elektronenbeugungsaufnahmen der Schichten, die auf atomar reine Spaltflächen bei einer Temperatur von  $\approx 300^{\circ}\text{C}$  aufgedampft wurden, zeigt Fig. 2.

Wie aus Tabelle 1 und den Elektronenbeugungsaufnahmen hervorgeht, gewährleistet eine atomar reine (001)-Fläche von LiF-, NaCl- und KCl-Kristallen bei weitem nicht immer das Wachstum von Schichten mit Kristalliten einer Orientierung. Eine Eisenschicht auf LiF erhält man zwar mit einer eindeutigen Kristallorientierung, sie ist aber für viele Untersuchungen ungeeignet, weil sie von der Unterlage nicht getrennt werden kann. Eine Nickelschicht auf NaCl- und KCl-Kristallen kann als Mosaikeinkristall gezüchtet werden, aber nur bei einer relativ hohen Temperatur der Unterlage (oberhalb  $200^{\circ}\text{C}$ ). Dieser Umstand wirkt sich negativ auf den Bau der Schichten aus. Die Schicht enthält sogar bei großen Dicken große Poren und bis zu einer Dicke von 500 bis 600 Å wächst sie in der Form von Inseln, die durch Dämme verbunden sind (Fig. 3a). Kobaltschichten können auf atomar reinen Spaltflächen von NaCl- und KCl-Kristallen ohne regellos orientierte Kristallite gezüchtet werden, weil sie aber Kristallite beider Phasen ( $\beta$  und  $\alpha$ ) enthalten, kann man sie nicht einkristallin nennen. In Fig. 4 werden die Orientierungen der Kristallite bezüglich der Unterlage in einer solchen Schicht schematisch gezeigt.

Auf atomar reinen Spaltflächen von NaCl- und KCl-Kristallen gelingt es, Legierungsschichten mit einem wesentlichen prozentualen Gehalt an Nickel mit einer eindeutigen Orientierung der Kristallite zu züchten. Die Legierungen Fe-Ni mit einem großen Fe-Anteil (mehr als 60%), Fe-Co und Co-Ni mit einem großen Co-Gehalt bilden sogar bei hohen Unterlagentemperaturen teilweise orientierte Schichten.

Das Aufdampfen von Schichten unter Benutzung der Blende (6 in Fig. 1) zeigte, daß in einem Vakuum von  $10^{-4}$  mm Hg zehntel Sekunden dazu ausreichen, um die Spaltfläche der Unterlage durch Restgase zu verunreinigen. Die Ergebnisse beim Aufdampfen von Metallen auf eine solche Fläche waren sehr unregelmäßig.

Die Experimente zum Aufdampfen von Schichten auf in Luft gespaltene Kristalle zeigten bei unterschiedlichem Auspumpen in einer Vakuumkammer unerwartet, daß sich bei einer bestimmten Zusammensetzung der Restgase im Vakuum von  $10^{-4}$  mm Hg der Zustand der Spaltfläche eines Kristalls, der (25...30) min durch eine Strahlungs-Heizquelle auf  $(250\ldots 300)^{\circ}\text{C}$  erwärmt wurde,

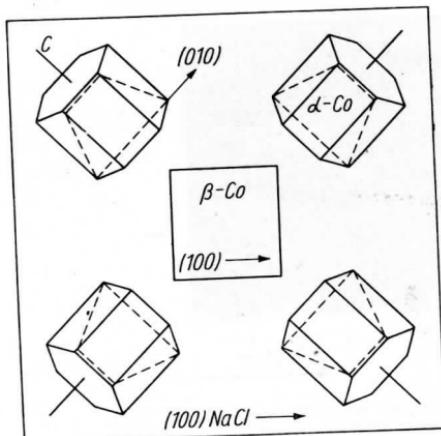
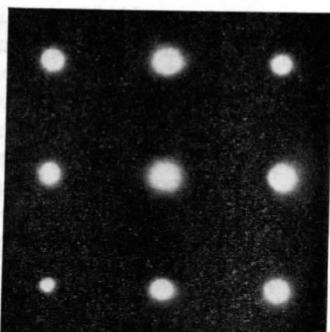


Fig. 4. Orientierung der Kristalle der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase einer epitaxialen Kobaltschicht relativ zur Unterlage (NaCl-Kristall)

Fig. 5. Elektronenbeugungsaufnahme einer Eisenschicht, aufgedampft auf einen NaCl-Kristall bei  $3 \cdot 10^{-4}$  Torr, Unterlagentemperatur 140 °C



ändert, und diese Änderung begünstigt das epitaxiale Wachstum der Schichten. In Tabelle 2 sind die Aufdampfergebnisse der drei Metalle auf Spaltflächen von LiF-, NaCl- und KCl-Kristallen, die mit der oben erwähnten thermischen Behandlung erwärmt wurden, angegeben.

Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Tabelle 1.

Auf diese Weise gelang es, Eisenschichten mit Kristalliten einheitlicher Orientierung nicht nur auf LiF-, sondern auch auf NaCl-Kristallen herzustellen. Eine Elektronenbeugungsaufnahme einer solchen Schicht ist in Fig. 5 dargestellt. Nickelschichten erhält man einkristallin (Mosaikeinkristall) auf einer thermisch bearbeiteten Unterlage (NaCl-Kristall) bei einer Temperatur von nur 120 °C. Wie man den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Fig. 3b) entnimmt, sind diese Schichten schon bei einer Dicke von 150 bis 200 Å kompakt. Kobaltschichten wachsen auf NaCl- und KCl-Kristallen auch bei einer thermischen Behandlung der letzteren mit Kristalliten beider Phasen. Eine Ausnahme bilden die Schichten, die auf einem LiF-Kristall bei einer Temperatur oberhalb 250 °C aufgedampft wurden. Solche Schichten bestehen nur aus Kristalliten der kubischen  $\beta$ -Phase, die bezüglich der Unterlage nach folgendem Schema orientiert sind: (001) [100] <sub>$\beta$ -Co</sub> || (001) LiF. Es gelang, die Kristallite der  $\alpha$ -Phase in Kobaltschichten, die auf NaCl-Kristallen gezüchtet waren, durch Erhitzen der Schichten im Vakuum bis auf Temperaturen oberhalb 500 °C zu beseitigen. Ebenso wie die Nickelschichten sind die Kobaltschichten kompakter, wenn ihr Aufdampfen bei einer minimalen epitaktischen Temperatur durchgeführt wird.

Tab. 2

Metall	Unterlage			
Fe	LiF			— (001)* —
	NaCl		—	— (001)* —
	KCl	—	—	— (001)* —
Ni	LiF		—	— (001)** —
	NaCl		—	— (001)** —
	KCl	—	—	— (001)** —
Co	LiF			— (001)** —
	NaCl			— (001)** (304) —
	KCl			— (001)** (304) —
		0°	100°	200°
				300°
				400°

Durch thermische Behandlung der Unterlagen wird der Bereich der Legierungen, aus denen Einkristallschichten hergestellt werden können, wesentlich ausgedehnt. Mit diesem Ziel wurde auch die Methode ausgearbeitet, während des Aufdampfens der Legierungen Fe-Ni und Co-Ni den Teil der Schicht, der auf der Unterlage aufliegt, mit Nickel etwas anzureichern.

Wie schon erwähnt wurde, erfordert die thermische Behandlung der Unterlagen, die die Epitaxie begünstigen, eine bestimmte Zusammensetzung der Restgase in der Vakuumkammer. Gegenwärtig wird der Einfluß der einzelnen Bestandteile der Luft auf die Epitaxie geklärt. Es gibt einige Gründe anzunehmen, daß bei der Wärmebehandlung der Unterlagen Sauerstoff die wichtigste Rolle spielt.

### 3. Die wichtigsten Schlußfolgerungen

Die beschriebenen Experimente zur Züchtung von Einkristallschichten und die Ergebnisse dieser Experimente erlauben es, einige Schlußfolgerungen zu ziehen, die vom Gesichtspunkt der Theorie der Epitaxie interessant sind. Nach unserer Meinung ist das epitaxiale Wachstum von Schichten bei großen Unterschieden zwischen den Gitterparametern von Schicht und Unterlage in dem Falle möglich, wenn die Oberflächenenergie der Unterlage relativ niedrig ist. Z. B. ist bei NaCl  $\sigma = 96 \text{ erg/cm}^2$ , während bei LiF  $\sigma = 500 \text{ erg/cm}^2$  ist. Bei einer thermischen Behandlung der Spaltflächen in einem relativ niedrigen Vakuum wird auf ihnen eine geordnete Schicht von Atomen gebildet, die die Oberflächenenergie der Unterlage ändert, was seinerseits eine Änderung der epitaktischen Temperatur und der Orientierung der Wachstumskeime hervorruft.

### Literatur

- [1] L. JONES und TAYLOR, Proc. Roy. Soc. A **109**, 476 (1925).

(Received June 6, 1966)

Kirenskii L. V., Pynko V. G., Sivkov N. I., Pynko G. P., Sukhanova R. V., Ovsyannikov M. A. Züchtung von einkristallschichten aus eisen, nickel, kobalt und deren legierungen // Phys. Status Solidi. - 1966. - Vol. 17, Is. 1. - P. 243-248.