13

Влияние давления аргона и отжига на микрокристаллическую структуру текстурированных пленок Со, осаждаемых магнетронным распылением

© А.С. Джумалиев,^{1,2} Ю.В. Никулин,^{1,2} Ю.А. Филимонов^{1,2,3}

¹ Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,

410019 Саратов, Россия ² Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,

410012 Саратов, Россия

³ Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,

410054 Саратов, Россия

e-mail: yvnikulin@gmail.com

(Поступило в Редакцию 5 декабря 2017 г.)

Исследовано влияние давления аргона P ($0.13 \le P \le 1$ Ра) и отжига в вакууме на микроструктуру и текстуру пленок кобальта толщиной $d \approx 300$ nm, полученных методом магнетронного распыления на подложках SiO₂/Si. Показано, что пленки, осаждаемые при давлении $0.26 \le P < 1$ Ра, характеризуются столбчатой микроструктурой по толщине и смешанной кристаллической фазой hcp-Co(002)/fcc-Co(111). Отжиг приводит к более однородному микроструктурному строению за счет увеличения размеров зерен и улучшает текстуру hcp-Co(002)/fcc-Co(111). Пленки, осаждаемые при $0.13 \le P < 0.18$ Ра, имеют смешанную кристаллическую фазу — помимо фаз hcp-Co(002)/fcc-Co(111) и hcp-Co(101) присутствует кристаллическая фаза с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой и текстурой fcc-Co(200). Пленки, выращенные при $P \approx 0.13$ Ра, характеризуются текстурой fcc-Co(200) и неоднородным микроструктурным строением по толщине — на границе с подложкой, в слое толщиной $d_c \approx 100-130$ nm, пленки имеют квазиоднородную микроструктуру, которая на толщинах $d > d_c$ переходит в "гранулированную". Отжиг таких пленок приводит к более однородному микроструктурному строению за счет увеличения размеров зерен, улучшает текстуру fcc-Co(200) и приводит к более однородному консроутся текстурой fcc-Co(200).

DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46638.2586

Введение

Механизмы формирования кристаллической текстуры и микроструктурного строения пленок кобальта (Со) активно изучаются как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. Этот интерес связан прежде всего с перспективами широкого применения пленок и многослойных структур Со и сплавов на его основе при разработке сред для перпендикулярной магнитной записи [1,2], решеток наночастиц для сверхплотной записи [3], а также магнитной памяти с произвольным доступом [1]. Туннельные [4] и многослойные структуры [5] на основе пленок Со демонстрируют высокое магнитосопротивление, что делает пленки Со одним из основных материалов спинтроники [6]. Кроме того, пленки кобальта широко используются в качестве катализаторов при осаждении углеродных нанотрубок [7] и графена [8], в производстве биотоплива [9].

С фундаментальной точки зрения, пленки кобальта представляют интерес в качестве удобной модели для изучения структурно-зависимых магнитных эффектов, а также явлений, чувствительных к энергетическим характеристикам поверхности. Пленки Со демонстрируют метастабильные гранецентрированные (fcc) [10–12] и объемноцентрированные (bcc) [10,12,13] кубические кристаллические фазы и стабильные гексагональные плотноупакованные (hcp) фазы в зависимости от условий роста и подложки. Текстура пленок кобальта оказывает влияние на протекание каталитических [14,15] и твердофазных [16] химических реакций. Использование в качестве спин-поляризационного электрода пленок bcc-Co(001) позволяет поднять туннельное магнитосопротивление структур Co/MgO/Co до 400% [17]. Кроме того, текстура и микроструктурное строение пленок кобальта оказывают существенное влияние на величину поля перпендикулярной магнитной анизотропии слоистых структур Co/Pd [18] и Co/Ni [19], а также на величину и однородность поля перемагничивания решеток магнитных наночастиц Co/Pd [20].

Пленки кобальта могут быть получены с помощью различных технологий осаждения: молекулярно-лучевой эпитаксии [11], ионно-лучевым распылением [21], электронно-лучевым испарением [22,23], магнетронным распылением [24–26], электролитическим осаждением [27,28] и химическим осаждением из газовой фазы металлоорганических соединений [29]. При этом на формирование текстуры и микроструктурное строение пленок оказывают влияние, прежде всего, параметры подложки [30,31] и осаждения [21–29] пленок, а также толщина [13,32] и послеростовой отжиг [21,23,33] пленки.

Применительно к пленкам Со, полученным методом магнетронного распыления на неориентирующих подложках [34], исследование механизмов формирования и модификации текстуры и микроструктурного строения проводилось в работах [24,25,30,33,35-39]. При этом обсуждались влияния температуры подложки T_s [35], температуры отжига Т_а [33,36], типа подслоя [30] и бомбардировки пленки потоком ионов [38]. Было показано, что пленки Со формируются, как правило, с двумя кристаллическими фазами: hcp-Co(002) и fcc-Co(111) [35,36,24,38]. Однако при определенных условиях наблюдалось формирование пленок с кристаллической фазой fcc-Co(200) [35,24,38]. Например, в [35,24] отмечалось, что в пленках толщиной $d \approx 123-300$ nm, выращенных радиочастотным распылением на "горячих" подложках с температурой Т_s выше комнатной, обнаруживается присутствие кристаллитов fcc-Co(200). При этом в работе [24] было показано, что в пленках толщиной $d \approx 12-25\,\mathrm{nm}$ кристаллическая фаза fcc-Co(200) может стать доминирующей в узком диапазоне температур ($\pm 50 \,\mathrm{K}$) вблизи $T_s \approx 550 \,\mathrm{K}$. Также было показано [38], что воздействие потока ионов золота с энергией 320 keV на поликристаллическую пленку hcp-Co приводит к структурному изменению из hcp-Co в текстурированную fcc-Co(200). Вместе с тем на сегодняшний день возможность формирования текстурированных пленок кобальта fcc-Co(200) на неориентирующих подложках при комнатной температуре методом магнетронного распыления на постоянном токе не обсуждалась.

