

Нанокристаллические пленки кобальта, полученные в условиях сверхбыстрой конденсации

© В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, Л.И. Квеглис

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 13 апреля 1998 г.)

Исследованы магнитные и электрические свойства, а также их температурные зависимости для пленок кобальта, полученных в условиях высоких скоростей конденсации ($10^5 - 10^6$ Å/s). Последовательный отжиг выявил несколько неравновесных состояний кобальта при переходе от исходной метастабильной структуры к обычной ГПУ-структуре. Особенности свойств рассматриваются с позиций нанокристаллического состояния образцов. Обсуждаются также модельные представления микрокластерных образований в исследуемых пленках.

Большой интерес к магнитным материалам с нанокристаллической структурой обусловлен рядом причин. Во-первых, размер элементарных структурных образований (от двух до нескольких сотен атомов) в несколько раз меньше размеров кристаллитов в обычных поликристаллических пленках. Во-вторых, нанокристаллические системы не являются макроскопической системой, т.е. параметры нанообразований не являются монотонной функцией числа атомов в них. Наиболее резкие изменения параметров имеют место при прохождении так называемых "магических чисел", что приводит к повышению вероятности формирования нанообразований со строго определенным числом атомов. Такая особенность резко повышает точность и селективность приборов, основанных на применении этих материалов, что расширяет области их практического применения. В-третьих, структура и свойства наносистем отличаются от структуры и свойств твердого тела, и их изучение, на наш взгляд, далеко от завершения [1–3].

К настоящему времени довольно широко изучены многие свойства свободных микрокластеров, но вопрос о получении пленочных материалов с нанокристаллической структурой чаще обсуждается только в гипотетическом плане. С одной стороны, весьма проблематично предсказать свойства таких пленок, так как в этом случае значительную роль начинают играть взаимодействия микрокластеров с подложкой и между собой, а эти эффекты мало изучены; с другой стороны, технологии, используемые для получения свободных микрокластеров (в частности, метод низкоэнергетических кластерных пучков), не эффективны при получении пленок [4].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий получения, времени и температуры отжига на структуру и свойства пленок кобальта, получаемых по технологии импульсно-плазменного испарения (ИПИ) [5] в вакууме $\sim 10^{-6}$ Торр.

1. Технология, образцы

Особенностью используемого метода напыления является высокая импульсная скорость конденсации (более 10^5 Å/s) при длительности импульса $\sim 10^{-4}$ s со скоро-

стью охлаждения конденсата порядка 10^8 K/s. Поскольку необходимым условием получения нанокристаллических систем является резкое переохлаждение пара [4], наша технология оказалась эффективным методом. Сущность технологического процесса заключается в том, что между водоохлаждаемым анодом и распыляемой мишенью из чистого кобальта возникает плазма за счет разряда конденсаторной батареи высокой емкости в парах распыляемой мишени. Исходное небольшое количество паров получается предварительным лазерным испарением мишени. На основной стадии процесса твердотельный лазер марки ЛТИ-207 частично испаряет катод и тем самым создает среду, через которую распространяется электрический ток. Каждый испаренный атом ионизируется в плазме разряда, т.е. генерирует один электрон и один ион. Полученные ионы атомов мишени бомбардируют испаряемый материал, выбивая новую партию атомов. Процесс распыления продолжается в течение периода, превышающего длительность импульса лазера примерно на 3–4 порядка.

Новизна метода заключается в том, что выбрано направление предельного диспергирования кристаллической структуры, реализуемое при сверхвысоких скоростях конденсации, когда число возникающих зародышей так велико, что радиус критического зародыша совпадает с радиусом коалесценции [5]. Пленки, полученные таким методом, являются сплошными, начиная с толщин 10–15 Å, и представляют собой набор нанокристаллитов размером примерно того же диаметра. Эти данные установлены по измерению удельного электросопротивления и из измерений на туннельном и просвечивающем электронном микроскопе с большим разрешением. Электронно-дифракционная картина представляла собой диффузное гало, характерное для аморфных и нанокристаллических материалов.

