

УДК 539.194

Розуван К.П.¹, інж.,
Розуван С.Г.¹, к.ф.-м.н, н.с.,
Шайкевич І.А.¹, д.ф.-м.н, проф..

Магнітні властивості тонких плівок молибдену.

Тонкі плівки молибдену на скляних підкладках вивчалися за допомогою скануючої тунельної мікроскопії та магнітної силової мікроскопії. Виміри показали, що приповерхневий шар молибденової плівки товщиною декілька міжатомних відстаней має слабо виражені магнітні властивості. Результати скануючої тунельної мікроскопії вказують на залежність магнітних властивостей молибдену від типу кристалічної структури. Причина малих значень магнітних констант у аморфного молибдену пояснена з точки зору квантовомеханічної теорії парамагнетизму.

Ключові слова: молибден, скануюча тунельна мікроскопія, парамагнетик, аморфний метал.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4, e-mail: sgr@univ.kiev.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А .

Молибден це метал який понад сто років використовується в індустрії- сталеливарній промисловості, нафтовій промисловості, тощо. Тому його базові фізичні властивості вивчалися багатьма науковими групами у різних напрямках на протязі десятиліть. Серед найбільш важливих робіт, присвячених дослідженню молибдену, слід відмітити роботу [1], в якій проводиться огляд та аналіз термодинамічних властивостей молибдену, роботу [2], в якій досліджувалась густина електронних станів, поверхня Фермі та оптична провідність металу. Оптичні властивості тонких плівок молибдену детально вивчалися з використанням спектральної еліпсометрії [3]. Властивості масивного молибдену досліджувались за допомогою високороздільної спектроскопії в ультрафіолетовій області [4], а атомарного - в широкій спектральній області [5]. В останній роботі було прокласифіковано біля 8000 додаткових спектральних ліній з точки зору конфігурацій оболонок $4d^45s^2$, $4d^55s$ $4d^6$ в металі. В роботі [6] була вивчена спін-орбітальна взаємодія в молибдені. Кристалічна структура поверхні цього металу і оксидної плівки на ньому

K.P.Rozouvan¹, Eng,
S.G. Rozouvan¹, Ph.D., Sci. Res.
I.A. Shaykevich¹, Dr.Sc., Prof.

Magnetic properties of molybdenum thin films.

Thin molybdenum films on a glass substrate were studied by scanning tunneling microscopy and magnetic force microcopies. The measured data indicate film's surface layer with a thickness in a range of a few interatomic distances has weakly expressed magnetic properties. Scanning tunneling microscopy data point out crystalline molybdenum structure as the main cause of its magnetic properties. The origin of small magnetic constant in molybdenum glass is explained by quantum mechanical theory of paramagnetism.

Key Words: molybdenum, scanning tunneling microscopy, paramagnetic, metallic glass.

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4, e-mail: sgr@univ.kiev.ua

експериментально досліджувалась в останні роки з використанням скануючої тунельної мікроскопії [7]. Тонкі плівки аморфного молибдену з локально впорядкованим розташуванням атомів та інтерфейсні шари молибден-кремній вивчалися в [8]. В роботі [9] було виявлено, що тип атомної структури молибдену в тонкій плівці цілком визначався товщиною плівки. Так для плівок з товщинами менше 2 нанометрів була характерна аморфна структура, а для більш товстих плівок-кристалічна структура металу. При цьому фазовий перехід аморфний-кристалічний стан відбувався зі значними змінами товщини плівки та її шорсткості.

В роботі [10] вивчалися еліпсометричні властивості трьох тонких плівок молибдену напиливаних на скляні підкладки магнетронним методом в атмосфері аргону з одночасним застосуванням атомно-силової мікроскопії АСМ і було показано, що всі плівки складаються з трьох шарів: верхнього шару, який являється окислом MoO_3 , середнього шару, який відповідно був чистим металічним молибденом і, нарешті, тонкого шару між плівкою і скляною підкладкою,

який відповідає за адгезію плівки і також є окислом MoO_3 . Загальні товщини плівок складали 13 нм, 14 нм і 18 нм відповідно, а товщини чистого металічного молібдену відповідно були 7 нм, 6 нм і 11 нм. Найбільш окисленим виявився другий зразок із загальною товщиною 14 нм. Товщина верхнього шару окислу для нього складала 7 нм, тобто більше ніж товщина середнього шару металу.