В настоящей работе показана возможность формирования на подложках SiO₂/Si, находящихся при комнатной температуре, текстурированных пленок кобальта толщиной $d \approx 300$ nm с термически стабильной доминирующей кристаллической фазой fcc-Co(200) за счет снижения давления рабочего газа до значений $P \approx 0.13$ Ра, при которых режим пролета распыленных атомов Со становится бесстолкновительным и обеспечивает высокую миграционную способность адатомов по подложке [40]. Также исследовано влияние послеростового отжига в вакууме при $T_a \approx 650$ K на кристаллическое и микроструктурное строение полученных пленок Co/SiO₂/Si.

1. Результаты и обсуждение

Осаждение пленок кобальта производилось в магнетронной распылительной системе на постоянном токе с базовым давлением 0.2 mPa. Для напыления использовались мишени из кобальта чистотой 99.95% (Williams) и аргон марки ОЧ (99.998%). Подложка размещалась по центру мишени на расстоянии $L \approx 100$ mm. Напряжение на мишени составляло $U \approx -500$ V. В качестве подложек использовались пластины Si(100) с термически окисленным слоем SiO₂ толщиной 300 nm и среднеквадратичной амплитудой шероховатости поверхности $\sigma \approx 0.3$ nm. Подложки подвергались ультразвуковой

очистке в ацетоне и непосредственно перед напылением термическому отжигу в вакууме при $T_a \approx 650$ в течение 30 min. Пленки осаждались на "заземленную" подложку (напряжение смещения на подложке $U_s \approx 0$) при температуре $T_s \approx 300$ K и давлении аргона $P \approx 0.13$, 0.18, 0.26, 0.4, 0.67 и 1 Ра, а также при $T_s \approx 77$ K и $P \approx 0.13$ Ра. Скорость напыления составляла $v \approx 9-14$ nm/min для давления аргона $P \approx 1-0.13$ Ра. После напыления часть пленок подвергалась отжигу в вакууме в течении 30 min при температуре $T_a \approx 650$ K, ниже температуры мартенситного перехода hcp(002)-fcc(111) для кобальта ($T_m \approx 700$ K). Отжиг при выбранной T_a позволял добиваться изменения кристаллической структуры пленок в отсутствии вклада от мартенситного перехода.

Кристаллическая структура пленок изучалась методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 с фокусировкой по плоскому образцу в геометрии Брэгга–Брентано (схема Θ –2 Θ Сu-*K* α излучение, $\lambda \approx 0.15418 \,\mathrm{nm}$). Величина межплоскостного расстояния d_[hkl] вдоль кристаллографической оси [hkl], совпадающей с направлением нормали к пленке, определялась по формуле Брэгга-Вульфа $2 \cdot d_{\text{[hkl]}} \cdot \sin \Theta \approx \lambda$, где Θ — угол падения излучения, отсчитываемый от плоскости пленки. Из сравнения положения экспериментальных дифракционных линий и линий эталонного порошка Со (база данных Международного Центра по дифракционным данным, карточки № 15-0806, № 05-0727) было установлено, что в зависимости от ростовых условий в пленках формируются кристаллические фазы с гексагональной плотноупакованной (hcp) и гранецентрированной кубической (fcc) кристаллической структурой. Морфология поверхности пленок исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), среднеквадратичная шероховатость поверхности σ пленок определялась с помощью программного обеспечения микроскопа Solver P-47 (NT-MDT). Микроструктура пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Auriga, Carl Zeiss). Толщина пленок определялась методом профилометрии (Dectak 150, Veeco) с точностью 5%. Приведенные в настоящей работе результаты получены для пленок толщиной $d \approx 300$ nm. Такой выбор толщины обусловлен высокой чувствительностью микроструктурного строения и текстуры поликристаллических пленок к упругим напряжениям, которые вызваны дефектами упаковки, что, в частности, проявляется для пленок Co/SiO₂/Si(100) при фазовом переходе hcp-fcc [22]. С ростом толщины пленки упругие напряжения накапливаются [41,42] и в ряде случаев могут достигать насыщения при некоторой толщине пленки $d \approx d_c$ [42]. Ранее для пленок Ni/SiO₂/Si(100), полученных при таких же, как в настоящей работе, технологических параметрах магнетронного распыления, мы наблюдали перестройку микроструктурного строения по толщине в с $d > d_c \approx 130 - 150 \,\mathrm{nm} \, [40, 43].$

1.1. Влияние давления аргона на микрокристаллическую структуру пленок

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок кобальта толщиной $d \approx 300$ nm, осажденных при различных давлениях рабочего газа Р. Из рисунка видно, что осажденные при $P \approx 0.26 - 1$ Ра пленки имеют смешанную кристаллическую фазу hcp-Co(002)/fcc-Co(111), которая характеризуется минимальной поверхностной энергией $\gamma \ (\gamma_{hcp}^{(002)} \approx 3.18 \text{ J/m}^2, \ \gamma_{fcc}^{(111)} \approx 3.23 \text{ J/m}^2 \ [44,45]).$ Интенсивность дифракционного пика hcp-Co(002)/fcc-Co(111) слабая, что согласуется с результатами работы [30]. Отметим, что поверхностная энергия подложки SiO₂ составляет $\gamma^{SiO_2} \approx 0.253 \text{ J/m}^2$ [46], и в нашем случае выполняется условие ($\gamma^{SiO_2} \ll \gamma^{Co}$) трехмерной модели роста пленок Со [47,30]. То обстоятельство, что, помимо hcp-Co(002) кристаллической фазы с наименьшим значением у, присутствуют зерна fcc-Co(111), объясняется близостью значений поверхностных энергий $(\gamma_{\rm hcp}^{(002)} \approx \gamma_{\rm fcc}^{(111)})$ кристаллитов hcp-Co(002) и fcc-Co(111). Кроме того, на границах кристаллитов hcp-Co(002)/fcc-Co(111) происходит уменьшение координационного числа атомов Со, что может снижать энергию дефектов упаковки на границах зерен (ГЗ) относительно границ зерен одинаковой кристаллической фазы (hcp-hcp или fcc-fcc) и способствовать минимизации плотности энергии пленки [48].



