

05,13

Управление магнитной анизотропией и оптическими характеристиками наноструктурированных пленок кобальта методом наклонного напыления

© О.С. Трушин¹, И.С. Фаттахов¹, А.А. Попов¹, Л.А. Мазалецкий^{1,2}, А.А. Ломов³, Д.М. Захаров³, Р.А. Гайдукасов³, А.В. Мяконьких³, Л.А. Шендрикова⁴

¹ Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия

² Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

³ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: otrushin@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Методом электронно-лучевого испарения получены тонкие пленки Co на наклонных подложках Si(001). Установлено, что при углах падения испаряемого материала на подложку более 80° (скользящее напыление) на поверхности подложки формируются массивы отдельно стоящих нанокolonн Co с сечением ~ 25 nm и аспектным отношением (длина/поперечный размер) не менее 15. При этом ось легкого намагничивания пленки ориентируется вдоль оси нанокolonн, что приводит к появлению компоненты вектора намагничивания, нормальной к поверхности пленки. При включении вращения подложки формируется массив наноспиралей. При быстром вращении подложки (30 rpm) ось легкого намагничивания приближается к нормали к поверхности пленки. При низкой скорости вращения подложки (0.6 rpm) формируется массив наноспиралей, придающий пленке выраженные хиральные свойства.

Ключевые слова: наноструктурирование, тонкие пленки, напыление под углом, хиральные структуры.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55656.16H

1. Введение

Перспективным методом формирования пленок с особыми свойствами является их наноструктурирование в процессе роста. Формирование однородных и хорошо упорядоченных массивов наноструктур на поверхности позволяет существенно изменять электрофизические, магнитные и оптические свойства пленок [1]. Одним из известных технологических приемов, позволяющих обеспечить рост наноструктур, является напыление под углом. Данный метод получения пленок привлек к себе в последние годы значительный интерес, и ему посвящено множество работ. Известно, что этим методом можно получать наноструктуры разной формы и размера, от наклонных нанопроволок и наноспиралей до вертикальных нанокolonн [2]. Установлено, что причиной наноструктурирования пленок в условиях наклонного напыления является эффект затенения, состоящий в том, что кристаллиты, получившие случайное преимущество в росте на начальных этапах, подавляют в дальнейшем рост соседей, перехватывая поток падающих на поверхность атомов и, тем самым, формируя поры.

Одной из важных функциональных характеристик магнитных пленок является их магнитная анизотропия.

Магнитные пленки, у которых ось магнитной анизотропии направлена под углом к поверхности, представляют значительный интерес для совершенствования технологии записи информации на жесткий диск [3]. В работе [4] была продемонстрирована возможность изменения магнитной анизотропии тонких пленок кобальта, получаемых при наклонном напылении. Целью настоящей работы было нахождение оптимальных условий наноструктурирования пленок Co на кремниевой подложке в условиях наклонного напыления и формирование массивов нанокolonн с высоким аспектным отношением. Кроме того, в рамках настоящей работы изучались условия получения массивов наноспиралей при включении вращения подложки в процессе роста. Создание таких наноструктур является перспективным для получения хиральных пленок, проявляющих оптическую активность при отражении света.

2. Методика эксперимента

Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое ис-

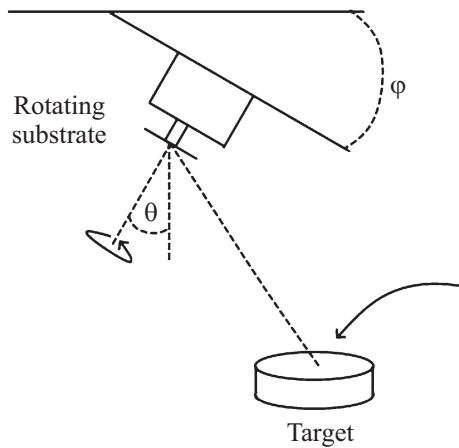


Рис. 1. Схема эксперимента для напыления под углом.