Окремо слід виділити роботи в яких вивчалися магнітні властивості молібдену. Наприклад, в [11] експериментально вивчалися магнітні поля надпровідного молібдену при наднизьких температурах. Вплив магнітного поля на термоемісію з молібдену досліджувався в [12].

Задача даної роботи є вивчення зв'язку магнітних властивостей молібдену та його кристалічної будови.

Експериментально структура молібденових тонких плівок вивчалась за допомогою методик скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) та магнітносилової мікроскопії (МСМ). Обидві методики реалізовувалися на атомно-силовому мікроскопі-зондовій нанолaboratorії ІНТЕГРА виробництва NT-MDT. Вимірювання СТМ дозволяли аналізувати особливості кристалічної структури зразка аналогічно до вимірювань проведених в [13]. МСМ вимірювання поверхні молібденового зразка проводились наступним чином. При першому скануванні у напівконтактному режимі визначався профіль поверхні дзеркала. Голка кантілівера, який

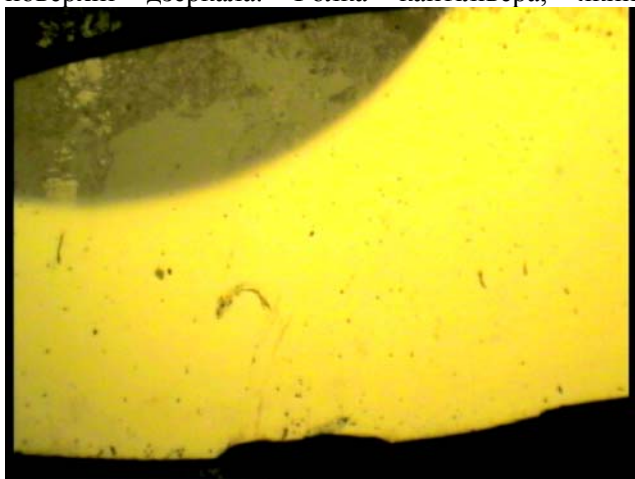


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні молібденової плівки на склі. Розмір по вертикалі 3 мм.

використовувався при вимірах була покрита тонким шаром феромагнетика (кобальт), який намагнічувався протягом однієї години перед вимірами. Друге сканування проводилось у

пасивному режимі - на кантілівер не подавалась напруга, а реєструвалось тільки його відхилення, яке визначалось магнітною взаємодією голка-поверхня зразка. Для того щоб не допустити вандер-ваальсівської взаємодії між голкою та зразком, другий прохід проводився на фіксованій висоті над поверхнею - фактично голка рухалась по профілю поверхні, вимірюваному при першому проході, але на деякій постійній висоті над поверхнею, яка у нашому випадку становила 30 нм (потроєна величина максимальної нерівності поверхні молібденової плівки). Молібденова плівка отримувалась аналогічно [10]. Мікрофотографії поверхні зразка представлені на рис.1. Видно, що плівка дзеркально відбиває світло, тобто має високу якість гладкої поверхні. Виміри за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (Рис.2) показали, що незважаючи на високу якість поверхні молібденове покриття має досить неоднорідну структуру. Так на рисунку видно утворення, які можуть бути інтерпретовані як монокристали молібдену на поверхні плівки. Утворення не схожі на профіль скляної підложки, яка має шорухуватість, оскільки мають ідеально прямі краї та нанометрову ширину. Наявність монокристаличних утворень свідчить про те, що внутрішня атомна будова плівки має принаймі ще одну фазу, наприклад, полікристалічну. На рис.3