2. Экспериментальные результаты

На полученных образцах были проведены температурные исследования электрических и магнитных свойств. На рис. 1 приведена толщинная зависимость удельного

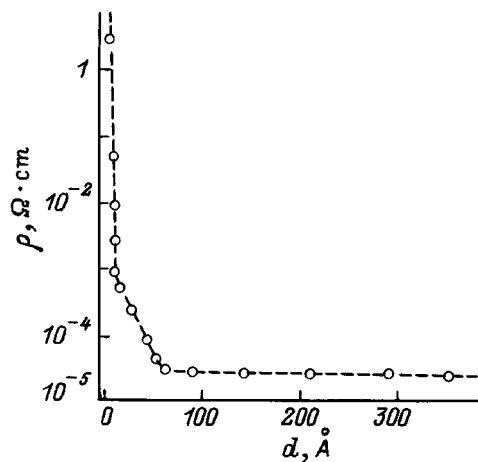


Рис. 1. Толщинная зависимость удельного электросопротивления.

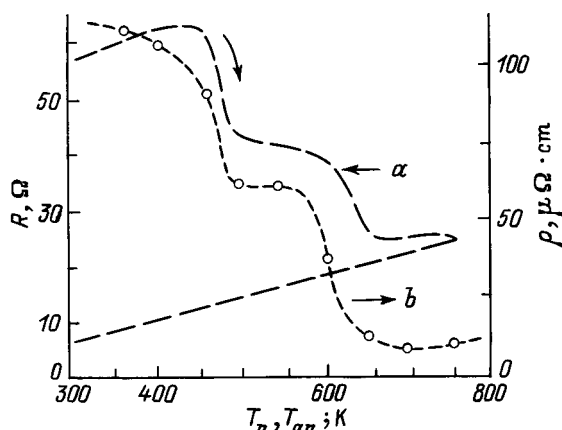


Рис. 2. Изменение электросопротивления (R) при нагреве (a) и удельного электросопротивления (ρ) при отжиге (b)

электросопротивления $\rho(d)$ пленки кобальта, полученная в процессе напыления. На этой кривой можно видеть три участка. На первом (до толщины $d_1 \leq 15 \text{ \AA}$) наблюдается резкое уменьшение ρ , связанное с переходом от островковой структуры к сплошной пленке. Такой характер зависимости подтверждает сплошность пленки, начиная с монослоя, состоящего из нанокристаллитов. На втором участке (в диапазоне от 15 до 60 \AA) наблюдается несколько иной характер поведения, что можно связать с зависимостью эффективной длины свободного пробега электронов от толщины образца, т.е. в данной области толщин имеет место соотношение $d < L_q$ (L_q — длина свободного пробега). И наконец, на третьем участке ($> 60 \text{ \AA}$) ρ практически не зависит от d . Из этой зависимости можно грубо оценить величину L_q , которая для данного образца равна $\sim 60\text{--}70 \text{ \AA}$.

Предварительные исследования показали также, что в исходном состоянии образцы имеют температурный коэффициент сопротивления (ТКС), близкий к нулю, и большое значение ρ , более чем на порядок превы-

шающее ρ для обычных поликристаллических пленок кобальта.

На рис. 2, a изображена характерная температурная зависимость электросопротивления $R(T_n)$. В данном случае использовалась пленка Co, напыленная на ситалл, толщина пленки $d = 750 \text{ \AA}$. Кривая температурной зависимости имела сложный характер. В начале нагрева наблюдалось небольшое увеличение R до температуры $\sim 450 \text{ K}$, затем по мере роста T_n следуют два довольно резких спада электросопротивления, разделенных небольшим температурным интервалом стабилизации R (520–600 K). Величины падения для разных пленок имели различные значения, но практически не зависели от температуры инициирования, и, как правило, при $T_n \sim 670\text{--}675 \text{ K}$ падение заканчивалось. Обратный ход зависимости $R(T_n)$ характерный для металлов, т.е. линейный. Общее падение электросопротивления в зависимости от толщины образцов составляло величины от 5 до 15 раз и было необратимым.

Естественно предположить, что такое поведение связано с перестройкой неравновесной структуры образцов под воздействием температуры. Воздействие температуры на электросопротивление в дальнейшем фиксировалось серией отжигов. Большое количество пленок было подвергнуто многоступенчатому отжигу при разных температурах (T_{an}) в интервал от 350 до 850 K в вакууме 10^{-5} Торр. Продолжительность отжига при каждой фиксированной температуре составляла 1 h. На рис. 2, b представлена зависимость удельного электросопротивления пленки Co, нанесенной на стеклянную подложку, от температуры отжига. Как видно из этого рисунка, в исходном состоянии ρ более чем в 20 раз превышает удельное электросопротивление объемного Co, при $T_{an} = 450 \text{ K}$ оно уменьшается почти в 2 раза. При дальнейшем увеличении T_{an} в интервале температур 500–650 K ρ уменьшается до величины $\cong 12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Это значение соответствует величине, характерной для пленок поликристаллического кобальта.