Рис. 1. Дифрактограммы пленок Со толщиной $d \approx 300$ nm, полученных при различном давлении рабочего газа при температуре подложки $T_s \approx 300$ K до отжига (сплошные линии) и после отжига при $T_a \approx 650$ K (штриховые линии) P, Pa: I = $\approx 1, 2 = \infty 0.67, 3 = \infty 0.4, 4 = \infty 0.26, 5 = \infty 0.18,$ $6 = \approx 0.13$. Кривая 7 — дифрактограмма пленки, выращенной при $T_s \approx 77$ K, $P \approx 0.13$ Pa. Вертикальными линиями обозначены положения дифракционных линий эталонного порошка Со (база данных Международного Центра по дифракционным данным, карточки № 15-0806, № 05-0727).

Снижение давления рабочего газа до $P \approx 0.18$ Ра приводит к формированию широкого дифракционного пика с максимумом вблизи положения линии от кристаллической фазы hcp-Co(101), в который также дают вклад дифракционные линии, отвечающие fcc-Co(200) и hcp-Co(002). При $P \approx 0.13$ Ра кристаллическая фаза fcc-Co(200) становится доминирующей, о чем говорит превышение интенсивности дифракционной линии fcc-Co(200) над интенсивностью линии hcp-Co(101) в 2.2 раза. При этом в спектре отсутствует дифракционная линия, отвечающая кристаллической фазе hcp-Co(002)/fcc-Co(111).

Изменение кристаллического строения и текстуры пленки с hcp-Co(002)/fcc-Co(111) на fcc-Co(200) при снижении Р обусловлено энергетическими процессами, происходящими с атомами кобальта как в пространстве между распыляемой мишенью и подложкой, так и на поверхности подложки. Действительно, длина свободного пробега атома Со в пространстве между мишенью и подложкой при $P \approx 1$ Ра составляет около 5 mm, тогда как при $P \approx 0.13$ Pa — около 55 mm. Поэтому при высоком давлении каждый из распыленных атомов Со испытывает около 20 столкновений в промежутке между мишенью и подложкой, что ведет к потерям энергии. Вследствие этого, миграционная способность (МС) адатомов на поверхности подложки снижается, что способствует образованию зародышей наименьшего размера [49]. При низком Р режим пролета атомов становится практически бесстолкновительным (происходит в среднем около 2 столкновений), что ведет не только к увеличению МС адатомов, но и к большему по сравнению с $P \approx 0.26 - 1$ Ра нагреву формирующейся пленки [34].

Стадии формирования кристаллических плоскостей fcc-Co(200) и hcp-Co(002) схематически показаны на рис. 2 (плоскость fcc-Co(111) формируется аналогично hcp-Co(002) [50]). При низкой МС адатомов Со на подложке ($P \approx 1 - 0.26 \, \text{Pa}$) наиболее устойчивым из зародышей, образование и рост которых приводит к формированию кристаллитов hcp-Co(002) (или fcc-Co(111)) (рис. 2, a, c), является кластер A из трех атомов, на каждый атом в котором приходится по 2 одинаковые связи. В процессе роста кластер А может присоединить к себе еще один атом и стать кластером из четырех атомов, расположенных в виде ромба или пирамиды (кластеры В), увеличив тем самым свою энергию связи [51]. Дальнейшее увеличение размеров кластеров В приведет к дальнейшему увеличению энергии связи, увеличению стабильности кластеров [51] и в итоге к образованию кристаллической фазы hcp-Co(002)/fcc-Co(111).

При высокой MC адатомов на подложке ($P \approx 0.18 - 0.13$ Pa) одним из наиболее устойчивых кластеров малого размера, формирование и рост которых может привести к образованию кристаллитов fcc-Co(200), является кластер C (рис. 2, *d*). Такой кластер является менее устойчивым с точки зрения энергии связи E_b по сравнению с кластером



Рис. 2. *а, b* — изображение гексагональной плотноупакованной (hcp) кристаллической решетки Co (*a*) и гранецентрированной кубической (fcc) решетки Co (*b*) и кристаллографических плоскостей hcp-Co(002), fcc-Co(111) и fcc-Co(200); *c, d* — этапы образования кластеров, рост которых приводит к формированию текстуры (*c*) hcp-Co(002)/fcc-Co(111) и (*d*) fcc-Co(200). Рядом с изображениями кластеров указаны энергии связи E_b (eV/atom) [15].

А [51]. Он может распасться на димер и мономер, либо перестроиться в кластер А, либо до того, как распадется, может успеть присоединить к себе один атом Со и стать устойчивым кластером D, дальнейший рост которого приведет к формированию кристаллитов fcc-Co(200). Таким образом, условием формирования кристаллитов fcc-Co(200) является высокая миграционная способность адатомов по подложке. При высоком давлении рабочего газа (низкая MC) кластеры D не успевают зарождаться, и в пленке формируется только смешанная кристаллическая фаза hcp-Co(002)/fcc-Co(111) с наименьшей поверхностной энергией [44,45]. В качестве подтверждения данного предположения на рис. 1 приведена дифрактограмма пленки, осажденной при $P \approx 0.13$ Ра и $T_s \approx 77$ К. При этом ожидалось, что снижение температуры подложки до температуры жидкого азота ограничит МС адатомов, и образование кристаллической фазы fcc-Co(200), как и в случае высокого давления, будет затруднено. Как видно из рис. 1, в этом случае действительно формируются поликристаллические пленки с преобладанием текстуры hcp-Co(002) и hcp-Co(101), тогда как кристаллическая фаза fcc-Co(200) не формируется.