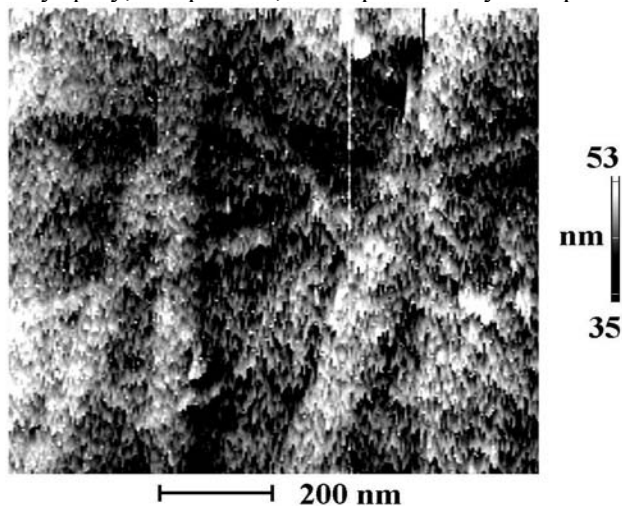


Рис. 2. Скануюча тунельна мікроскопія молібденової плівки на скляній підложці. Роздільна просторова здатність вимірів – 4 нм.

представлені результати СТМ вимірів лінійної структури на поверхні молібденової плівки з кращою роздільною здатністю. Видно, що смуга має дуже чіткі прямі краї (темні вузькі полоси на їх краях) а також сторони у вигляді впорядкованих прямих кутів. Дані рис.3 є додатковим аргументом на користь того, що ми

спостерігаємо монокристали молібдену на поверхні молібденової плівки.

На рис. 4 приведені результати магнітосилових вимірів поверхні плівки. Верхнє зображення рисунка (фактично результати напівконтактної атомно-силової мікроскопії) добре узгоджується з вимірами рис.2, наприклад, по величинах нерівностей. Оскільки просторова