На пленках Co было также проведено исследование ТКС в интервале температур 300–77 K. Полученные результаты представлены в табл. 1. Эти данные показывают, что в широком диапазоне толщин удельное электросопротивление слабо зависит от толщины и температуры. Контрольные измерения вплоть до гелиевых температур дали те же значения ТКС. Эти эксперименты свидетельствуют о неизменности характера носителей, а изменение электросопротивления связано со структурной перестройкой.

Таблица 1. Зависимость отношения значений удельного электросопротивления при комнатной температуре и температуре жидкого азота от толщины пленок Co

Толщина пленок, \AA	$\rho_{300\text{K}}/\rho_{77\text{K}}$
70	1.01
120	1.015
300	1.03

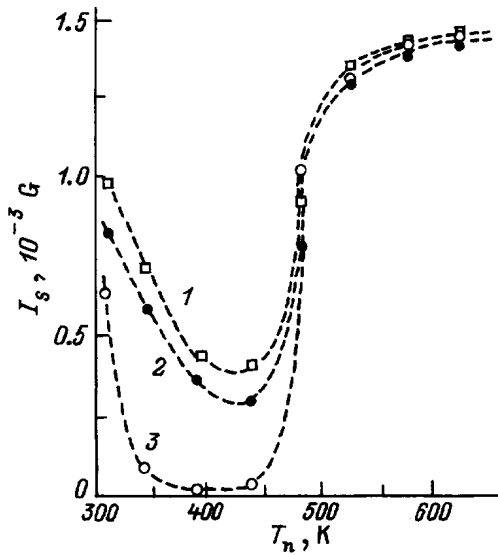


Рис. 3. Влияние температуры подложки в процессе изготовления на намагниченность (I_s) пленок кобальта, полученных на подложках из стекла (1), монокристаллов MgO (2) и слюды (3).

Были также исследованы температурные зависимости намагниченности (I_s) и коэрцитивной силы. В исходном состоянии пленки были магнитными с намагниченностью, измеренной при $T = 300$ К и равной примерно 800 Г, что значительно меньше намагниченности объемного Со. Насколько устойчиво такое равновесное состояние кобальта, можно было выяснить из температурных исследований как при получении пленок, так и при их отжиге.

На рис. 3 представлены результаты таких измерений для пленок, полученных при разных температурах и на различных подложках. Подложки менялись с целью проверки влияния их кристаллической природы на магнитное состояние получаемых пленок. Из рис. 3 видно, что пленки, полученные при комнатной температуре, были магнитными, но их намагниченность значительно меньше намагниченности чистого кобальта. Увеличение температуры нагрева подложек в процессе изготовления приводило к уменьшению I_s на подложках из стекла, к полному исчезновению ее на подложках из MgO и почти полному на слюде. Увеличение температуры подложки более чем до 500 К приводило к росту намагниченности насыщения, а при $T_n \geq 570$ К намагниченность пленок соответствовала I_s поликристаллического массивного кобальта. Весьма сложный характер поведения намагниченности свидетельствует о сложных структурных превращениях в образцах под влиянием температуры.

Особенности в поведении намагниченности насыщения при изменении температуры нагрева подложек в процессе изготовления пленок выявлялись из анализа кривой зависимости I_s от температуры отжига для конкретно выбранного образца неравновесного кобальта. В исходном состоянии пленка имела намагниченность

850 Г, что по абсолютной величине значительно меньше намагниченности массивного Со. Пленка подвергалась многоступенчатому отжигу с интервалом в 50 К в течение часа при каждой фиксированной температуре в вакууме 10^{-5} Торр. Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Из этого рисунка видно, что I_s уменьшается почти до нуля по мере роста $T_{ан}$ примерно до 500 К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению намагниченности вплоть до значения, характерного для массивного Со (1460 Г).