парение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. Упрощенная схема эксперимента представлена на рис. 1. В настоящей работе эксперименты по напылению пленок кобальта на наклонную подложку проводили на установке электронно-лучевого испарения Орастория-9. Условия напыления были следующие: базовый вакуум $4 \cdot 10^{-6}$ Тор; ускоряющее напряжение 8 кВ; ток 0.5 А. Пленки кобальта напылялись на подложку прямоугольной формы размером 20×15 мм, изготовленную из стандартной пластины Si(001) со слоем термического окисла толщиной 300 нм. Подложка крепилась на держатель под наклоном к потоку напыляемого материала.

Кроме того, держатель обеспечивал возможность вращения подложки с варьируемыми скоростями. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Скорость роста пленок варьировалась в зависимости от угла наклона подложки от 0.9 до 1.5 нм/с. Время напыления было одинаковым для всех образцов и составляло 5 мин.

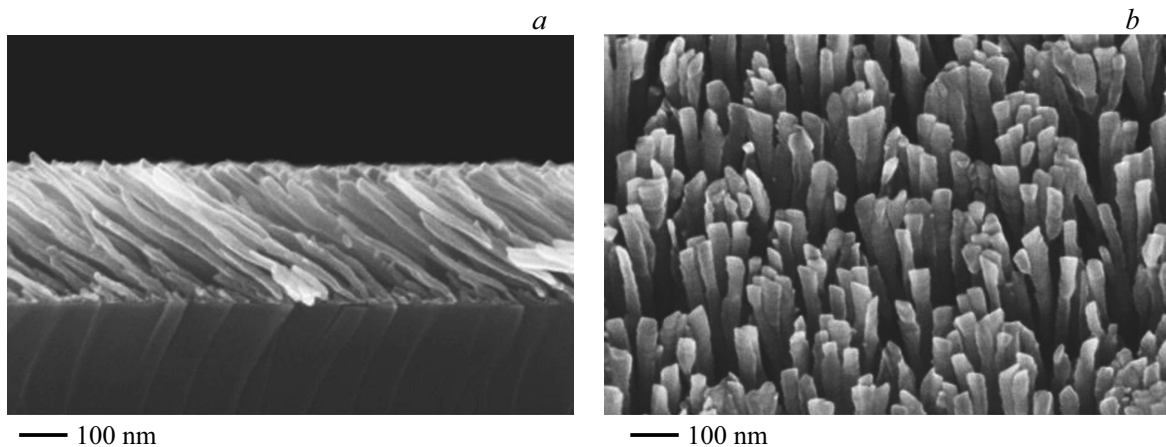


Рис. 2. SEM-изображения пленки Co, полученной напылением под углом $\theta = 85^\circ$ без вращения: а) поперечный срез, б) вид сверху на поверхность.

Полученные таким образом пленки далее подвергались различным видам анализа. Морфология и структура получаемых пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (SUPRA-40). Рентгеноструктурный анализ выращенных пленок был выполнен на дифрактометре SmartLab (Rigaku, Япония) с вращающимся медным анодом (мощностью 9 кВт) и монохроматором Гёбеля. Перед детектором устанавливалась щель Соллера с угловым разрешением 0.114° . Магнитные характеристики пленок измерялись на магнитометре с вибрирующим образцом фирмы LakeShore, модель 7407 (США). Измерения проводились при комнатной температуре в полях до 1.6 Т. Петли гистерезиса измерялись при различных ориентациях магнитного поля относительно плоскости образцов. Оптические характеристики измерялись на спектральном эллипсометре M-2000X (J.A. Woollam Co, USA) при угле падения 65° , в диапазоне длин волн 248–1000 нм.

3. Морфология и текстура получаемых пленок

В результате проведенных ранее исследований было установлено, что оптимальные условия для наноструктурирования пленок кобальта реализуются при углах наклона подложки $\theta > 80^\circ$ [5,6]. Оптимальными, в данном контексте, являются условия напыления, обеспечивающие наиболее четко выраженное наноструктурирование, когда пленка состоит из отдельных нановолокон, разделенных порами.

На рис. 2 представлены SEM-изображения скола пленочной структуры и вид сверху на ее поверхность полученные методом электронной микроскопии. Данный образец пленки получен без включения вращения подложки.