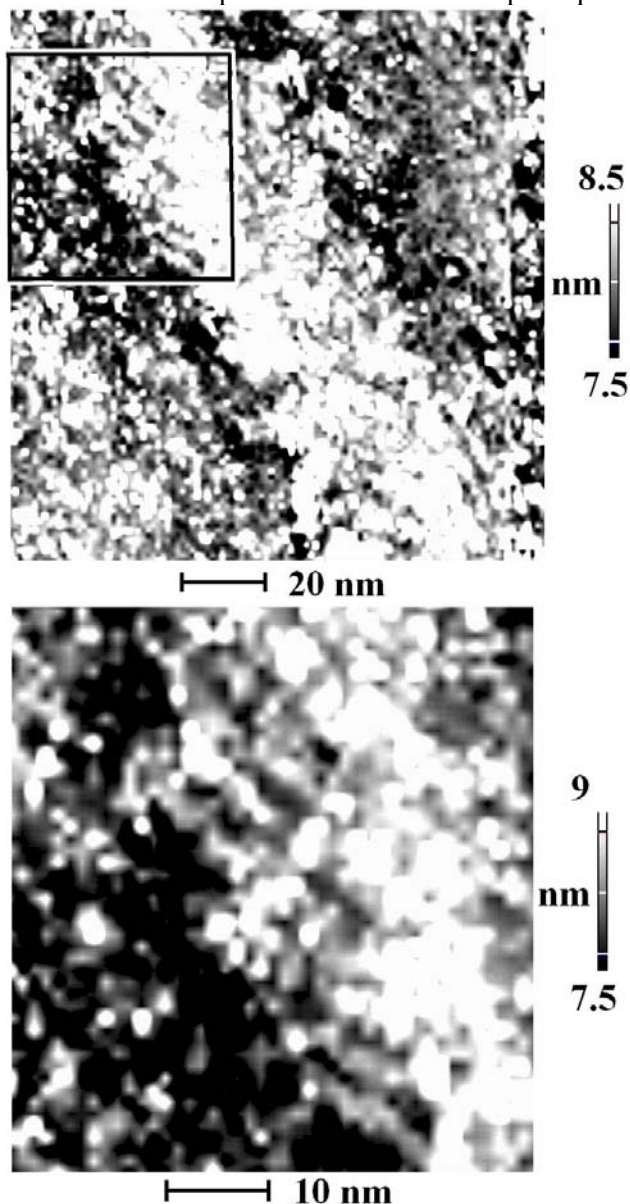


Рис. 3. Скануюча тунельна мікроскопія молібденової плівки на скляній підложці. Роздільна просторова здатність вимірів – 1 нм. Внизу збільшене зображення плівки в прямокутнику верхнього зображення

роздільна здатність вимірів у цьому випадку визначалась кривизною вістря голки кантилівера і не перевищувала ≈ 40 нм, профіль поверхні виглядає більш згладженим у порівнянні з СТМ результатами рис.2. Нижнє зображення, яке

фактично є розподілом магнітних сил по поверхні зразка має дві чіткі особливості: 1. У лівій частині топологія зображення має подібну до верхнього зображення структуру (горизонтальні складки хоча й з удвічі меншим періодом). 2. У центральній частині характерні профілі верхнього і нижнього зображень не співпадають. З точки зору методики МСМ, якщо величина магнітної взаємодії була б однаковою в кожній точці поверхні зразка, то нижнє зображення рис.4 представляло б собою однорідний фон. У нашому ж випадку приповерхневі шари молібденової плівки мають відмінні від внутрішньої частини

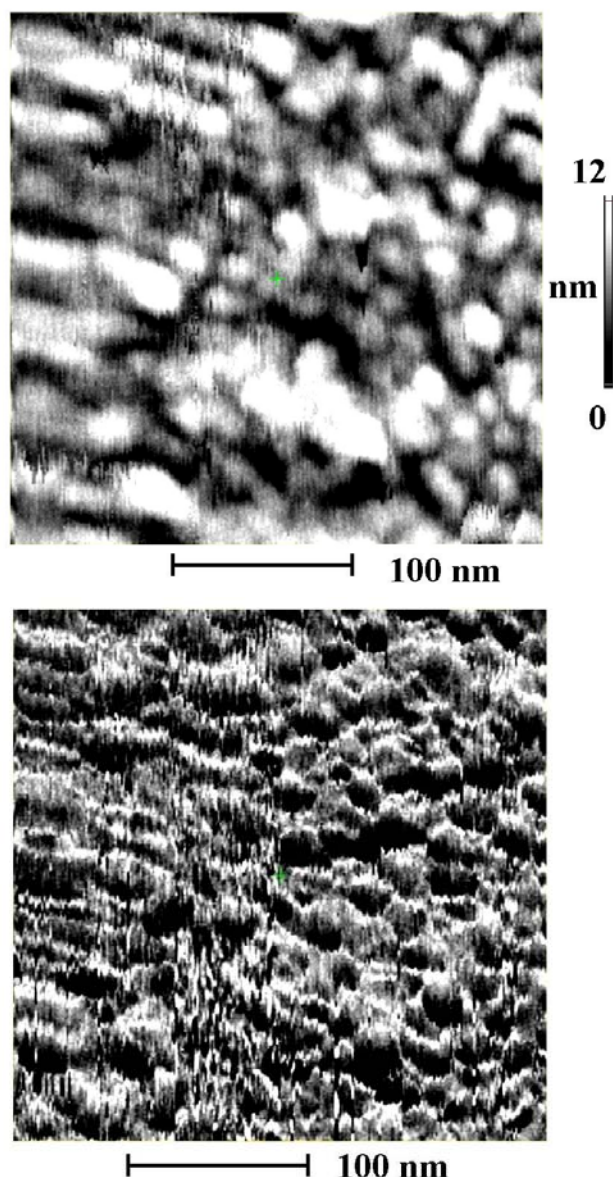


Рис. 4. Магнітно-силова мікроскопія молібденової плівки. Верхнє зображення – профіль поверхні зразка, нижнє – напівтонова карта просторового розподілу величини магнітної взаємодії голка-зразок.