Анализ измерений магнитных свойств показал, что пленка Со, полученная в условиях сверхбыстрой конденсации, имеет, как минимум, три разных состояния в зависимости от величины температурного воздействия как при формировании конденсата в процессе роста, так и при его модификации во время отжига: 1) пленка ферромагнитная, но намагниченность насыщения ниже, чем в массивных образцах примерно в полтора раза; 2) пленка имеет намагниченность, уменьшенную по сравнению с первым состоянием или даже близкую к нулю; 3) пленка имеет намагниченность массивного кобальта.

Коэрцитивная сила исследованных пленок также проявляет сильную температурную зависимость. Из рис. 5 видно, что изменения H_c происходят в тех же температурных интервалах что и в случаях ρ и I_s .

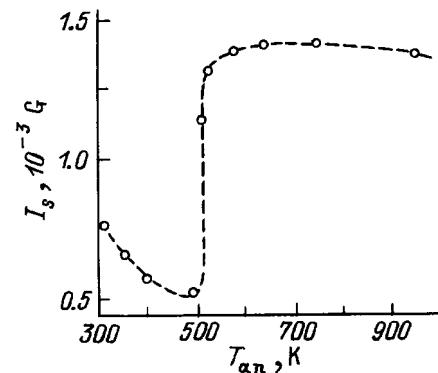


Рис. 4. Влияние термического отжига на намагниченность насыщения в пленке Со.

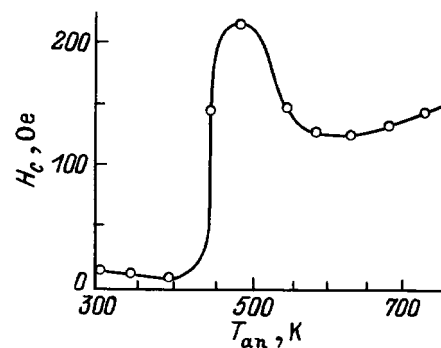


Рис. 5. Влияние термоотжига на коэрцитивную силу пленки Со, полученной методом ИПИ на стеклянную подложку при комнатной температуре.