Отметим, что формирование пленок fcc-Co(200) с точки зрения поверхностной энергии γ является ме-

нее выгодным по сравнению с кристаллическими фазами hcp-Co(002) и fcc-Co(111): $\gamma_{fcc}^{(002)} > \gamma_{fcc}^{(111)} > \gamma_{hcp}^{(002)}$ ($\gamma_{fcc}^{(200)} \approx 3.40 \text{ J/m}^2$ [44,45]). Однако в случае формирования кристаллической фазы fcc-Co(200) при $P \approx 0.13$ Ра и $T_s \approx 300$ К, минимизация полной энергии пленки и соответственно стабилизация кристаллической фазы fcc-Co(200) может происходить за счет минимизации энергии упругих напряжений [52], возникающих в процессе роста пленки. Принимая во внимание, что для пленок fcc-Co(200) значение модуля Юнга $E \approx 100$ GPa меньше, чем для пленок hcp-Co ($E \approx 280-380$ GPa) [33], следует ожидать, что кристаллиты fcc-Co легче поддаются деформациям сжатия или растяжения и тем самым более эффективно минимизируют возникающие в процессе роста пленки упругие напряжения.

Кроме того, дополнительным фактором, способным компенсировать проигрыш в поверхностной энергии при формировании пленок с текстурой fcc-Co(200), может выступать снижение энергии дефекта упаковки на ГЗ [48,53]. Присутствие в дифрактограммах пленок, осажденных при низком давлении, рефлекса от кристаллитов hcp-Co(101) (рис. 1) также следует связать с минимизацией энергии упругих деформаций hcp-кристаллитов в пирамидальной плоскости (101), для которой модуль Юнга ($E \approx 280$ GPa) имеет наименьшее значение среди других плоскостей hcp-Co [33].

Отметим, что наряду с изменением текстуры и кристаллического строения, снижение P с 1 до 0.13 Ра приводит также к изменению микроструктурного строения пленок кобальта. Осаждение при высоком давлении рабочего газа (1–0.26 Ра) способствует преимущественному росту кристаллитов в направлении поступления атомов, что при низкой МС адатомов приводит к формированию столбчатой структуры пленки (рис. 3). Рассуждения о влиянии низкой МС на формирование столбчатой структуры подтверждаются изображением скола пленки, осажденной при $P \approx 0.13$ Ра и $T_s \approx 77$ К (низкая МС), представленного на вставке к рис. 3, *а* 4. Из рисунка видно, что в этом случае также происходит формирование столбчатой структуры.

Снижение давления рабочего газа до $P \approx 0.13$ Ра приводит к тому, что пленки формируются с "переходным" типом микроструктурного строения — на начальных этапах роста образуется квазиоднородная микроструктура, которая изменяется на "гранулированную" при достижении пленкой критической толщины d_c , величина которой определяется условиями осаждения, в частности температурой подложки. Нужно отметить, что "переходный" тип микроструктурного строения пленок по толщине ранее наблюдался для текстурированных пленок Ni(200) с fcc кристаллической структурой [40,43], и его формирование может быть связано с конкурирующим воздействием на кинетику роста пленки процессов нестабильности скорости роста fcc и hcp кристаллитов из-за эффекта самозатенения и ограничения поверхностной диффузии [54,55]. При этом к ограничению МС адатомов могут приводить потенциальные барьеры, формирующиеся за счет упругой энергии дефектов упаковки на ГЗ. Неоднородность микроструктурного строения пленок, выращенных при "низком" давлении (рис. 3, a 4), вызвана неоднородными упругими деформациями по толщине пленки. С упругими деформациями как в плоскости, так и в направлении нормали к пленке можно связать появление дифракционного максимума hcp-Co(101), который отражает сдвиг атомов кобальта в пирамидальной плоскости hcp кристаллической решетки, направленной под углом $\approx 60^\circ$ к плоскости hcp-Co(001). На присутствие упругих деформаций кристаллитов также указывает смещение максимумов дифракционных линий fcc-Co(200) и hcp-Co(101) при $P \approx 0.13$ и ≈ 0.18 Ра относительно эталонных и их значительная ширина (рис. 1). Последнее обстоятельство проявляется в расхождении оценок среднего размера зерна D, полученных, с одной стороны, из обработки изображений СЭМ и АСМ и, с другой, по формуле Шеррера [56]:

$$D \approx \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}.$$
 (1)

где K — константа Шерера, зависящая от формы кристаллитов и их распределения по размерам, порядка дифракционного максимума и способа определения ширины дифракционного пика, β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах), θ — угол дифракции (брэгтовский угол). Если считать форму кристаллитов близкой к сферической ($K \approx 1$), то для случая Сu- $K\alpha$ излучения ($\lambda \approx 0.15418$ nm) и рассматриваемых на рис. 1 углов θ , формула (1) может быть представлена в виде:

$$D(\mathrm{nm}) \approx \frac{10\,\mathrm{nm}}{\Delta(2\theta)}.$$
 (2)

где $\Delta(2\theta)$ — ширина пика по уровню 1/2 в градусах, которая для дифракционных линий fcc-Co(200) и hcp-Co(101) при $P \approx 0.13$ и ≈ 0.18 Ра на рис. 1 составляет $\Delta(2\theta) \approx (1.7-2)^\circ$. С учетом этого из формулы (2) получаем оценку среднего размера гранул $D \approx 5-6$ nm, тогда как обработка СЭМ (см. рис. 3, *c*, *d*) изображений дает значения $D \approx 25-50$ nm.

Изменение микроструктурного строения пленок Со со столбчатого на "переходный" проявляется в снижении шероховатости поверхности σ с 3.2 до 0.84 nm при уменьшении давления аргона от 1 до 0.13 Ра. При этом средний размер зерна D с понижением давления, наоборот, увеличивается с $D \approx 10-20$ до $\approx 35-60$ nm, что можно видеть из сравнения электронных изображений на рис. 3.

