

05;06

Ионно-лучевая инженерия многослойной наноструктуры Co/TiO_2

© А.И. Стогний, М.В. Пашкевич, Н.Н. Новицкий, А.В. Беспалов

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

E-mail: stognij@ifftp.bas.-net.by

Московский государственный институт радиотехники, электроники
и автоматики (технический университет), Москва, Россия

Поступило в Редакцию 18 ноября 2009 г.

Методом ионно-лучевого распыления получены и исследованы многослойные структуры Co/TiO_2 суммарной толщиной до 100 nm, с толщиной частичных слоев, варьируемой в нанометровом интервале. Показано, что в многослойных структурах $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$, $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$ и $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{12}$ среднеквадратичная шероховатость поверхности не превышает 0.9 nm, все слои являются сплошными, имеют резкие плоскопараллельные интерфейсы, а характеристики каждого слоя близки к характеристикам их объемных аналогов. Структура $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$ отличается наибольшей прозрачностью (более 7% в видимой области спектра). Указанные пленки обладают перспективными свойствами для применения в магнитооптике и спинтронике. Поверхности многослойных структур $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$ и $[\text{Co}(6 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{12}$ имеют среднеквадратичную шероховатость более 1 nm и отличаются наличием проколов с плотностью до $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Уменьшение толщины частичных слоев от 2 nm сопровождается перемешиванием слоев, а увеличение толщины уединенного слоя TiO_2 от 6 nm приводит к большим отличиям в спектре пропускания от спектра анатаза TiO_2 и уменьшению прозрачности.

Создание материалов с принципиально новыми характеристиками на основе наноразмерных пленочных структур, установление интервалов характерных размеров, в которых они совпадают или отличаются от своих объемных аналогов, является основной задачей нанотехнологии слоистых структур. Это относится к структуре типа Co/TiO_2 , содержащей слои ферромагнитного материала и широкозонного полупроводника, для которой было установлено наличие резонансного максимума эффекта Фарадея, зависящего от количества пар слоев [1], а в пленке

субмикронной толщины в виде слоев TiO_2 , разделенных слоями Co , сформированной на подложке GaAs , был обнаружен при комнатной температуре эффект гигантского инжекционного магнитосопротивления [2]. Эти эффекты представляют интерес с фундаментальной и практической точек зрения, что обуславливает необходимость проведения исследований по оптимизации толщины парциальных слоев и по определению соответствия свойств этих слоев своим объемным аналогам. В частности, последнее позволяет определить достоверность использования при анализе свойств указанных наноразмерных структур справочных данных для материалов в объемном состоянии. Настоящая статья является продолжением [3,4], где были проанализированы условия зарождения пленок Co . Было показано, что пленки Co толщиной более 1.2 nm являются сплошными и характеризуются намагниченностью насыщения M_S более $0.8M_{SAT}$ (где M_{SAT} — намагниченность насыщения массивного Co), а при толщине более 2 nm они обладают структурными, электрическими и магнитными свойствами, близкими к значениям в массивном состоянии. Ниже описаны условия формирования как отдельных слоев TiO_2 , так и многослойных структур Co/TiO_2 суммарной толщиной до 100 nm, в которых парциальные слои обладают минимальной толщиной, но по физическим свойствам близки к своим объемным аналогам. Далее именно в этом контексте подразумевается инженерия рассматриваемых структур.

Осаждение слоев Co , TiO_2 и их многослойных комбинаций осуществлялось методом ионно-лучевого распыления-осаждения на установке и в экспериментальных условиях, приведенных в [3,4]. Пучок ионов аргона имел энергию 1.5 keV и плотность тока 0.25 mA/cm². Многослойные структуры Co/TiO_2 получали в послойном режиме осаждения при поочередном распылении сменных мишеней Co (99.99%) и TiO_2 (99.98%). Осаждение пленок производилось на подложки кремния, арсенида галлия и кварца, которые непосредственно перед осаждением подвергались финишной планаризации поверхности до уровня среднеквадратичной шероховатости менее 0.15 nm на площади до $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ по ионно-лучевой методике, описанной в [5]. Скорость осаждения Co и TiO_2 составляла соответственно 0.33 и 0.09 nm/s. Для определения толщины парциальных слоев применялись стандартные методы атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии, адаптированные к условиям ионно-лучевого распыления [6]. В работе использовались атомно-силовой микроскоп (AFM) „Фемтоскан-001“,