плівки магнітні властивості. Для вивчення типу атомної впорядкованості плівки нами були проведені СТМ виміри поверхні плівки з високою просторовою роздільною здатністю. На рисунках 5,6 представлені результати СТМ вимірювань поверхні плівки з ясно видимою атомною структурою. З рис. 6 видно, що верхній шар плівки, який умовно являє собою складчасту структуру з нерівностями 2-3 нанометри, має аморфну структуру (рис.6, нижнє зображення). Отже верхній шар на границі окислу MoO_3 , вивчений в [10] має неупорядковану структуру. Це може означати наявність окисованого молибдену на поверхні молибдену, наявність домішкових атомів (наприклад, кисню) або

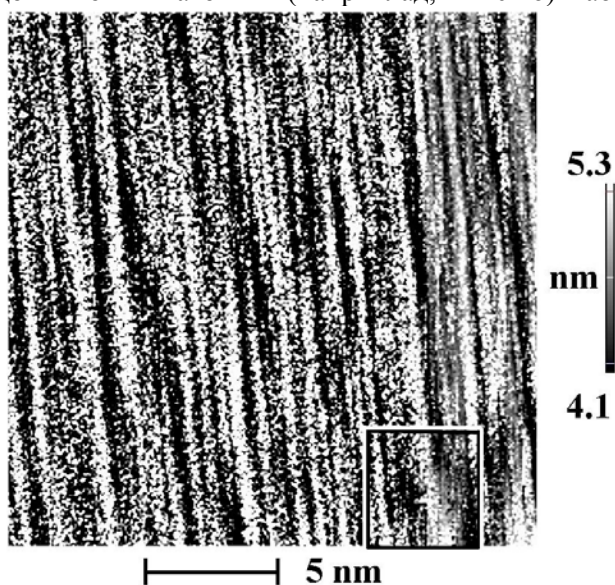


Рис. 5. Скануюча тунельна мікроскопія молибденової плівки на склі. Роздільна просторова здатність вимірів – 0.08нм.

аморфну структуру самого молибдену. На верхньому зображенні рис.6 видна кристалічна структура молибдену в проміжках між складками. Дані рисунків 5, 6 повністю корелюють з результатами досліджень [9]. З фізичної точки зору можлива аморфна структура верхньої границі молибденової плівки пояснюється дуже швидким охолодженням при напilenні внаслідок посиленої тепловіддачі з поверхні напilenної плівки. При цьому як уже було сказано утворюється плівка окислу на поверхні. Концентрація домішкових атомів теж слід вважати значною. Внутрішні шари плівки охолоджуються повільніше і в них формується полікристалічна структура або потенційно можуть утворюватись монокристали (рис. 2,3).

З точки зору класичної електродинаміки дані рис. 4 обумовлені взаємодією феромагнетика,

яким покрите вістря кантилівера, з наведеними ним же магнітними диполями в парамагнітній плівці молибдена.

Парамагнетизм в металах може бути пояснений з використанням двох підходів-парамагнетизм типу Паулі.. Магнітна сприйнятливість делокалізованих електронів (парамагнетизм Паулі) в металі описується співвідношенням

$$\chi_n = (\mu_B)^2 n(E_F) \quad (1)$$

де χ - парамагнітна сприйнятливість, μ_B - магнетон Бора, n - середнє число електронів в певному стані, а E_F енергія Фермі.