Как видно из приведенных рисунков, в этих условиях формируется массив наноколонн с углом наклона $\sim 60^\circ$.

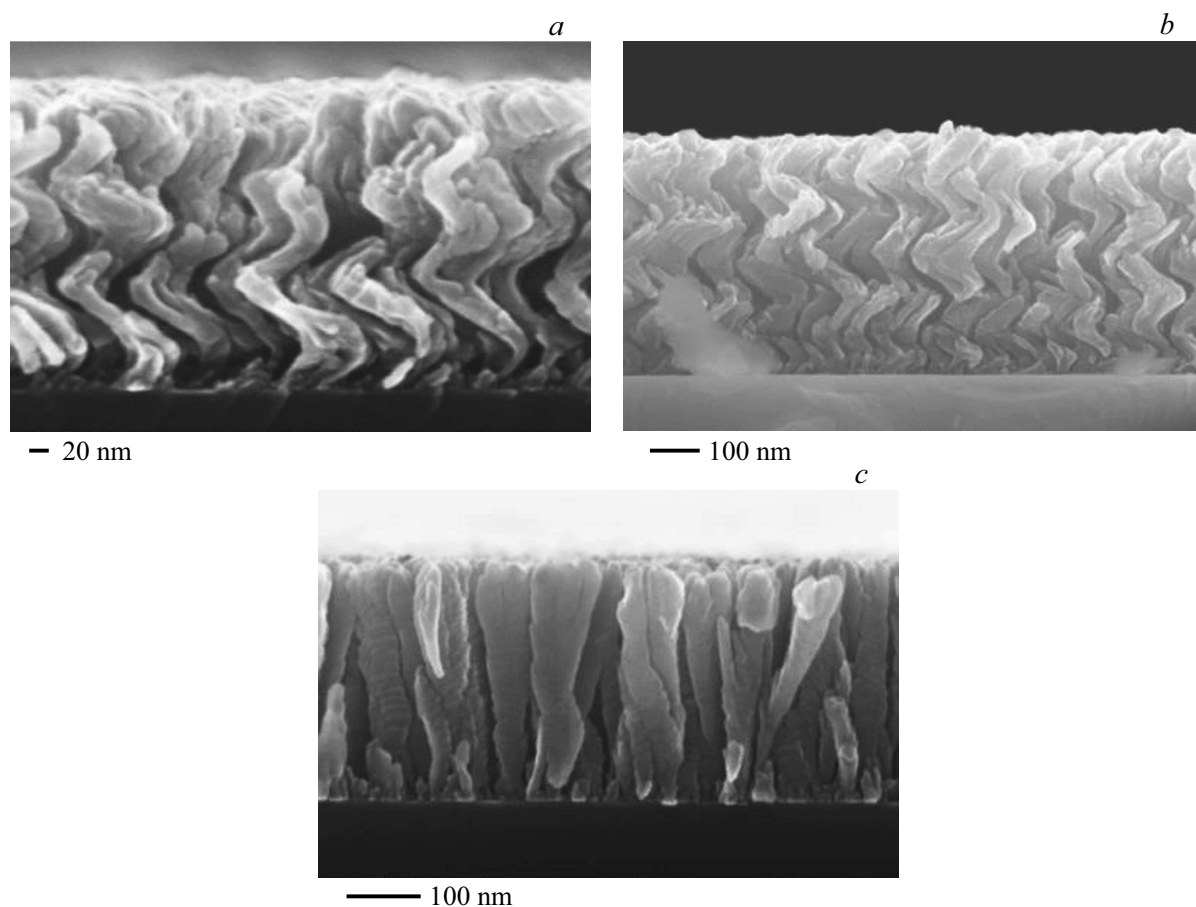


Рис. 3. SEM-изображения поперечных срезов пленок Co, полученных напылением под углом $\theta = 85^\circ$ с разными скоростями вращения подложки: а) 0.6 г/м, б) 1.6 г/м, в) 30 г/м.

Каждая наноклонна имеет поперечные размеры менее 30 nm и длину около 400 nm.

