

05,08,16

Киральные метаповерхности на основе массивов Co наноспиралей, получаемые методом наклонного напыления

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

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

E-mail: otrushin@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований киральных пленочных структур на основе массивов кобальтовых наноспиралей, получаемых методом наклонного напыления. Показано, что в условиях электронно-лучевого испарения на вращающуюся наклонную подложку формируется массив наноспиралей, закрученных в одну сторону. Изменяя скорость вращения подложки можно изменять геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали, радиус спирали). Полученная таким образом киральная метаповерхность демонстрирует выраженную асимметрию оптических характеристик при отражении света по отношению к правой и левой циркулярной поляризации. Результаты экспериментов подтверждают зависимость этих эффектов от знаков киральности получаемых образцов (то есть от направления закручивания наноспиралей).

Ключевые слова: наноструктурирование, тонкие пленки, напыление под углом, киральные метаматериалы, циркулярный дихроизм.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58374.37НН

1. Введение

Исследования процессов взаимодействия света с наноструктурированными тонкими пленками представляют интерес как для фундаментальной науки (для выяснения фундаментальных механизмов взаимодействия света с веществом), так и для возможных практических применений (для создания поляризаторов, селективных фильтров и оптических сенсоров). В частности, наноструктурированные пленки, представляющие собой упорядоченные массивы наноспиралей, являются примером киральных метаматериалов, широко обсуждаемых в современной литературе [1–4].

Такие структуры состоят из периодически расположенных на плоской подложке одинаковых геометрических форм (метаатомов) с типичными размерами сравнимыми с длиной волны видимого света. Существенным свойством таких форм является нарушение зеркальной симметрии, что придает такой пленочной структуре свойство киральности. Это свойство проявляется в оптических явлениях в виде различного характера взаимодействия такого материала с право- и лево-циркулярно поляризованным светом. При отражении от такой поверхности происходит изменение состояния поляризации и интенсивности света. Эти явления можно использовать для практических применений для создания оптических фильтров, поляризаторов и сенсоров разного типа. Наиболее совершенные по форме и одинаковые по

размерам наноструктуры получают методами нанолитографии и нанопечати [2,4]. Однако высокая стоимость таких методов препятствует широкому практическому применению получаемых метаматериалов. В последние годы для получения киральных метаматериалов широко используется недорогой метод наклонного напыления с вращением подложки (GLAD) [5]. В рамках этого метода формирование массивов наноспиралей осуществляется в условиях электронно-лучевого испарения на наклонную подложку за счет эффекта затенения. Данный эффект состоит в том, что кристаллиты, получившие случайное преимущество в росте на начальных этапах напыления, в дальнейшем затеняют соседей, подавляя их рост. Тем самым в растущей пленке образуются поры, и формируется массив отдельных наноструктур. Включение вращения подложки вокруг нормали к ее поверхности в процессе роста приводит к постепенному смещению области тени и формированию наноспиралей. При этом все наноспиралели синхронно закручены в одну сторону, что придает свойство киральности всей метаповерхности. Изменяя скорость вращения подложки можно менять геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали, радиус спирали и др.) [3,6]. Кроме того, изменяя направление вращения подложки можно изменять направление закручивания наноспиралей, то есть, знак киральности.

Оптические свойства киральных метаматериалов на основе тонких пленок получаемых методом наклонно-

го напыления с вращением (GLAD) уже достаточно хорошо исследованы [1–5,7–10]. Показано, что такие материалы обладают выраженной оптической активностью. При этом наблюдаются резонансы на спектральных характеристиках на длинах волн, соответствующих геометрическим размерам наноструктур. Это явление в англоязычной литературе получило название „circular Bragg phenomenon“ (циркулярный эффект Брэгга) [9]. При этом киральные наноструктуры в основном изготавливаются из диэлектрических материалов, так как у них выше необходимые функциональные оптические параметры (прозрачность, показатель преломления).