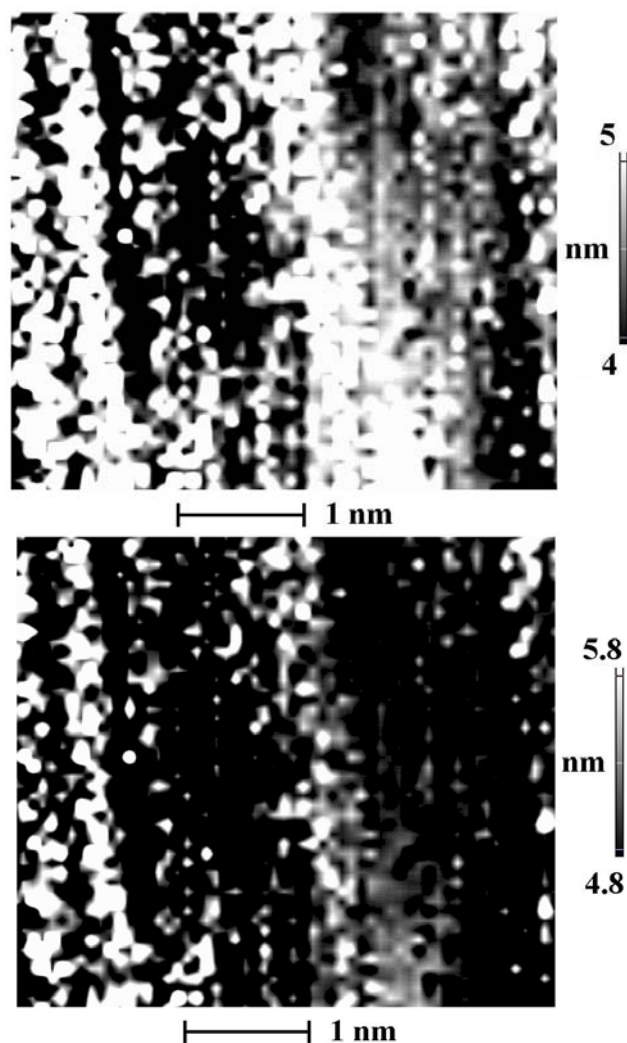


Рис. 6. Збільшене зображення прямокутника з рис. 5. Верхній рисунок- напівтоновий рельєф областей між складками, нижнє- вершин складок на поверхні молибденової плівки.

Зменшення магнітної сприйнятливості типу Паулі [14-16] може бути пояснена наступним чином. При зменшенні упорядкованості

кристалічної ґратки, яке може бути пояснене декількома причинами- наявністю шарів аморфного металу чи окислу, або наявністю домішок, відбувається порушення трансляційної симетрії. При цьому вже не виконуються граничні умови Борна-Кармана для рівняння