1.2. Влияние отжига на микрокристаллическую структуру пленок

На рис. 1 штриховыми линиями приведены дифрактограммы пленок кобальта толщиной $d \approx 300$ nm, осажденных при различных давлениях рабочего газа P



Рис. 3. СЭМ изображения поперечного сечения (a, b) и поверхности (c, d) пленок Со, выращенных при различном давлении аргона *P*, Pa: $1 - \approx 1$; $2 - \approx 0.67 - 0.4$; $3 - \approx 0.18$; $4 - \approx 0.13$ до (a,c) и после отжига при $T_a \approx 650$ K (b,d). На вставке к рис. 3, *a* 4 показано СЭМ изображение поперечного сечения пленки Со, осажденной при $T_s \approx 77$ K, $P \approx 0.13$ Pa.

после отжига в вакууме при $T_a \approx 650 \,\mathrm{K}$ в течении 30 min. Можно видеть, что отжиг пленок, полученных при $P \approx 1-0.26 \,\mathrm{Pa}$, значительно улучшает текстуру Co(002)/fcc-Co(111), о чем свидетельствует увеличение в 2.5–4 раза интенсивности дифракционной линии, а также приводит к увеличению однородности пленки за счет увеличения среднего размера зерна до $D \approx 50-100 \,\mathrm{nm}$.

Наиболее заметно отжиг влияет на текстуру и микроструктурное строение пленок, полученных при давлении $P \approx 0.18-0.13$ Ра (рис. 1). Можно видеть, что интенсивность дифракционного максимума вблизи линии hcp-Co(101) снижается, а фаза fcc-Co(200) становится доминирующей. При этом наблюдаются рефлексы от кристаллических фаз hcp-Co(002) и fcc-Co(111). Отметим, что отжиг приводит к заметному смещению дифракционных максимумов относительно положения эталонных образцов, который, например, для fcc-Co(200) фазы проявляется в уменьшении на 0.8% межплоскостного расстояния в направлении нормали к пленке. В результате отжига микроструктурное строение пленок по толщине становится более однородным — увеличивается средний размер зерна до $D \approx 100-200$ nm.

Обсудим механизм преобразования текстуры fcc-Co(200). hcp-Co(101)В Термический нагрев структуры Co/Si будет сопровождаться ростом упругих деформаций є в пленке Со из-за различия коэффициентов термического расширения Co $(\alpha_{\rm Co} \approx 14.4 \cdot 10^{-6} \, {\rm K}^{-1})$ [33]) подложки Si И $(\alpha_{\rm Si} \approx 3.5 \cdot 10^{-6} \, {\rm K}^{-1} \, [33])$:

$$\varepsilon \approx (\alpha_{\rm Co} - \alpha_{\rm Si}) \cdot (T_a - T_0) \approx 3.8 \cdot 10^{-3},$$
 (3)

где в качестве комнатной температуры T_0 взято значение $T_0 \approx 298$ К. При этом выигрыш в энергии упругих

деформаций ΔE_{el} между hcp-Co(101) и fcc-Co(200) составит

$$\Delta E_{el} = (E_{\text{fcc}(200)} - E_{\text{hcp}(101)}) \cdot \varepsilon^{2}$$

\$\approx (100-280) \cdot 14.4 \cdot 10^{3} \approx -2.6 MPa, (4)

где значения упругих модулей взято из [33]. Если энергия упругих деформаций при смене текстуры пленки hcp-Co(101) на fcc-Co(200) скомпенсирует прирост поверхностной энергии $\Delta \gamma$ пленки, то при температуре отжига $T_a \approx 650$ К такая смены текстуры будет возможна. К сожалению, нам не удалось найти в литературных источниках значение поверхностной энергии пленок Co с текстурой hcp-Co(101). Поэтому для оценки $\Delta \gamma$ мы воспользуемся значениями поверхностной энергии для пленок hcp-Co(002), которые являются наименьшими для кобальта и, следовательно, дадут наибольшее из возможных значений $\Delta \gamma$ [47]:

$$\Delta \gamma = 2 \frac{\gamma_{\rm fcc}^{(200)} - \gamma_{\rm hcp}^{(002)}}{d} \approx 1.46 \,\text{MPa},\tag{5}$$

где толщина пленки *d* взята равной $d \approx 300$ nm. Из сравнения значений $\Delta \gamma$ и ΔE_{el} следует, что при $T_a \approx 650$ К деформации пленки способны привести к формированию пленок с текстурой fcc-Co(200). Однако в рамках такого подхода по завершении отжига и возврата температуры пленки к $T_0 \approx 298$ К текстура пленки должна вернуться к hcp-Co(002), что не соответствует результатам на рис. 1. Отметим, что в нашем случае температура отжига $T_a \approx 650$ К меньше температуры мартенситного перехода для объемного кобальта $T_m \approx 710$ К [57].

Чтобы объяснить стабильность текстуры fcc-Co(200), необходимо учесть пластические деформации кристаллитов, вследствие чего в поведении кристаллической структуры при нагреве и остывании наблюдается гистерезис [58]. В нашем случае упруго-пластический характер деформаций проявляется в несовпадении дифракционных максимумов до и после отжига (рис. 1). Кроме того, это находит отражение в сдвиге дифракционных максимумов относительно эталонных образцов. Учтем далее, что поликристаллические наноматериалы характеризуются многообразием типов ГЗ, в пределах которой расположение атомов теряет периодичность, что ведет к росту энергии границ относительно соседних нанокристаллитов. Поэтому поликристаллическая структура оказывается термодинамически неравновесной, и размер кристаллитов может увеличиваться при отжиге за счет уменьшения общего объема ГЗ. При этом миграция межзеренных границ приводит к росту кристаллитов большего размера за счет поглощения малых зерен, что сопровождается возникновением упруго-пластических деформаций.

Отметим, что возникновение при отжиге упругопластических деформаций отражает изменение эффективного объема пленки при уменьшении числа дефектов упаковки и релаксации энергии ГЗ. Сжатие объема пленок, жестко связанных с подложкой, вызовет в них напряжения

$$\Delta \sigma = \frac{E_{\rm Co} \cdot \Delta v}{3(1-v)}.\tag{6}$$

где $\Delta v = \Delta V/V$ относительное изменение объема, $v \approx 0.32$ — коэффициент Пуссона [57].