В настоящей работе рассмотрены кобальтовые киральные наноструктуры. При взаимодействии света с металлическими наноструктурами возможно возбуждение плазмонных резонансов, когда геометрические размеры наноструктуры согласуются с длиной волны падающего излучения. При этом в спирали возникает стоячая волна [1,10]. В результате теоретического анализа показано, что плазмонные резонансы в наноспиральях по-разному взаимодействуют с правой и левой циркулярно-поляризованными волнами [10].

В предыдущих работах были продемонстрированы эффекты оптической асимметрии на образцах с различными геометрическими размерами наноспиралей. Было показано, что величина этих эффектов зависит от шага наноспирали [6]. Кроме того, проведенные эксперименты показали, что, меняя технологические условия напыления, можно управлять магнитной анизотропией пленки. Показано, что при существенном увеличении скорости вращения (30 revs/min и более) подложки шаг спирали уменьшается и формируются практически вертикальные колонны с уширением к верху. При этом магнитная легкая ось смещается к нормали к поверхности пленки [6].

Целью настоящей работы является демонстрация оптической асимметрии при отражении циркулярно поляризованного излучения, на образцах с различным знаком киральности (то есть, с различным направлением закручивания наноспиралей).

2. Методика эксперимента

Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое испарение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. Упрощенная схема эксперимента представлена на рис. 1. В данном эксперименте для прямой проверки эффекта оптической асимметрии проводилось напыление двух идентичных образцов, в одинаковых условиях, но вращающихся в разные стороны. Таким образом, в таких условиях возможно получать образцы с разным знаком киральности (наноспирали закручены по часовой стрелке (Rsample) и против часовой стрелки (Lsample)). Напыление пленок кобальта на наклонную подложку

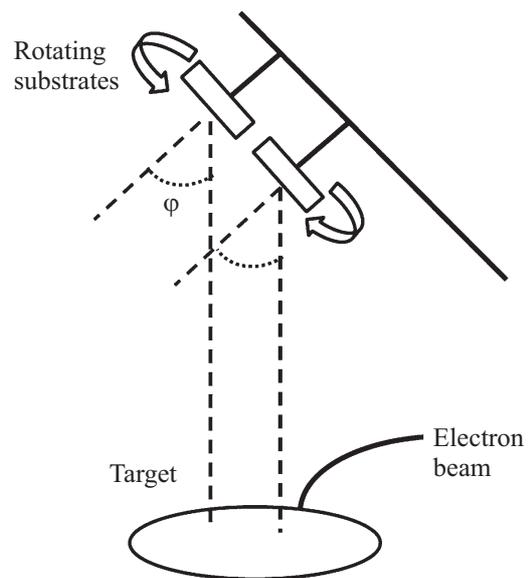


Рис. 1. Схема эксперимента для напыления под углом одновременно на две подложки, вращающиеся в противоположные стороны.

проводили на установке электронно-лучевого испарения Орастория-9. Условия напыления были следующие: базовый вакуум $4 \cdot 10^{-6}$ Тор; напряжение электронного луча 8 kV; ток 0.5 А. Пленки кобальта напылялись на подложки прямоугольной формы размером 20×15 mm, изготовленных из стандартной пластины Si(001) со слоем термического окисла толщиной 300 nm. Две одинаковые подложки крепились на держателе под одинаковым наклоном к потоку напыляемого материала.

Кроме того, держатели обеспечивали возможность вращения подложек с одинаковыми скоростями, но в противоположные стороны. Полученные таким образом пленки далее подвергались различным видам анализов. Морфология и структура получаемых пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (SUPRA-40). Оптические характеристики измерялись на спектральном эллипсометре M-2000X (J.A. Woollam Co, USA) при угле падения 65° , в диапазоне длин волн 248–1000 nm.