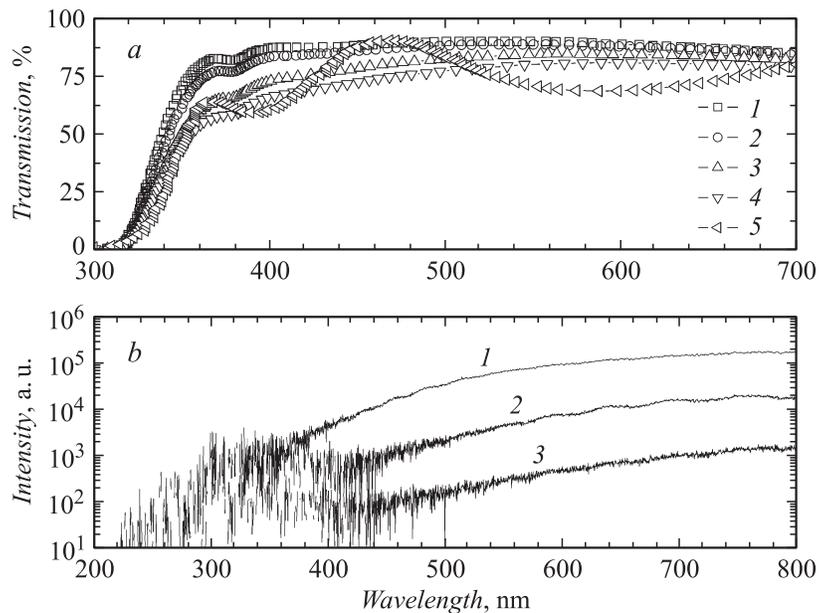


Рис. 1. Спектры пропускания пленок TiO₂ толщиной: 2 nm (кривая 1), 4 nm (кривая 2), 6 nm (кривая 3), 10 nm (кривая 4) и пленки анатаза толщиной 200 nm, полученной в [7] (кривая 5) (a); спектры пропускания многослойных пленочных структур [Co(2 nm)/TiO₂(4 nm)]₁₅ (кривая 1), [Co(2 nm)/TiO₂(2 nm)]₁₅ (кривая 2), [Co(4 nm)/TiO₂(4 nm)]₁₂ (кривая 3) (b).

просвечивающий электронный микроскоп FEI FIB200TEM. Послойный анализ состава многослойных структур Co/TiO₂ определялся методом Оже-электронной спектроскопии (AFS) на установке РН1660, для анализа оптических свойств применялся спектрометр НІТАСНІ-340, рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α-излучении с шагом по углу $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ и временем набора статистики 3 s в каждой точке. Электрические свойства проводились стандартными двух- и четырехзондовым методами.

Пленки, полученные распылением мишени TiO₂, характеризовались существенными изменениями оптических свойств в диапазоне толщин до 10 nm. На рис. 1, a представлены спектры пропускания слоев

толщиной 2, 4, 6 и 10 nm, осажденных на подложки кварца. Слои толщиной более 6 nm характеризовались отсутствием особенностей в виде максимумов на спектре для длин волн в области 380 nm и прозрачностью слоев в целом не более 80%, что несвойственно для известных спектров пропускания слоев TiO_2 [7]. Спектры пропускания слоев толщиной 2, 4 и 6 nm имели прозрачность более 90%. Они обладали выраженной особенностью в коротковолновой области спектра, имеющей вид локального максимума. Спектры пропускания слоев толщиной 2 и 4 nm были близки по спектру пропускания к пленкам анатаза TiO_2 , приведенного в [7]. Следовательно, в рассматриваемых условиях синтеза пленки TiO_2 толщиной до 6 nm по оптическим свойствам близки к анатазу. Это позволило далее ограничиться при инженерии многослойных структур Co/TiO_2 максимальными толщинами для Co и TiO_2 в 6 nm. На рис. 1, *b* приведены интегральные спектры пропускания характерных многослойных пленочных структур Co/TiO_2 . Многослойные структуры $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$, $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$ и $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{12}$ имели прозрачность более 7, 0.7 и 0.05% соответственно. Сравнение спектров пропускания на рис. 1, *a* и *b* показывает, что при приблизительно равной прозрачности парциальных слоев TiO_2 толщиной 2 и 4 nm многослойная структура $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$ характеризуется существенно меньшей прозрачностью, чем $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$, хотя структуры отличаются только суммарной толщиной парциальных слоев TiO_2 .