Картина роста сильно изменится, если оставить тот же угол наклона подложки, но начать менять ее ориентацию по отношению к падающему на нее потоку вещества. Для этого было включено вращение подложки. Картины роста пленок при различных скоростях вращения подложки и угле наклона $\theta = 85^\circ$ можно проследить на SEM-изображениях, представленных на рис. 3.

Как видно из анализа этих рисунков, при включении вращения подложки в процессе роста пленки формируется массив наноспиралей (геликонов). При изменении скорости вращения изменяется шаг спирали и ее радиус. При скорости 0.6 г/м шаг спирали составляет около 250 nm и радиус около 150 nm, при скорости 1.6 г/м шаг спирали составляет около 150 nm и радиус около 100 nm, при скорости 30 г/м шаг спирали практически неразличим. Как видно из рис. 3, в, при высоких скоростях вращения формируются практически вертикальные наноклонны с уширением кверху.

Таким образом, данные эксперименты показывают возможность эффективно управлять текстурой роста путем изменения условий напыления.

4. Структурные особенности пленок

Полученные пленки были исследованы методом рентгеноструктурного анализа (XRD). На рис. 4 представлены дифрактограммы, полученные в симметричной геометрии ($2\theta/\omega$ -сканирование, кривая 1) и при скользящем угле падения рентгеновского луча на поверхность образца 0.5° (2θ -сканирование, кривая 2).

Угловое положение дифракционных максимумов на обеих дифрактограммах от пленки кобальта с наноспиралью (внешний вид этого образца показан на рис. 3, в) соответствует гексагональной фазе кобальта с параметрами кристаллической решетки, $a = b = 0.2505$ nm, $c = 0.407$ nm (номер карточки PDXL 01-077-7453). В то же время соотношение интенсивностей наблюдаемых трех характерных максимумов 100, 002 и 101 заметно отличается от соотношения интенсивностей для модели рассеяния от сильно разупорядоченных кристаллитов или „порошка“. Самый интенсивный максимум 002 на дифрактограмме 1 (рис. 4) от пленки с наноспиралью приблизительно в 10 раз превышает интенсивность отражений 100 и 101, в отличие от базы данных ICDS, где интенсивность отражения 101 составляет 100% против отражений 100 (26.5%) и 002 (27.8%). Этот

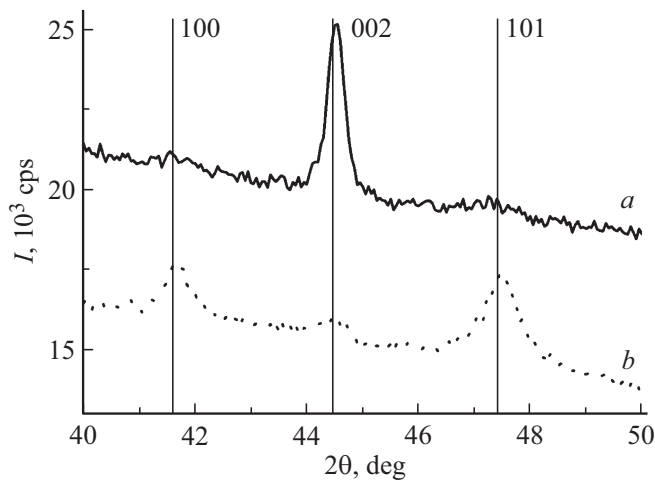


Рис. 4. XRD-дифрактограммы кобальтовой плёнки с наноспиральми на подложке Si(001), выращенной при 30 грм: в симметричной геометрии (а) и при фиксированном угле скольжения $\varphi = 0.5^\circ$ (b).

результат свидетельствует о присутствии в пленке с наноспиральми ярко выраженной текстуры в направлении [001]. Для подтверждения этого вывода рассмотрим дифрактограмму 2, полученную при скользящем падении рентгеновского луча на образец. На ней видно, что интенсивность максимума 002 уменьшилась до 20% против максимума 101.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования показали наличие в пленках гексагональной фазы кобальта с выраженной текстурой в направлении [001].