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 более 80° [6]. Оптимальными, в данном контексте, являются условия напыления, обеспечивающие наиболее четко выраженное наноструктурирование, когда пленка состоит из отдельных нановолокон, разделенных порами. В этих условиях формируется массив наклонных наноконн. Угол наклона около 60° . Каждое

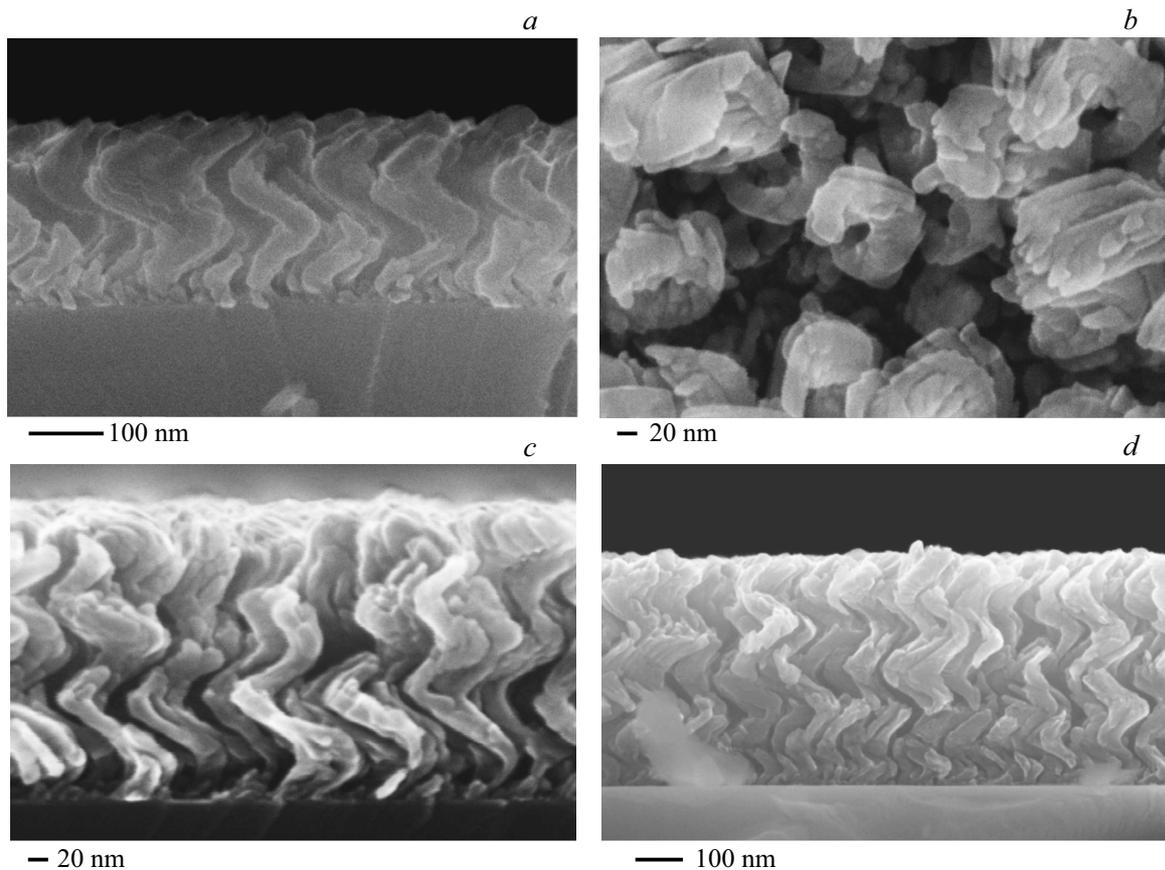


Рис. 2. Микроскопические изображения наноструктурированных пленок Co/Si, полученных при разных скоростях вращения подложки: *a*) и *b*) 0.3 г/мин поперечный срез и вид сверху соответственно, *c*) 0.6 г/мин поперечный срез, *d*) 1.6 г/мин поперечный срез.

такое нановолокно 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. Соответствующие картины роста для образцов, полученных при различных скоростях вращения, представлены на рис. 2.

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. При скорости 0.6 г/мин шаг спирали составляет около 250 nm, при скорости 1.6 г/мин около 200 nm.