Типичные значения концентрации избыточных вакансий C_v в распыленных пленках составляет $C_v \approx 10^{-4}$ [59,60]. Исчезновение избыточных вакансий приведет к относительному уменьшению объема пленки ΔV_v [42]:

$$\Delta V_v = C_v \, \frac{\Omega_v}{\Omega}.\tag{7}$$

где Ω_v — объем вакансии, Ω — атомарный объем. Если энергию образования вакансии принять равной [61,62] $\Delta E_v \approx 1.3 \,\text{eV}$, то исчезновение вакансий приведет к уменьшению плотности энергии пленки на величину Δe_v :

$$\Delta e_v = \frac{\Delta E_v C_v}{\Omega} \approx 3 \cdot 10^6 \, \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3} \approx 3 \, \mathrm{MPa}, \qquad (8)$$

где принято $\Omega_v = \Omega \approx 6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. По порядку величины вызванное исчезновением избыточных вакансий изменение энергии (8) существенно меньше упругих напряжений, вызванных разницей коэффициентов термического расширения при отжиге (3) ($\sigma_{hcp(101)} \approx 1 \text{ GPa}$, $\sigma_{fcc(200)} \approx 380 \text{ MPa}$) и, следовательно, не может рассматриваться как источник пластических деформаций пленки при отжиге.

Другим источником напряжений, способных привести к пластическим деформациям и вызвать рост зерен, может являться релаксация ГЗ. Если считать, что кристаллиты имеют вид прямоугольных колонн с длиной стороны порядка среднего размера зерна $D \approx 20$ nm, то отношение площади ГЗ к объему зерен составит

$$a_{gb} = \frac{2}{D} \approx 10^8 \,\mathrm{m}^{-1}.$$
 (9)

Следуя [42], будем считать, что избыточный объем границы на единицу площади $v_{gb,exc}$ составляет

$$v_{gb,\text{exc}} = a_{gb} \cdot \Delta V_{\text{exc}} \approx 0.0125. \tag{10}$$

где $\Delta V_{\rm exc}$ — избыточный объем ГЗ на единицу поверхности, по порядку величины совпадающий с атомным радиусом кобальта $\Delta V_{\rm exc} = 0.125 \cdot 10^{-9}$ m. Это значит, что изменение объема $v_{gb,\rm exc}$ составит $v_{gb,\rm exc} \approx 0.0125$. Если учесть, что размер зерна D в результате отжига увеличивается в 3–5 раз ($D^* \approx (3-5) \cdot D$ (рис. 3), то с учетом (9), (10) получим изменение избыточного объема ГЗ

$$v_{gb,\text{exc}} = a_{gb} \cdot \Delta V_{\text{exc}} \frac{D^* - D}{D^*} \approx (0.3 - 0.8) \cdot 0.0125, \quad (11)$$

что, согласно (6), приведет к возникновению упругих напряжений $\Delta \sigma \approx (400-500)$ MPa, что сопоставимо с величинами напряжений, вызывающих пластические деформации в пленках кобальта при нагреве выше 500 К [22].

Отметим, что в пленках со смешанной текстурой hcp и fcc нанокристаллиты при отжиге деформируются по-разному, поскольку имеют различные коэффициенты термического расширения $\alpha_{Co}^{fcc} \approx 14.4 \cdot 10^{-6} \, \mathrm{K}^{-1}$, $\alpha_{Co}^{hcp} \approx 13.9 \cdot 10^{-6} \, \mathrm{K}^{-1}$ [33]. Это различие может приводить к рождению новых дефектов упаковки на ГЗ и влиять на рост кристаллитов.

Рассмотренные выше механизмы деформаций, связанные с разностью коэффициентов термического расширения пленки и подложки, а также исчезновения избыточных вакансий и ГЗ, в условиях жесткой связи с подложкой создают в плоскости пленки деформации разнонаправленного характера. Отжиг приводит к деформациям сжатия, тогда как уменьшение объема — к деформациям растяжения пленки. Дифрактограммы отожженных пленок, выращенных при $P \approx 0.13 - 0.18$ Ра, показывают наличие в плоскости пленки деформаций растяжения для кристаллитов fcc-Co(200). Однако связывать сдвиг положения дифракционной линии hcp-Co(200) на 0.8% относительно эталонного значения только с изменением объема пленки, видимо, не следует. Действительно, отжиг также приводит к падению интенсивности дифракционного максимума hcp-Co(101) и появлению дифракционной линии hcp-Co(002)/fcc-Co(111), что особенно ярко проявляется при $P \approx 0.13$ Ра. Поскольку фазы hcp-Co(002)/fcc-Co(111) характеризуются наиболее плотной упаковкой атомов в плоскости пленки, их формирование также может усиливать сдвиг рефлекса от фазы fcc-Co(002).

Заключение

В настоящей работе исследовано влияние давления рабочего газа P и отжига в вакууме при $T_a \approx 650 \,\mathrm{K}$ на текстуру и микроструктурное строение пленок кобальта толщиной $d \approx 300$ nm, полученных магнетронным распылением на постоянном токе на подложках окисленного кремния. Показано, что при высоком давлении аргона $(0.26 \le P \le 1 \text{ Pa})$, когда из-за многократных столкновений с ионами аргона в пространстве между мишенью и подложкой МС адатомов Со оказывается низкой, формируются текстурированные пленки с кристаллической структурой hcp-Co(002)/fcc-Co(111) и столбчатой микроструктурой по толщине. Отжиг таких пленок приводит к увеличению размера зерен и улучшает текстуру hcp-Co(002)/fcc-Co(111). При давлении рабочего газа $0.13 \le P < 0.18$ Ра режим пролета атомов кобальта в пространстве между мишенью и подложкой становится близким к бесстолкновительному, и энергия адатомов Со на поверхности подложки увеличивается. В результате увеличивается как МС адатомов, так и разогрев подложки за счет термализации адатомов. Пленки, полученные при $0.13 \le P \le 0.18$ Ра, имеют смешанную кристаллическую фазу: помимо фаз hcp-Co(002)/fcc-Co(111) и hcp-Co(101) присутствует кристаллическая фаза fcc-Co(200). Пленки, осаждаемые при $P \approx 0.13$ Ра, характеризуются текстурой fcc-Co(200) и неоднородным микроструктурным строением по толщине — на границе с подложкой в слое толщиной $d_c \approx 100-130$ nm пленки имеют квазиоднородную микроструктуру, которая на толщинах $d > d_c$ переходит в "гранулированную". Отжиг таких пленок приводит к более однородному микроструктур-ному строению по толщине пленки, улучшает текстур fcc-Co(200) и приводит к появлению кристаллической фазы fcc-Co(111)/hcp-Co(002).