5. Магнитная анизотропия

Как было показано выше, наноструктурирование пленок кобальта при отсутствии вращения приводит к

формированию массивов наклонных нановолокон с высоким аспектным отношением. Известно, что наноразмерные магнитные волокна характеризуются осью легкого намагничивания, направленной вдоль образующей. Это обусловлено эффектом анизотропии формы. Можно ожидать, что для пленок, состоящих из массивов таких нановолокон ось легкого намагничивания также будет ориентироваться вдоль волокон.

Проведенные нами измерения магнитных характеристик этих пленок подтвердили обнаруженную ранее [4] тенденцию изменения ориентации оси легкого намагничивания с ростом угла наклона подложки. При больших углах наклона она ориентируется вдоль оси нановолокон, обеспечивая тем самым наклон вектора намагничивания к поверхности пленки.

Для носителей магнитной записи оптимальным является перпендикулярная ориентация оси легкого намагничивания. Для этого необходимо ориентировать нановолокна перпендикулярно подложке. Как было показано выше, одним из способов достижения такого результата является увеличение скорости вращения подложки в процессе роста. В этих условиях формируются наноспиральи с очень малым шагом (рис. 3, c).

С учетом этого были проведены сравнительные измерения кривых перемагничивания пленок, состоящих из вертикальных наноспиральей и наклонных нановолокон. Измерения проводились на магнитометре с вибрирующим образцом (vibrating sample magnetometer — VSM). Для каждого образца проводилось несколько измерений кривых перемагничивания при различных ориентациях внешнего магнитного поля: перпендикулярно плоскости пленки и вдоль плоскости пленки при двух ориентациях образца. Типичные результаты представлены на рис. 5.

Как видно из приведенных зависимостей, вертикально стоящие наноспиральи (наноклонны) характеризуются ориентацией оси легкого намагничивания ближе к нормали. Об этом свидетельствует начало формирования ступеньки в области малых полей на петле гистерезиса

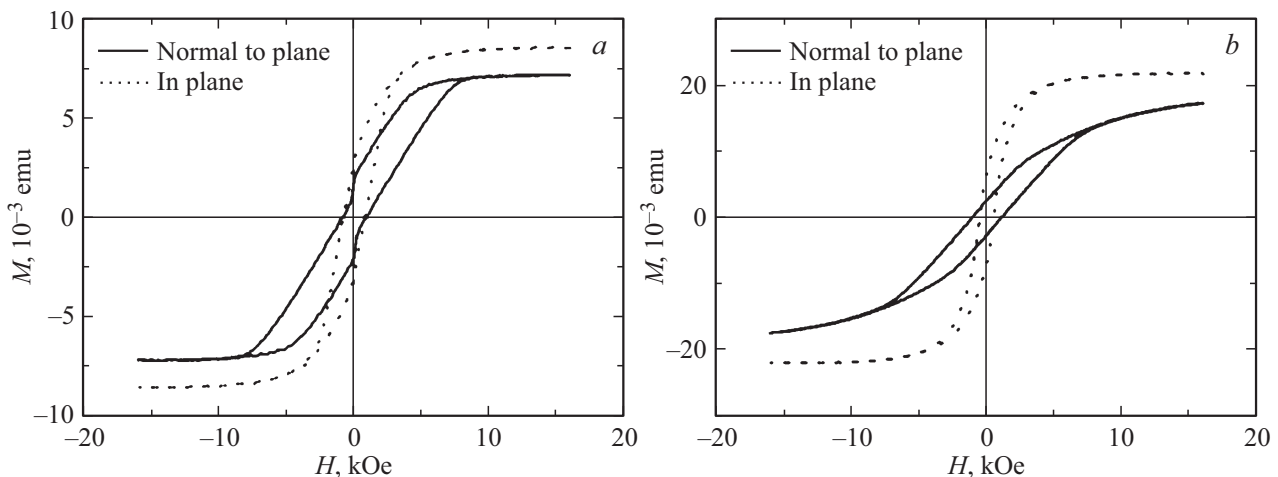


Рис. 5. Кривые перемагничивания для двух образцов наноструктурированных пленок: а) наноспиральи (скорость вращения 30 грм), б) наклонные нановолокна (без вращения).