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

4. 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 определяет-

ся направлением вращения образца. Такая морфология роста приводит к нарушению симметрии в плоскости пленки по отношению к зеркальным отражениям. Это свойство получило название киральность. Исходя из общих соображений симметрии можно ожидать, что киральность 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, закрученной направо и налево. Поэтому, разумно предположить, что этот эффект проявит себя при отражении циркулярно поляризованного света от киральной поверхности. При этом можно ожидать, что величина шага наноспиралей должна 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). Такие эллипсометры широко используются для *in situ* контроля роста пленок [7].

Для каждого образца были проведены комплексные измерения векторов Стокса в диапазоне длин волн 248–1000 nm при угле падения (и отражения)

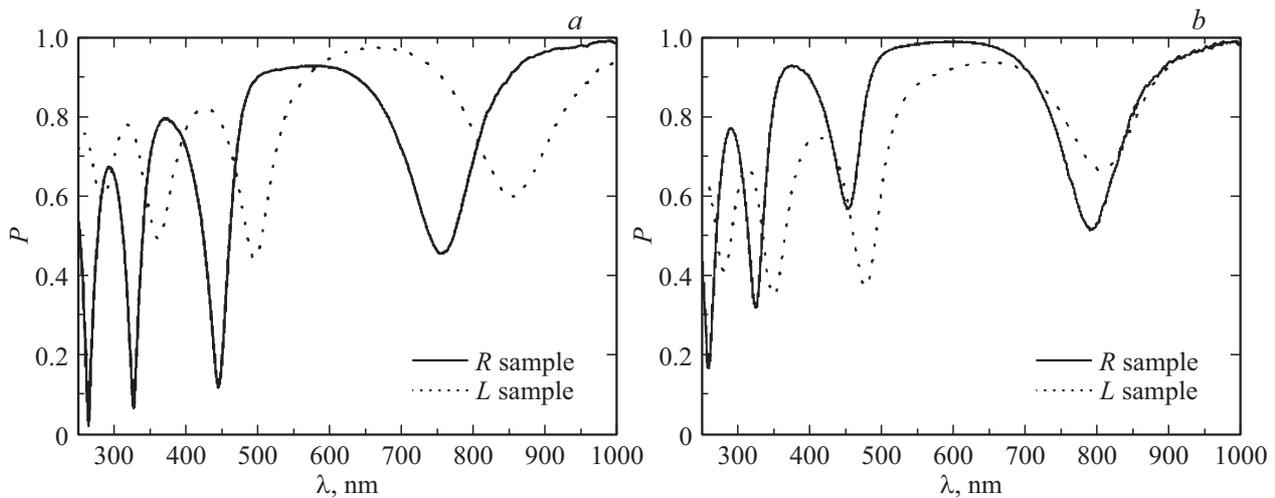


Рис. 3. Зависимости степени поляризации отраженной волны от длины волны используемого излучения для двух видов падающих циркулярно-поляризованных волн *a*) правой и *b*) левой для двух образцов с различной киральностью (*R*sample и *L*sample).

равном 65° . В результате были рассчитаны элементы матрицы Мюллера [8]. По этим данным проводился анализ поляризационных свойств полученных структур. Вышеизложенные предположения вполне подтверждаются полученными экспериментальными данными.

В значительной части работ, посвященных киральным метаматериалам, рассматриваются измерения на просвет или на отражение при нормальном падении. В данной работе использована альтернативная методика экспериментальных исследований на основе данных спектральной эллипсометрии отражения. На образец падает циркулярно поляризованная волна. В качестве основной измеряемой характеристики выбрана степень поляризации отраженной волны. Эта величина равна отношению интенсивности поляризованной компоненты к полной интенсивности отраженного излучения. Изменения этой величины обусловлены эффектами деполаризации. При этом угол падения света на образец составляет 65° градусов.

На рис 3 представлена величина степени поляризации отраженного излучения для двух видов падающей циркулярно поляризованной волны (рис. 3, *a* — правой и рис. 3, *b* — левой) для двух образцов, полученных при скорости вращения 0.6 rpm . Здесь сплошная кривая получена для образца с наноспиралью, закрученными направо (*R*sample) и пунктирная кривая для образца с наноспиралью, закрученными налево (*L*sample).