Полученные результаты могут представлять интерес с точки зрения формирования ориентирующего подслоя fcc-Co(200) при создании многослойных структур с перпендикулярной магнитной анизотропией на основе пленок кобальта и благородных металлов [11,12], а также при создании магнето-плазмонных устройств терагерцового диапазона [63].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 16-37-60052.

Список литературы

- Sbiaa R., Meng H., Piramanayagam S.N. // Phys. Stat. Solid. 2011. Vol. 5. N 12. P. 413–419. DOI: 10.1002/pssr.201105420
- [2] Gottwald M., Lee K., Kan J.J., Ocker B., Wrona J., Tibus S., Langer J., Kang S.H., Fullerton E.E. // Appl. Phys. Lett. 2013.
 Vol. 102. P. 052405-1-4. http://dx.DOI.org/10.1063/1.4791577
- [3] Pfau B., Gunter C.M., Guenhrs E., Hauet T., Yang H., Vinh L., Xu X., Yaney D., Rick R., Eisebitt S., Hellwig O. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 99. P. 062502-1–3. DOI: 10.1063/1.3623488
- [4] Moodera J.S., Kinder L.R., Wong T.M., Mesevey R. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 3273–3276.
- DOI: https://DOI.org/10.1103/Phys. Rev. Lett. 74.3273
- [5] Tsutsumi K., Haan P., Eisenberg M., Monsma D., Lodder J.C. // JMMM. 1996. Vol. 156. P. 327–328.
- [6] Barthelemy A., Mattana R. // Mater. Spintronic. Lect. Notes Phys. 2006. Vol. 697. P. 429–462.
- [7] Madani S.S., Zare K., Ghoranneviss M., Elahi A.S. // J. Alloys Compounds. 2015. Vol. 648. P. 1104–1108. http://dx.DOI.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.063
- [8] Mehedi H.-A., Baudrillart B., Alloyeau D., Mouhoub O., Ricolleau C., Pham V.D., Chacon C., Gicquel A., Lagoute J., Farhat S. // J. Appl. Phys. 2016. Vol. 120. P. 065304-1-11. http://dx.DOI.org/10.1063/1.4960692
- [9] Andreev A.S., d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Lapina O.B., Gerashenko A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 17.
 P. 14598–14604. DOI: 10.1039/C4CP05327C
- [10] Ultrathin Magnetic Structure II. / Ed. B. Heinrich, J.A.C. Bland. Berlin: Springer, 1994. Ch. 1. 350 p.
- [11] Prinz G.A. // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54. P. 1051-1054.
- Harp G.R., Farrow R.F.C., Weller D., Rabedeau T.A., Marks R.F. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 17538–17544.
 DOI: https://DOI.org/10.1103/Phys. Rev. B. 48.17538
- [13] Methfessel T., Elmers H.J. // Surf. Sci. 2009. Vol. 603.
 P. 462–468. DOI: 10.1016/j.susc.2008.11.038

- [14] Hao X., Wang Q., Li D., Zhang R., Wang B. // RSC Advances. 2014. Vol. 4. P. 43004–43011.
 DOI: 10.1039/c4ra04050c
- [15] Liu J.-X., Su H.-Y., Sun D.-P., Zhang B.-Y., Li W.-X. // J. Amer. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 16284-1-16.
- [16] Мягков В.Г., Быкова В.Г., Бондаренко Г.Н., Мягков Ф.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 8. С. 122–125.
- [17] Yuasa S., Fukushima A., Kubota H., Suzuki Y., Ando K. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 042505-1-3.
 DOI: 10.1063/1.2236268
- [18] Kim S., Lee S., Kim J., Hong J. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109.
 P. 07B766-1-3. DOI: 10.1063/1.3565204
- [19] Kurt H., Venkatesan M., Coey J.M.D. // J. Appl. Phys. 2010.
 Vol. 108. P. 073916-1-4. DOI: 10.1063/1.3481452
- [20] Lau J.W., McMichael R.D., Chung S.H., Rantschler J.O., Parekh V., Litvinov D. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92.
 P. 012506-1-3. DOI: 10.1063/1.2822439
- [21] Kumar D., Gupta A. // JMMM. 2007. Vol. 308. P. 318–324. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.06.008
- [22] Cabral C., Barmak K., Gupta J., Clevenger L.A., Arcot B., Smith D.A., Harper J.M.E. // J. Vac. Sci. Techn. A. 1993.
 Vol. 11. P. 1435–1440. DOI: 10.1116/1.578569
- [23] Jergel M., Cheshko I., Halahovets Y., Siffalovic P., Matko I., Senderak R., Protsenko S., Majkova E., Ludy S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 42. P. 135406 -1-8.
 DOI: 10.1088/0022-3727/42/13/135406
- [24] Morawe Ch., Stierle A., Metoki N., Briihl K., Zabel H. // JMMM. 1991. Vol. 102. P. 223–232.
- [25] Shi H., Lederman D. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87.
 P. 6095–6097. DOI: 10.1063/1.372620
- [26] Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. // РЭ. 2009. Т. 54. С. 347–351.
- [27] *Armyanov S.* // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45. P. 3323–3335.
- [28] Budendorff J.L., Meny C., Beaurepaire E., Panissod P., Bucher J.P. // Eur. Phys. J. B. 2000. Vol. 17. P. 635–643. https://DOI.org/10.1007/s100510070102
- [29] Chioncel M.F., Hyacock P.W. // Chem. Vap. Deposition. 2005.
 Vol. 11. P. 235–243. DOI: 10.1002/cvde.200406341
- [30] Kitakami O., Okamoto S., Shimada Y. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. P. 6880–6883.
- [31] Ohtake M., Yabuhara O., Higuchi J., Futamoto M. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 07C105-1-3. DOI: 10.1063/1.3537817
- [32] Kharmouche A., Cherif S.-M., Bourzami A., Layadi A., Schmerber G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. Vol. 37. P. 2583–2587. DOI: 10.1088/0022-3727/37/18/014
- [33] Lee S.B., Kim D.-I., Kim Y., Yoo S.J., Byun J.Y., Han H.N., Lee D.Y. // Metallurgical and Materials Transactions. 2015. Vol. 46A. P. 1888–1899. DOI: 10.1007/s11661-015-2778-7
- [34] *Кузьмичев А.И.* Магнетронные распылительные системы. Киев: Аверс, 2008. 244 с.
- [35] Sakuma H., Tai H., Ishii K. // Trans. Electrical and Electron. Engineer. 2008. Vol. 3. P. 375–378. DOI: 10.1002/tee.20285
- [36] Hesemann H.Th., Mullner P., Kraft O., Nowak D., Baker S.P., Finkelstein K., Arzt E. // Scripta Mater. 2003. Vol. 48.
 P. 1129–1133. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00603-6
- [37] Gil W., Görlitz D., Horisberger M., Kötzler J. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 134401-1-10. DOI: 10.1103/Phys. Rev. B. 72.134401
- [38] Gupta R., Khandelwal A., Avasthi D.K., Nair K.G.M., Gupta A. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 033902-1-6. DOI: 10.1063/1.3294609