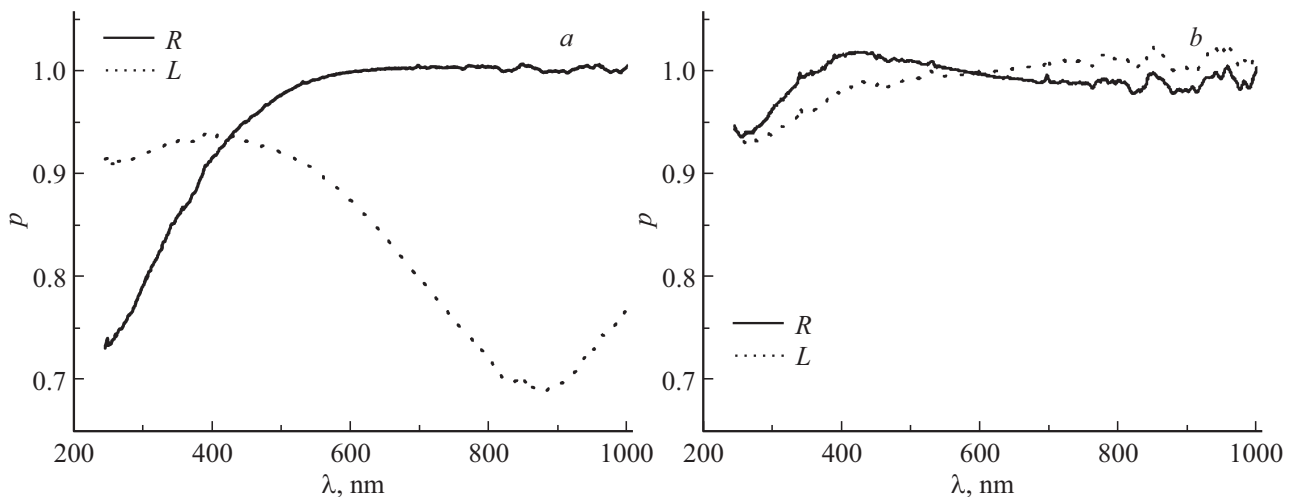


Рис. 6. Зависимость степени поляризации отраженной волны от длины волны для двух видов падающих циркулярно-поляризованных волн (правой- R и левой- L): a) скорость вращения образца в процессе роста 0.6 rpm, b) скорость вращения образца в процессе роста 1.6 rpm.

(сплошная кривая на рис. 5, a) и выход на насыщение. Однако, для улучшения функциональных характеристик (для достижения отчетливо выраженной перпендикулярной магнитной анизотропии) требуется дальнейшая работа по оптимизации технологии.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что, меняя технологические условия напыления, можно управлять направлением магнитной анизотропии пленки.

6. Оптические характеристики

Как мы видели ранее, при включении вращения подложки в процессе роста пленки происходит формирование массива наноспиралей. Все эти наноспирали закручены в одну и ту же сторону, что определяется направлением вращения образца. Такая морфология роста приводит к нарушению симметрии в плоскости пленки по отношению к зеркальным отражениям. Это свойство получило название хиральности. Исходя из общих соображений симметрии, можно ожидать, что хиральность поверхности может проявиться в оптических явлениях отражения, так как световая волна может обладать круговой поляризацией. В определенных условиях свет, обладающий, например, правой циркулярной поляризацией, будет по-разному взаимодействовать с наноспиралью, закрученными направо и налево. Поэтому, разумно предположить, что этот эффект проявит себя при отражении циркулярно-поляризованного света от хиральной поверхности. При этом можно ожидать, что геометрические размеры наноспиралей (величина шага и радиус) должны влиять на поляризационные свойства структуры. Для проверки этих предположений были проведены эллипсометрические исследования полученных образцов. Использован спектральный эллипсометр

M-2000X (J.A. Woollam Co, USA). Для каждого образца были проведены комплексные измерения векторов Стокса в диапазоне длин волн 248–1000 nm при угле падения (и отражения) равном 65° . В результате были рассчитаны элементы матрицы Мюллера [7]. По этим данным проводился анализ поляризационных свойств полученных структур. Изложенные выше предположения вполне подтверждаются полученными экспериментальными данными.