Как видно из анализа данного рисунка степень поляризации по-разному изменяется при изменении длины волны для правой и левой поляризации и для двух разных образцов с разными знаками киральности. Этот факт можно понять, сравнив длину волны и размер шага наноспирали. Для данного образца, как видно из рис. 2 (изображение РЭМ) 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) одного из видов циркулярной волны. Это может происходить за счет сдвига фазы при отражении или различного поглощения света металлическими наноструктурами. Таким образом, варьируя шаг наноспирали можно управлять поляризационными свойствами получаемой пленки.

Эти наблюдения также подтверждаются зависимостями интенсивности отраженного света от длины волны, представленными на рис. 4.

Анализ этих рисунков показывает, что правый (*R*sample) и левый (*L*sample) образцы по-разному отражают свет разной циркулярной поляризации. При этом характер этих различий зависит от длины волны падающего света. Данные результаты свидетельствуют о различии эффектов поглощения света наноспиралью разной киральности (циркулярный дихроизм). Эти наблюдения также подтверждают выраженную асимметрию оптических характеристик полученных образцов.

Проведенные измерения для образцов, полученных на разных скоростях вращения подложки, показали существенные изменения оптических характеристик. При малых скоростях (0.2 revs/min) на толщине пленки формируется неполный виток спирали. В такой структуре резонансного возбуждения плазмона не возникает и степень поляризации практически не меняется для обоих видов циркулярно-поляризованных волн. На скорости вращения 0.3 revs/min формируются 2 витка спирали. В этих условиях один из видов циркулярной поляризации возбуждает плазмон в такой структуре, что приводит к поглощению энергии волны и деполаризации (кроссполаризации). Наблюдаемые минимумы степени поляризации соответствуют таким плазмонным резонансам. На скорости вращения 0.6 revs/min формируются спирали содержащие 4 витка. В этих условиях также возбуждаются плазмоны, но соответствующие другим

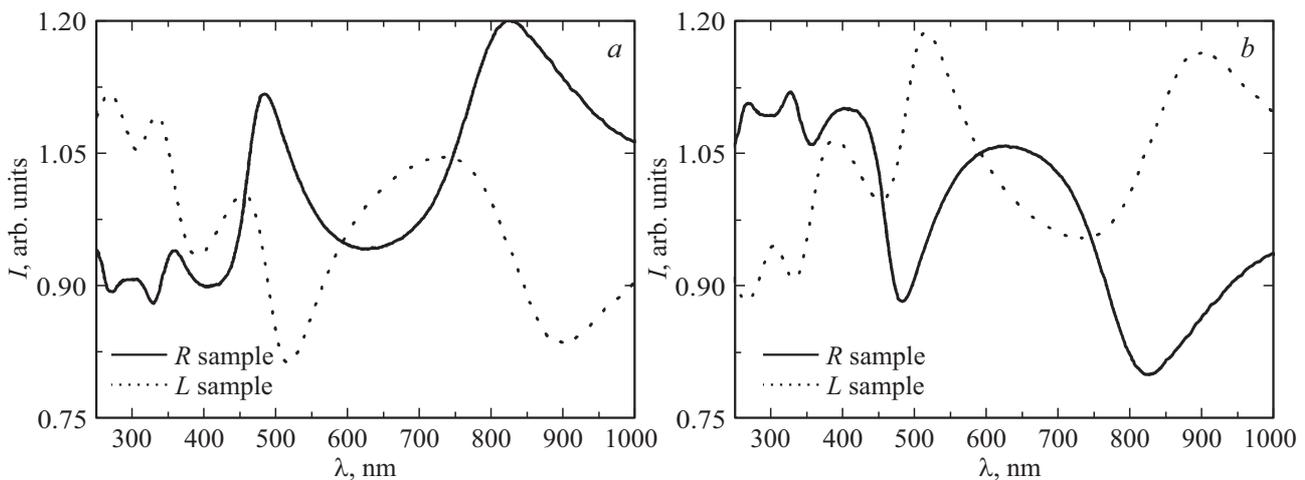


Рис. 4. Зависимости интенсивности отраженной волны от длины волны используемого излучения для двух видов падающих циркулярно-поляризованных волн: *a*) правой и *b*) левой для двух образцов с различной киральностью (Rsample и Lsample).