При толщине слоев Co и TiO_2 менее 2 nm области собственно слоев и интерфейсов разделить при анализе не удалось. Это может быть связано с процессами перемешивания распыленных атомов при осаждении, среди которых есть достаточно быстрые и с длиной тормозного пути до 1 nm [4]. Толщина парциальных слоев от 2 до 4 nm уже достаточна, чтобы характерные области концентрации слоев как Co , так и TiO_2 хорошо разделялись, а их интерфейсы были резкими и плоскопараллельными. Это подтверждает рис. 2, *a*, где показано характерное поперечное сечение многослойной структуры из слоев Co и TiO_2 толщиной 4 nm каждого. Наличие границ у парциальных слоев при их толщине в 2 nm и более показывают также данные Оже-спектроскопии. Известно, что глубина выхода Оже-электронов может достигать 2 nm [8], что существенно ограничивает возможности разделения слоев в этом методе. Учитывая эти факты и используя для послойного анализа пучок ионов аргона энергией 3 keV, тем не менее были получены хорошо

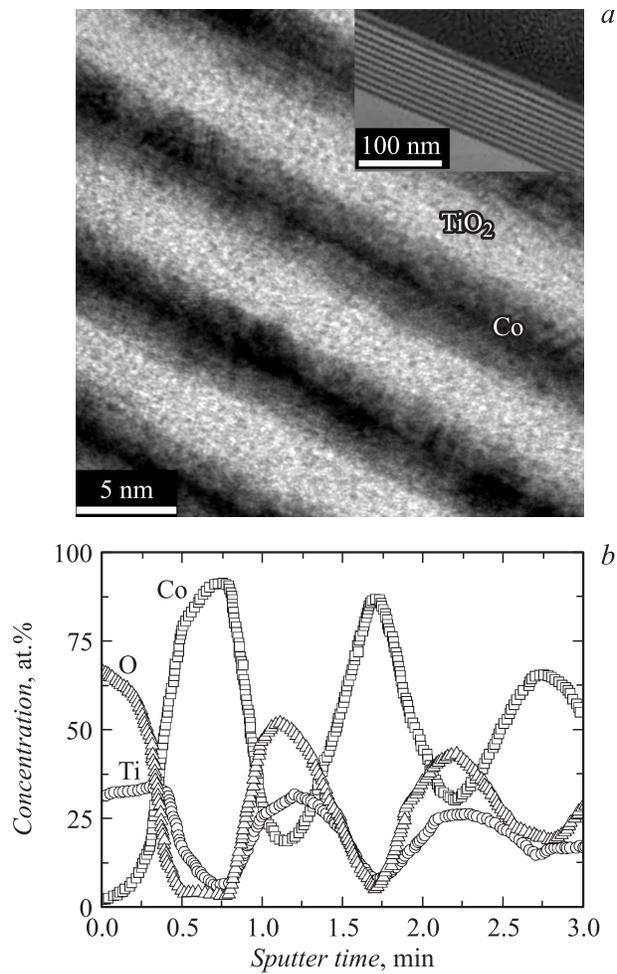


Рис. 2. Поперечное сечение многослойной пленочной структуры с парциальными слоями Co и TiO₂ толщиной 4 nm (a) и AES-профиль распределения элементов по глубине многослойной структуры со слоями Co 6 nm и TiO₂ 2 nm (b).

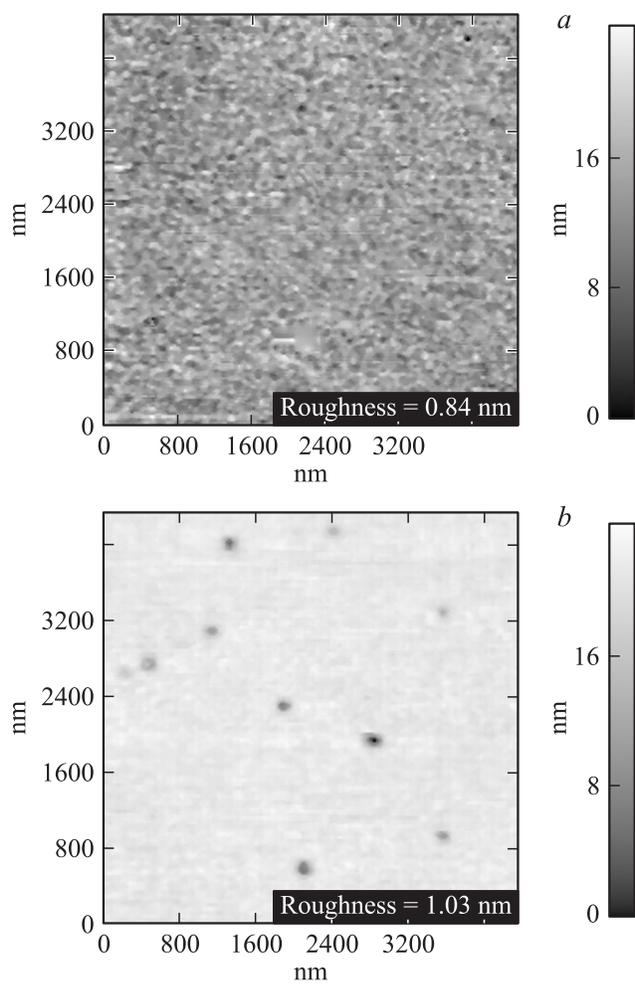


Рис. 3. AFM-изображения поверхности многослойных пленочных наноструктур $[\text{Co}(2\text{ nm})/\text{TiO}_2(2\text{ nm})]_{15}$ (a) и $[\text{Co}(4\text{ nm})/\text{TiO}_2(2\text{ nm})]_{15}$ (b).