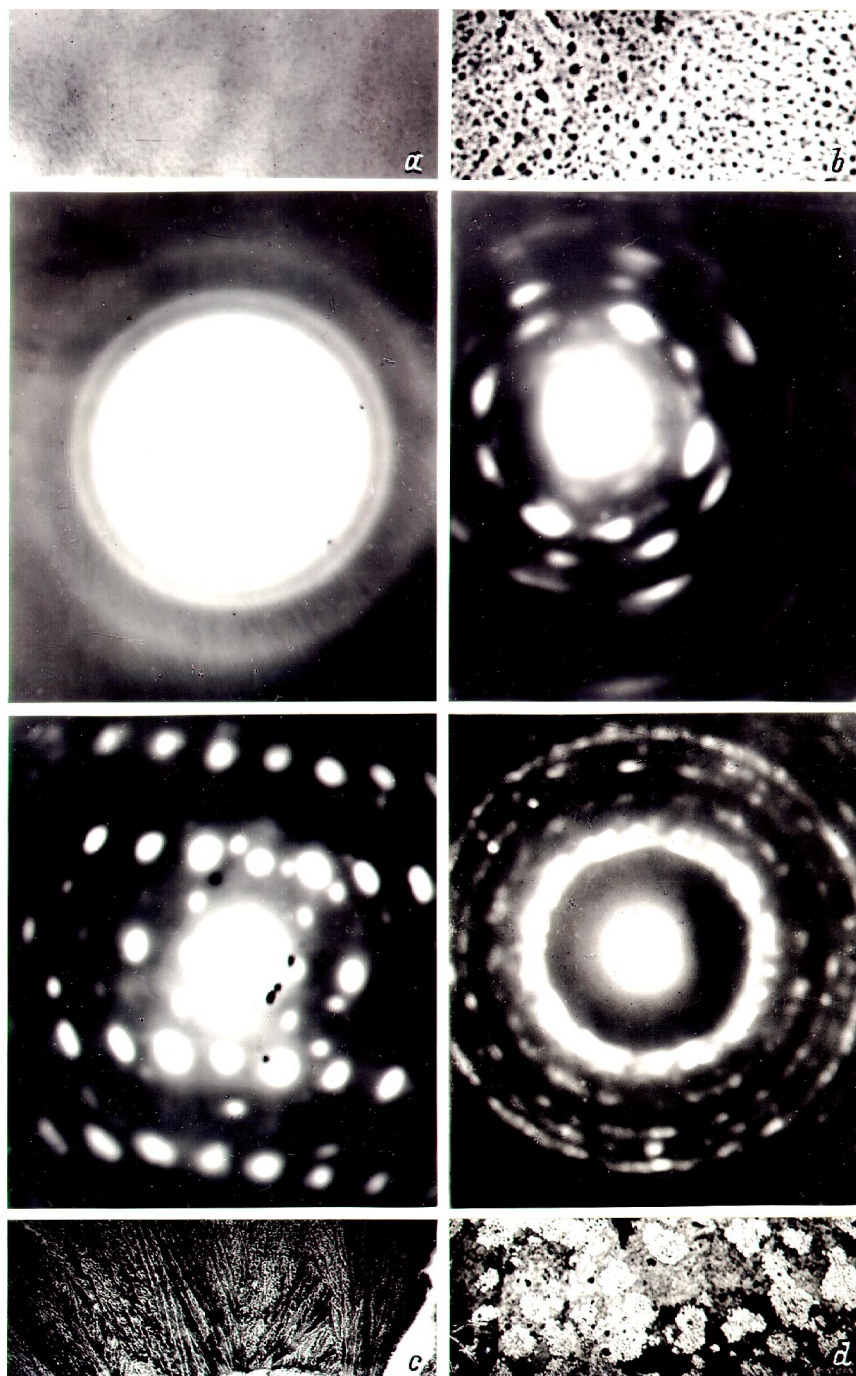


Рис. 6. Данные электронно-микроскопического анализа пленок Co, полученные с пленок, подвергнутых разным температурным воздействиям. *a* — исходная, полученная при комнатной температуре, *b–d* — после отжигов при 400 (*b*), 480 (*c*) и 650 К (*d*). Увеличение на фрагментах микрофотографий равно 20 000.

3. Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные измерения магнитных и электрических свойств показывают необычное поведение как в исходном состоянии, так и под воздействием температуры. В целом особенности как в магнитных, так и в электрических свойствах приходятся на одни и те же температурные интервалы, а сама их

зависимость от температуры и необратимость свидетельствуют о структурных фазовых изменениях. В исходном состоянии, как было показано выше, структура связана с ультрадисперсным состоянием и является набором микрокластеров размером 20–30 Å. Картины электронной дифракции, снятые с образцов в исходном состоянии, представляют собой диффузное гало, характерное для аморфного или ультрадисперсного состояния (рис. 6, *a*).

Таким образом, весь набор проведенных структурных измерений, а также измеренные магнитные и электрические свойства показывают, что пленки в исходном состоянии находятся в неравновесном состоянии и имеют микрокластерную структуру.

В литературе в последнее время широко описываются способы получения и свойства микрокластеров 3d-металлов, а также пленок, имеющих микрокластерную структуру [6–8]. Чаще всего кластерная технология в большей мере связана с использованием кластерных пучков, которые наиболее просто получают в случае свободного истечения газа или пара в результате расширения в вакуум. В этом случае кластер выступает как промежуточная фаза между газом и конденсированным состоянием. Эффективная генерация кластеров происходит при неравновесных условиях путем конверсии газа или пара в кластеры. Все методы генерации кластеров основаны на образовании пара, т.е. используется явление образования кластеров из перенасыщенного пара в результате расширения его в область низкого давления (вакуум). Охлаждение пароплазменной смеси в процессе расширения ведет к образованию кластеров. Поэтому наиболее эффективным методом создания кластерных пучков является лазерное испарение из-за высокой удельной поверхностной температуры [4].

Используемая нами технология для изготовления образцов имела в основном те же атрибуты, которые описаны в литературе и широко используются для получения кластерных пучков. Однако изготовленные по этим технологиям пленки, когда они собраны из низкоэнергетических кластерных пучков (нейтральных или без ускорения), подобны обычным пленкам, выращенным с помощью методов термического испарения. В этом случае, так как энергия пучка мала (меньше 1 eV/atom), кластер прилипает к наращиваемой пленке и его атомы расплываются по поверхности [4]. В нашем случае вы-