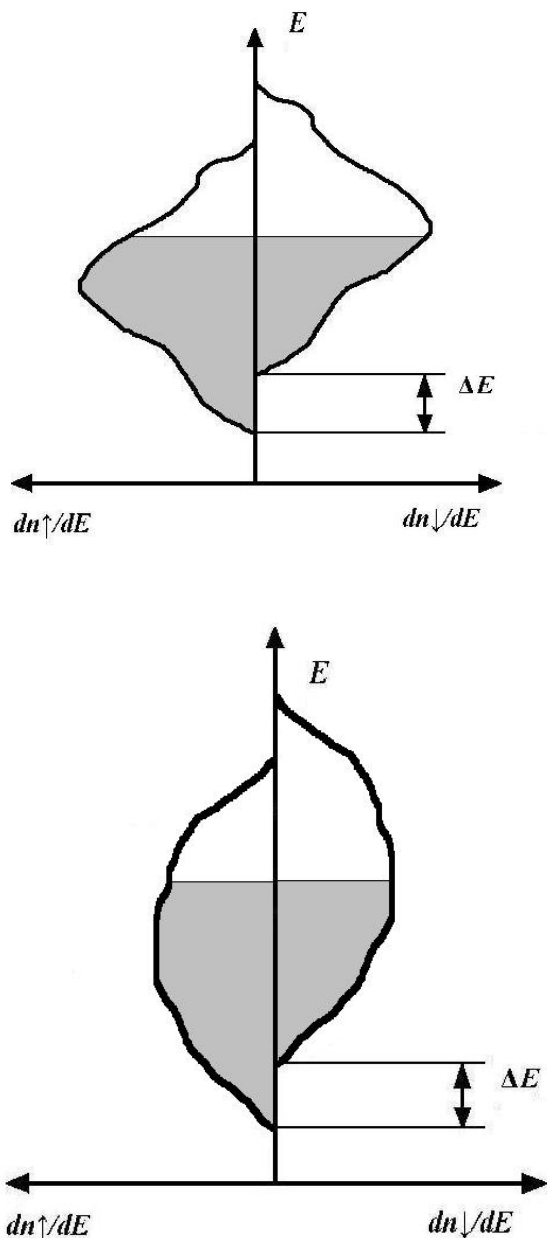


Рис. 7 Схематичне зображення густини електронних станів парамагнетика в магнітному полі. Верхня крива- ідеальний кристал, нижня- аморфний метал.

Шредінгера на яких базується теорема Блоха. Якщо для ідеального металічного кристалу та слабвпорядкованого металу нижні границі густин електронних станів для електронів зі співнапрямленими та протилежно напрямленими

спінами. зміщені на одне й те ж значення $\Delta E = 2\mu_B B$ (Рис.7), то для верхнього краю заселених станів, що відповідає рівню Фермі, ми маємо іншу картину. Для структури з меншою величиною впорядкованості (Рис.7, нижній рисунок) крива густини електронних станів стає більш гладкою і пологою, що призводить до зміни значень густин електронних станів для електронів на рівні Фермі зі співнапрямленими і протилежно напрямленими магнітному полю спінами. Це і призводить до зміни магнітної сприйнятливості згідно співвідношення (1), оскільки в ньому змінюється величина n . При наших вимірюваннях це означає зменшення сили взаємодії між феромагнетиком (голкою кантілівера) та парамагнетиком.

Для детального квантовомеханічного розрахунку молібдену необхідно врахувати спектральні властивості молібдену в кристалічній ґратці конкретної симетрії. Молібден має об'ємноцентровану кристалічну ґратку та електронну конфігурацію характерну для перехідних металів - $5s^1 4d^5$. Основний енергетичний рівень для молібдену відповідає терму 7S_3 , [17], що складається з 32 вироджених ліній- $J_i = \{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}; M_j \in [-J_i, J_i]$. Для кристалів з кубічною симетрією для випадку електронів з $L=0$, енергетичні рівні, під впливом внутрішньокристалічного поля формують одну енергетичну смугу [18, 19]. З чисто квантовомеханічної точки зору [20], оператор потенціальної енергії, містить складову оператора внутрішньокристалічного поля V_{cryst} з кубічною симетрією, яке також впливає на виродження енергетичних рівнів. Врахування просторової симетрії дозволяє провести чисельні розрахунки густини електронних станів та електронної структури молібдену за допомогою доступних програмних пакетів з більшою ефективною. Так, наприклад, можна суттєво зменшити час машинних розрахунків або розраховувати надкомірку з більшою кількістю атомів.

Результати експериментів із застосуванням магнітно силової мікроскопії та скануючої тунельної мікроскопії показали, що приповерхневий шар молібденової плівки товщиною декілька міжатомних відстаней має слабше виражені магнітні властивості в порівнянні з полікристалом молібдену. Це може бути пояснено трьома причинами: наявністю на поверхні зразка тонкого шару аморфного молібдену чи MoO_3 або наявністю в приповерхневих шарах різного роду атомарних

домішок. Результати скануючої тунельної мікроскопії та магнітно силової мікроскопії вказують на пряму залежність магнітних властивостей молибдену від того наскільки впорядкована його кристалічна структура. Отримані дані підтверджують існування аморфної плівки в приповерхневих шарах типу MoO_3 з окремими включеннями атомів Мо а також атомарними домішками на зразок кисню. З точки зору квантовомеханічної теорії парамагнетизму типу Паулі причина малих значень магнітних констант у молибдену з менш впорядкованою кристалічною ґраткою може бути пов'язана зі зміною густини електронних станів на рівні Фермі внаслідок зниження просторової упорядкованості у розташуванні атомів.