разрешаемые по глубине AES-профили элементов рассматриваемых структур, причем с периодическим совпадением максимумов сигналов от Co с минимумами сигналов от Ti и O на глубину до десяти слоев. Характерный AES-профиль распределения элементов по глубине для $[\text{Co}(6 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{12}$, ограниченный первыми тремя парами слоев и поверхностным переходным слоем, приведен на рис. 2, *b*. Видно, что даже без корректировок исходных AES-профилей, учитывающих поправки на эффекты динамического перемешивания при послойном анализе и глубину выхода Оже-электронов, анализируется типичная слоистая структура, обладающая четкими интерфейсами и хорошо разделенными слоями. Обращает на себя внимание тот факт, что области максимальной и минимальной концентрации O и Ti совмещены друг с другом. Это в первом приближении позволяет считать, что химическое взаимодействие и формирование связей типа Co–O и Co–Ti–O в области интерфейсов отсутствует. Этот вывод не противоречит известному свойству геттерирования атомов O несвязанными атомами Ti в тонких слоях, например [9].

Рентгеновские исследования показали, что парциальные слои Co толщиной до 4 nm не формируют рефлексов, интенсивность которых существенно превышает уровень шума [4], но для многослойных структур Co/TiO₂ наблюдаются рефлексы (100) и (002) гексагональной структуры Co пространственной группы P6₃/mmc (194).

AFM-анализ поверхности установил, что только $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$, $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$ и $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{12}$ имели среднеквадратичную шероховатость менее 0.9 nm и сплошные поверхности (рис. 3, *a*). Поверхности $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$ и $[\text{Co}(6 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{12}$ имели среднеквадратичную шероховатость от 1 до 2 nm и содержали конечное число дефектов в виде проколов. На рис. 3, *b* показана поверхность $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$, с плотностью проколов около $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Электрические измерения показали для наиболее прозрачной структуры $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$ наибольшее значение удельного поверхностного сопротивления $\rho_s \sim 40 \Omega/\text{square}$. Многослойные структуры $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$ и $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$ характеризовались $\rho_s \sim 12$ и $5 \Omega/\text{square}$ соответственно, причиной чего могут быть проколы и утечки тока по ним. Потенциальный барьер между пленкой и

подложкой составлял около 0.4 eV только в случае наиболее совершенной по совокупности оптических и структурных свойств многослойной структуры $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$, сформированной на подложке Si (100) *n*-типа с удельным сопротивлением $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Высота барьера 0.4 eV сравнима с величиной потенциального барьера для структуры Co/GaAs, в которой наблюдалась эффективная спиновая инжекция в полупроводник при комнатной температуре [10].

Таким образом, особенности инженерии сплошных многослойных структур Co/TiO₂ с четкими плоскопараллельными интерфейсами обусловлены как особенностями метода ионно-лучевого распыления, так и способностью нестехиометрического TiO_{2-x} окисляться до TiO₂ в наноразмерном состоянии. Только в ограниченном интервале толщин отдельных пленок TiO₂ (до 6 нм включительно) наблюдаются оптические спектры, свойственные фазе анатаза. Многослойные структуры $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(2 \text{ nm})]_{15}$, $[\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{15}$ и $[\text{Co}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})]_{12}$ представляют собой модельные объекты магнитооптики и спинтроники, так как анализ их свойств может быть проведен на основе табличных данных для из массивных аналогов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ № Ф08Р-006.

Список литературы

- [1] Дынник Ю.А., Эдельман И.С., Морозова Т.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. В. 7. С. 531.
- [2] Луцев Л.В., Стогний А.И., Новицкий Н.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. В. 10. С. 636.
- [3] Стогний А.И., Мецзяков В.Ф., Новицкий Н.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 11. С. 96.
- [4] Стогний А.И., Пашкевич М.В., Новицкий Н.Н. и др. // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1323.
- [5] Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 1. С. 39.
- [6] Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 4. С. 39.
- [7] Viseu T.M.R., Almeida B., Stchakovsky M. et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 401. P. 216.

- [8] *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности тонких пленок. М.: Мир, 1989. 480 с. (Fundamentals of surface and thin film analysis // Feldman L.C., Mayer J.W. Elsevier science Publishing Co., Inc., 1986).
- [9] *Sangaletti L., Canova F.F., Sepe A.* et al. // Surface Science. 2007. V. 601. P. 4375.
- [10] *Trypiniotis T., Tse D.H.Y., Steinmuller S.J.* et al. // IEEE Transactions on magnetics. 2007. V. 43. P. 2872.