- [39] Itoh K., Ichikawa F., Ishida Y., Okamoto K., Uchiyama T., Iguchi I. // JMMM. 2002. Vol. 248. P. 112–120.
- [40] Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 6. С. 126–131. [Dzhumaliev A.S., Nikulin Yu.V., Filimonov Yu.A. // Techn. Phys. 2016. Vol. 61. N 6. P. 924– 928. DOI: 10.1134/S1063784216060141].
- [41] Hoffman R.W. // Thin Sol. Film. 1976. Vol. 34. P. 185-190.
- [42] Doerner M.F., Nix W.D. // Critical Rev. Sol.Stat. Mater. Sci. 1988. Vol. 14. P. 225–268. http://dx.DOI.org/10.1080/10408438808243734
- [43] Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. // ФТТ.
 2016. Т. 58. Вып. 6. С. 1206–1215. [Dzhumaliev A.S., Nikulin Yu.V., Filimonov Yu.A. // Phys. Sol. Stat. 2016. Vol. 58. N 6. P. 1247–1256. DOI: 10.1134/S1063783416060135].
- [44] Alden M., Skriver H.L., Mirbt S., Johansson B. // Surf. Sci. 1994. Vol. 315. P. 157–172.
- [45] Alden M., Mirbt S., Skriver H.L., Rosengaard N.M., Johansson B. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 10. P. 6303–6312.
- [46] Yu R., Song H., Zhang X.-F., Yang P. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. N 15. P. 6940–6943. DOI: 10.1021/jp050973r
- [47] Freund L.B., Suresh S. Thin Film materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [48] Randall M. German. Sintering: From empirical observation to scientific principles. Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014.
- [49] Walton D. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 2182–2188.
 DOI: 10.1063/1.1732985
- [50] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
- [51] Ma Q.-M., Xie Z., Wang J., Liu Y., Li Y.-C. // Phys. Lett. A. 2006. Vol. 358. P.289–296. DOI: 10.1016/j.physleta.2006.05.033
- [52] Thompson C.V. // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. Vol. 30.
 P. 159–190. https://DOI.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.159;
 Thompson C.V., Carel R. // Mater. Sci. Eng. B. 1995. Vol. 32.
 P. 211–219. https://DOI.org/10.1016/0921-5107(95)03011-5
- [53] Pierce D.T., Jimenez J.A., Bentley J., Raabe D., Oskay C., Wittig J.E. // Acta Mater. 2014. Vol. 68. P. 238–253. http://dx.DOI.org/10.1016/j.actamat.2014.01.001
- [54] Karunaisiri R.P.U., Bruinsma R., Rudnick J. // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62. N 7. P. 788–791.
- [55] Thornton J.A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. Vol. 7. P. 239–260.
- [56] Langford J.I., Wilson A.J.C. // J. Appl. Cryst. 1978. Vol. 11.
 P. 102–113. DOI: 10.1107/S0021889878012844
- [57] Betteridge W. // Progr. Mater. Sci. 1979. Vol. 24. P. 51-142.
- [58] Bidaux J.-E., Schaller R., Benoit W. // J. Phys. Colloques. 1987. Vol. 48. C8–477–482. DOI: https://DOI.org/10.1051/jphyscol:1987874
- [59] Lloyd J.R., Nakahara S. // Thin Sol. Film. 1977. Vol. 45. P. 411–420. https://DOI.org/10.1016/0040-6090(77)90282-6
- [60] Трусов Л.И., Новиков В.И., Репин И.А., Казилин Е.Е., Ганелин В.Я. // Металлофизика. 1988. Т. 10. С. 104–107.
- [61] Matter H., Winter J., Triftshäuser W. // Appl. Phys. 1979. Vol. 20. P. 135–140.
- [62] La Brosse M.R., Chen L., Johnson J.K. // Modelling and Simulation Mater. Sci. Engineer. 2010. Vol. 18. P. 015008-1-10. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015008
- [63] Gupta B., Pandey S., Nahata A., Sensale-Rodriguez B., Guruswamy S., Nahata A. // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. N 12019. P. 1–6. DOI: 10.1038/s41598-017-12369-5