длинам волн и положения минимумов на кривой смещаются. На скорости 1.6 revs/min формируются многовитковые спирали при этом условий для резонансов не возникает и асимметрии характеристик не наблюдается.

Процессы роста пленок в рассматриваемых условиях носят стохастический характер, поэтому формируемый массив наноспиралей характеризуется существенным разбросом по размерам и форме. Однако, суммарное действие большого числа наноспиралей, создает эффект киральной среды и демонстрирует существенную асимметрию оптических характеристик получаемых пленок. При написании данной статьи были проведены дополнительные исследования таких пленок, напыленных на прозрачную подложку, в геометрии на просвет методом спектроскопии циркулярного дихроизма, которые подтвердили существенную оптическую активность этих структур. Для усиления наблюдаемых эффектов необходимо повысить регулярность расположения наноспиралей на площади пленки и уменьшить разброс их геометрических размеров и формы. При условии дальнейших работ по оптимизации технологии и улучшению функциональных характеристик получаемых пленок данные эффекты могут быть использованы при создании оптических фильтров, поляризаторов и различных оптических сенсоров.

5. Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов, установлено, что при больших углах наклона подложки (более 70°) происходит наноструктурирование пленки кобальта. При включении вращения подложки формируется массив наноспиралей. Варьируя скорость вращения подложки, можно получать наноспиралей с разным шагом закручивания. Необходимо отметить, что все наноспиралей закручены в одну и ту

же сторону, что придает пленке свойства киральности. Это, в частности, приводит к асимметрии оптических характеристик при отражении право- и лево-циркулярно-поляризованного света. Результаты экспериментов подтверждают зависимость этих эффектов от знаков киральности получаемых образцов (то есть от направления закручивания наноспиралей). Данная морфология может быть перспективной для применения в области наносенсорики и нанокатализа, а также для создания поляризаторов и оптических фильтров.

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“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.K. Gansel, M. Thiel, M.S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. Freymann, S. Linden, M. Wegener. *Science* **325**, 1513 (2009).
- [2] J.G. Gibbs, A.G. Mark, S. Eslami, P. Fische. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 213101–1 (2013).
- [3] S.H. Lee, D.P. Singh, J.H. Sung, M.H. Jo, K.C. Kwon, S.Y. Kim, H.W. Jang, J.K. Kim. *Sci. Rep.* **6**, 19580 (2016).
- [4] J. Kim, A.S. Rana, Y. Kim, I. Kim, T. Badloe, M. Zubair, M.Q. Mehmood. *J. Rho Sensors* **21**, 4381 (2021).
- [5] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett. *Glancing Angle Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, Ltd, UK (2014). 299 p.

- [6] О.С. Трушин, И.С. Фатгахов, А.А. Попов, Л.А. Мазалецкий, А.А. Ломов, Д.М. Захаров, Р.А. Гайдукасов, А.В. Мяконьких, Л.А. Шендрикова. ФТТ **65**, 6, 996 (2023).
- [7] А.В. Мяконьких, Е.А. Смирнова, И.Э. Клементе. Микроэлектроника **50**, 4, 264 (2021).
- [8] Н. Fujiwara Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications. John Wiley & Sons, Ltd (2007). 392 p.
- [9] M. Faryad, A. Lakhtakia. Adv. Opt. Photon. **6**, 225 (2014).
- [10] M. Schaferling. Chiral Nanophotonics. Springer Ser. Opt. Sci. Springer International Publishing Switzerland (2017).

Редактор Т.Н. Василевская