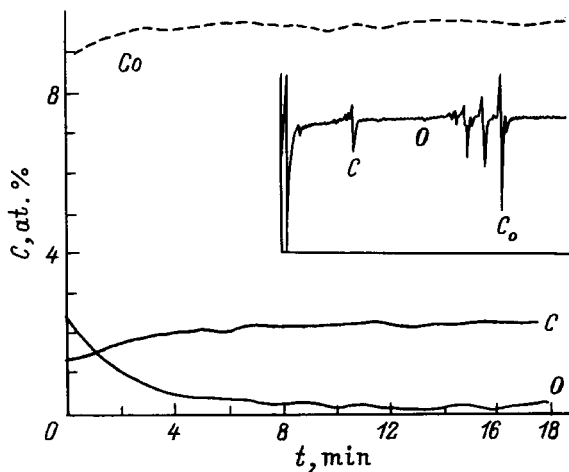


Рис. 7. Оже-спектр распределения элементов по глубине образца. На вставке представлен обзорный спектр с поверхности пленки после послойного анализа.

Таблица 2. Концентрация элементов, рассчитанная с учетом коэффициента элементной чувствительности, на исходной поверхности и после протравливания ионами Ag^+ на глубину 150 Å

Поверхность	S	Cl	Ar	C	N	O	Co	Na
Исходная	0.004	0.023	—	0.235	—	0.316	0.422	—
После Ag^+	—	—	0.005	0.304	—	0.009	0.680	—

сокая энергетика пароплазменной смеси обеспечивается приложенным электрическим полем в 500 V.

Микрокластеры (в том числе и в пленках) сохраняются, если они разделены или находятся в особом замкнутом состоянии (как фуллерены или фуллереноподобные образования). Поскольку особенностями кластеров являются высокая удельная поверхность и высокая реакционная способность, микрокластеры могут быть заключены в оболочку из атомов углерода или азота, присутствующих в остаточной вакуумной атмосфере.

Для проверки этого предположения был проведен анализ химического состава пленок кобальта, полученных методом ИПИ, с помощью Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). На рис. 7 показан Оже-профиль распределения элементов по глубине образца. Оценка концентрации элементов, выполненная с учетом коэффициентов элементной чувствительности, представлена в табл. 2. Данные второй строки таблицы получены для образца, предварительно протравленного ионами Ag^+ на всю глубину измерения.

Результаты этого исследования показывают, что в пленке необычно большое содержание углерода (более 30 at.%). При обычных термических методах изготовления пленок в вакууме порядка 10^{-6} Торр содержание углерода не превышает 3–4 at.%, при этом кислорода примерно в 4 раза больше, чем в нашем случае. Такое большое содержание C, видимо, связано с особенностями метода напыления ИПИ. Можно предположить, что захват ионов углерода происходит как во время пролета атомов напыляемого материала до подложки в силу высокой степени ионизации пара, так и в процессе формирования конденсата из-за большой скважности между импульсами напыления.

Исходя из совокупности всех данных по магнитным и электрическим свойствам, по структурным и спектральным измерениям, можно предположить, что образовавшийся конденсат представляет собой кластеры кобальта, которые окружены своеобразной углеродной "шубой". В таких структурных образованиях можно ожидать значительной перестройки электронной структуры, способствующей изменению намагниченности и других свойств.

На рис. 6 представлены электронограммы со вставками фрагментов из микрофотографий с пленок кобальта, подвергнутых различным степеням температурной обработки. На рис. 6, а изображена электронограмма исходной пленки, полученной без предварительного нагрева подложки. Пленка является рентгеноаморфной. Нагрев

до 400 К уже приводит к появлению на фоне колец гало рефлексов формирующейся фазы (рис. 6, *b*). Нужно отметить, что месторасположение этих рефлексов ограничивается шириной колец гало. Отжиг при температуре 450–475 К приводит к появлению специфической электронограммы из монокристаллических рефлексов (рис. 6, *c*). Представленная электронограмма является одной из трех типичных электронограмм, получаемых с дендритов разной конфигурации и кристаллографической ориентации. Серия таких электронограмм позволила рассчитать возможный структурный тип микрокластеров. При этом микроструктура пленок представляла собой сеть дендритов (рис. 6, *c*), растущих из центров кристаллизации [9]. Сама кристаллизация носит все признаки взрывной. И наконец, после отжига 600–650 К электронограмма имеет серию колец, характерную для ГПУ Со. При этом микрофотография показывает, что произошло разрушение дендритной неравновесной структуры и пленка становится теперь поликристаллической (рис. 6, *d*).