На рис. 6 представлены зависимости степени поляризации отраженного излучения для двух видов падающей циркулярно-поляризованной волны (правой и левой) от длины волны для двух разных образцов, полученных при разных скоростях вращения.

Как видно из анализа рис. 6, a , степень поляризации по-разному изменяется при изменении длины волны в случае правой и левой поляризации для образца, полученного при самой медленной скорости вращения (0.6 rpm). По-видимому, этот факт можно понять, сравнив длину волны и геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали и ее радиус). Для данного образца, как видно из рис. 3, a (SEM-изображение), шаг спирали составляет около 250 nm, что сравнимо с длиной волны используемого при измерениях излучения. Именно в области малых длин волн происходит существенная деполаризация (снижение степени поляризации на 30%) одного из видов циркулярной волны (R). С другой стороны, для другого вида поляризации (L) снижение степени поляризации имеет место в области более длинных волн (900 nm). Это может происходить за счет сдвига фазы при отражении или поглощения света металлическими наноструктурами. С другой стороны, для образца, полученного при большей скорости вращения (1.6 rpm), зависимости степени поляризации от длины волны для двух видов поляризации мало отличаются.

Для этого образца шаг спирали и ее радиус меньше, и эффект деполяризации менее выражен. Таким образом, варьируя скорость вращения образца в процессе роста, можно изменять поляризационные свойства получаемой пленки.

7. Выводы

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что при больших углах наклона подложки (более 70°) происходит наноструктурирование пленки кобальта. Оптимальные условия наноструктурирования (когда нанополоски отчетливо разделены) достигаются при угле наклона подложки 85° . При этом формируется наклонная волокнистая структура с размерами волокон до 30 nm. Проведенные нами измерения магнитных характеристик пленок подтвердили тенденцию изменения ориентации оси легкого намагничивания с ростом угла наклона подложки. При больших углах наклона она ориентируется вдоль оси нановолокон, обеспечивая тем самым наклон вектора намагничивания к поверхности пленки. При включении вращения подложки формируется массив наноспиралей. Варьируя скорость вращения подложки, можно получать наноспиралей с разными геометрическими размерами (шаг закручивания, радиус спирали). Необходимо отметить, что все наноспиралей закручены в одну и ту же сторону, что придает пленке свойства хиральности. Это, в частности, приводит к асимметрии оптических характеристик при отражении право- и левозакрулярно поляризованного света. Данная морфология может быть перспективной для применения в области наносенсорики и нанокатализа, а также для создания оптически активных поверхностей и в качестве среды высокоплотной магнитной записи информации.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственных программ № FFNN-2022-0018 и № FFNN-2022-0019 Министерства науки и высшего образования России на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием „Диагностика микро- и наноструктур“. Рентгенодифракционные эксперименты были выполнены в национальном исследовательском технологическом университете МИСИС на кафедре физического материаловедения на оборудовании центра рентгеноструктурных исследований и диагностики материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.И. Амиров, Р.В. Селюков, В.В. Наумов, Е.С. Горлачев. Микрорлектроника **50**, 1, 3 (2021).
- [2] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett. Glancing Angle Deposition of Thin Films. Wiley, London (2014) 299 p.
- [3] S.N. Piramanayagam. J. Appl. Phys. **102**, 011301 (2007).
- [4] E.I. Kondorsky, P.P. Denisov. IEEE Trans. Magn. **6**, 2, 167 (1970).
- [5] О.С. Трушин, А.А. Попов, А.Н. Пестова, Л.А. Мазалецкий, А.А. Акулов. ПЖТФ **47**, 12, 31 (2021).
- [6] О.С. Трушин, А.А. Попов, А.Н. Пестова, Л.А. Мазалецкий, А.А. Акулов, А.А. Ломов. Изв. РАН. Сер. физ. **86**, 5, 650 (2022).
- [7] H. Fujiwara. Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications. Wiley, Tokyo (2007).

Редактор Е.Ю. Флегонтова