Список використаних джерел

1. *Desai P.D* Thermodynamic properties of manganese and molybdenum // *J. Phys.Chem.Ref. Data* -1987. -v.16. -N1. -P.91-108.
2. *Jani A.R., Tripathi G.S., Brener N.E. and Callaway J.* Band structure and related properties of molybdenum // *Physical Review B* -1989. -v.40. – N3. -P.1593-1602.
3. *Walker J. D., Khatri H., Ranjan V., Jian Li, Collins R. W.* Electronic and structural properties of molybdenum thin films as determined by real-time spectroscopic ellipsometry// *Appl. Phys. Lett.* -2009. -94. -141908.
4. *Gunion R. F., Dixon-Warren St. J., Morse M. D., and Lineberger W. C.,* Ultraviolet photoelectron spectroscopy of molybdenum and molybdenum monoxide anions// *J. Chem. Phys.* -1996. -vol.104. - N 5. -P.1765-1773.
5. *Trees R.E. and Harvey M.M.* Low even configurations of the first spectrum of molybdenum (Mo I) // *Journal of research of the National Bureau of Standards.* -1952. -vol.49. -N6. P.397-408.
6. *Cleveland J. R. and Stanford J. L.* Evidence for large spin-orbit coupling in metalli molybdenum // *Physical Review Letters* // -1970. -v.24. -N26. - P.1482-1485.
7. *Radican K., Berdunov N., Manai G., and Shvets I. V.* Epitaxial molybdenum oxide grown on Mo(110): LEED, STM, and density functional theory calculations // *Physical Review.* -2007. -B75. - 155434.
8. *Meyerheim H. L., Doebler U., Puschmann A. and Baberschke K.* Amorphous molybdenum silicide layers and Mo/Si(100) interface growth: Local structure and preparation dependence // *Physical Review.* -1990. -v.41. -N9. -P.5871-5880.

9. *Bajt S., Stearns D. G. and Kearney P. A.* Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in MoOSi multilayers // *Journal of Applied Physics.* -2001. -v.90. -N.2 -P.1017-1025.

10. *Lendel V.V., Lomakina O.V., Mel'nichenko L.Yu., Shaykevich I.A.* Spectroellipsometric investigations of thin films of molybdenum and transient layers on them // *Metal Physics and Advanced Technologies.* 2010, -v.32, -N8, P.1013 - 1019.

11. *Hein R.A., Gibson J.W., Pablo M.R. and Blaughner R.D.* Critical Magnetic Fields of Superconducting Molybdenum // *Physical Review.* - 1963. -v.129. -N1. -P.136-137.

12. *J. Greenburg* Effect of a Magnetic Field on Therinionic Emission from Molybdenum // *Physical Review.* -1958. -v.112. -N6. -P.1898-1900.

13. *Rozouvan K.P., Rozouvan S.G., Shaykevich I.A.* Scanning tunneling microscopy of dye thin films // *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Series: Physics & Mathematics,* -2012, -N1, P.359-364.

14. *J.M.D.Coey* Magnetism and magnetic materials Cambridge, University Press 2009 , 614pages

15. *Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin* Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // *Progress in Materials Science.* -1999. -44. -P.291-433.

16. *D.A. Drabold* Topics in the theory of amorphous materials// *Eur. Phys. J. B.* -2009. -68. - P.1–21.

17. *Jack Sugar and Arlene Musgrove* Energy Levels of Molybdenum, Mo I through Mo XLII// *J.Phys. Chem. Ref. Data.* -1988. -vol.17. -No.1. - P.155-239.

18. *Crystal field handbook.* Edited by *D.J.Newman and Betty Ng,* -Cambridge: University Press. -2000. -290 p.

19. *J. H. Van Vleck* The theory of electric and magnetic susceptibilities. -Oxford: At The Clarendon Press, -1932. -384p.

20. *Norberto Majlis* The quantum theory of magnetism. -Singapore:World Scientific Publishing. - 2007. -377 p.

Надійшла до редколегії 18.01.13