В ряде наших работ уже исследовался возможный структурный тип образовавшихся микрокластеров [9–11]. В исходном состоянии пленка состоит из сильно разупорядоченной системы микрокластеров типа одной из стабильных замкнутых наноструктур. Теоретически и экспериментально обосновано, что наиболее устойчивой при размерах $\leq 30 \text{ \AA}$ является структура октаэдра и кубооктаэдра. Точное описание устойчивой структуры некоторых металлических кластеров дает широко известная модель "желе", или оболочечная модель [3], где металлические кластеры рассматриваются как гигантские макроатомы с электронными энергетическими уровнями, проявляющими оболочечное строение. Такая система в силу высокой реакционной способности может упорядоченно включать в себя атомы углерода, которые могут находиться внутри кластера, а также образовывать внешние оболочки. Подтверждением такой модели могут служить факт высокой концентрации углерода в наших пленках и данные о структуре капсулированных 3*d*-металлов [6,7].

Если считать, что октаэдр является наименьшим блоком в кубооктаэдре, а также учесть, что часть атомов углерода в системе образует карбидную конфигурацию, то становятся понятными пониженная намагниченность в пленках Со, высокое электросопротивление, нулевой ТКС и другие физические свойства. Начальный отжиг приводит к структурному квазипорядочению изначально разупорядоченной системы микрокластеров. Возможный тип кристаллизации — наблюдавшийся в работах [12,13] и теоретически рассчитанный механизм "квазиплавления", когда структурные блоки-микрокластеры как бы поворачиваются относительно друг друга под воздействием невысоких температур 450–470 К, образуя длиннопротяженные дендриты. Этот процесс занимает небольшие времена и подобен взрывной кристаллизации. "Кирпичики" (микрокластеры) этих дендритов заложены генетически в исходных конденсатах. Такое

упорядочение ведет к еще большему уменьшению намагниченности и в некоторых случаях к полному ее исчезновению (рис. 3) и в то же время к первому увеличению электропроводности почти в 2 раза (рис. 2, *a, b*).

После высокотемпературного отжига (больше 550–600 К) структура пленки релаксирует к равновесной с разрушением микрокластерной системы, а намагниченность насыщения возрастает до значения, присущего массивному кобальту. При этом пленка проявляет также все электрические свойства, близкие к свойствам поликристаллического пленочного кобальта.

Авторы выражают глубокую признательность В.Г. Мягкову, С.М. Жаркову, Г.В. Бондаренко за неоценимую помощь в проведении некоторых экспериментов, а также за советы при обсуждении работы. Выражаем благодарность сотруднику Института физики полупроводников СО РАН В.Г. Кеслеру за выполненные исследования по Оже-спектроскопии образцов Со.

Список литературы

- [1] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **167**, 7, 751 (1997).
- [2] M. Morse. Chem. Rev. **86**, 1049 (1986).
- [3] M. Cohen, W. Knight. Phys. Today **12**, 42 (1990).
- [4] Б.М. Смирнов. УФН **167**, 11, 1169 (1997).
- [5] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, С.М. Жарков, И.Р. Яруллин. ФТТ **36**, 4, 970 (1994).
- [6] Y. Yosida, S. Shida, T. Ohsuna. J. Appl. Phys. **76**, 4533 (1994).
- [7] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, S. Yamamuro, K. Wakoh, K. Simiyama, K. Suzuki, A. Kasuya. J. Appl. Phys. **75**, 134 (1994).
- [8] Y. Yosida, S. Shida, N. Ohsuna. J. Appl. Phys. **76**, 4533 (1994).
- [9] Г.И. Фролов, О.А. Баюков, В.С. Жигалов, Л.И. Квеглис, В.Г. Мягков. Письма в ЖЭТФ **61**, 1, 61 (1995).
- [10] С.М. Жарков, В.С. Жигалов, Л.И. Квеглис, Ю.В. Лисица, К.В. Ренская, Г.И. Фролов. Письма в ЖЭТФ **65**, 12, 872 (1997).
- [11] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, А.И. Польский, В.Г. Поздняков. ФТТ **38**, 4, 1208 (1996).
- [12] R.M. Ajayan, L.D. Marks. Phys. Rev. Lett. **7**, 585 (1988).
- [13] R.M. Ajayan, L.D. Marks. Phys. Rev. Lett. **3**, 279 (1989).