

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА

© 2009 С. Н. Салтыков, А. Н. Харин, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 08.06.2009 г.

Аннотация. Изучено формирование пленок железа на кремниевой подложке. Показано, что при напылении железо кристаллизуется в двух кристаллографически различных модификациях. В ходе фотонного отжига осуществляется трансформация решетки одной из модификаций с сохранением второй, а после отжига происходит смена преобладающей решетки. Определены кристаллографические характеристики модификаций пленок железа до и после отжига. Показано, что зерна-кристаллиты в микроструктуре пленки объединены в линейные цепочечные блоки и найдены средние диаметры зерен.

Ключевые слова: железо, пленка, структура, кристаллит, отжиг, ячейка.

ВВЕДЕНИЕ

Рост научного интереса к тонкопленочным материалам [1] обусловлен специфичностью их физико-химических свойств, связанных с малой толщиной и размерным эффектом, позволяющих использовать их в различных областях производства [2], таких как сенсорные устройства, полупроводниковая техника, магнитные носители информации, защитные покрытия и др. Однако изучение свойств тонких пленок наряду с прикладными позволяет решать и фундаментальные материаловедческие задачи, связанные с разработкой и оптимизацией химического состава и режимов термической обработки различных сплавов. Так, одной из фундаментальных проблем современной металлофизики и металловедения черных сплавов является выбор оптимальных концентраций легирующих элементов (Cu, Ni, Al, Cr) железоуглеродистых сплавов [3]. Действие таких элементов основано на расширении-сужении интервала температур аустенитно-перлитного перехода железа с соответствующим изменением параметров его кристаллической решетки [3]. Однако, четкий физико-химический механизм взаимодействия элементов с железом на уровне микро- и наноструктуры, приводящий к указанным изменениям, на настоящее время отсутствует. Изучение свойств двухкомпонентных материалов состава «Fe—легирующий элемент» в тонкопленочном состоянии [4] позволит с известным приближением ответить на вопросы

о внутреннем строении такой системы [5], полностью исключая влияние «третьих» элементов, обязательно присутствующих в составе стали, таких как углерод, сера фосфор или кислород, что обуславливает актуальность данного направления исследований. Понятно, что для изучения пленок двухкомпонентных систем на основе железа необходимо предварительное систематическое исследование микроструктуры и свойств пленок чистого железа, что и составляет цель настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки железа наносили магнетронным напылением в вакууме [6] на плоскость (111) кремниевой подложки. Перед осаждением остаточное давление в камере не превышало $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Возбуждение разряда производили при напряжении 500 В и токе 0,5 А. В качестве материала катода использовали железную мишень с содержанием примесей не более 0,01 ат. %. Часть образцов подвергали последующему фотонному отжигу при температуре 500° С в течение 1 часа для гомогенизации микроструктуры. Химическую чистоту полученных пленок контролировали по результатам рентгено-флуоресцентного анализа (прибор СУР-01 «Реном») на медном излучении. Изучение особенностей кристаллического строения осуществляли методом рентгено-фазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA (медное излучение,

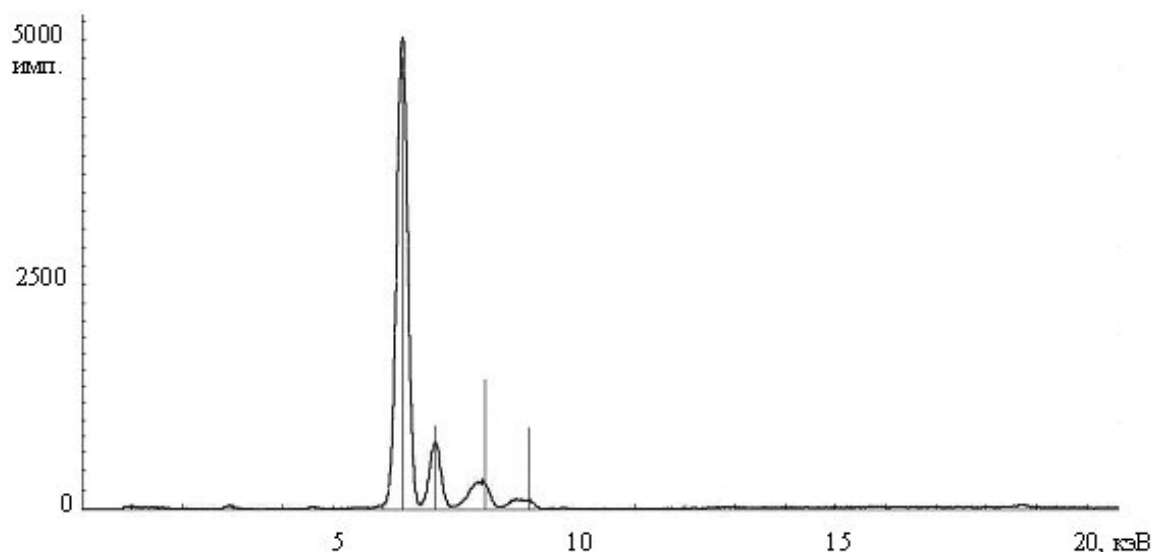


Рис. 1. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа пленки железа на кремниевой подложке Si (111).

$\lambda_{Cu} = 1,5406$ Å) с анализом последних на основе стандартной базы данных ICDD [7]. Топографию поверхности пленок с определением среднего размера зерна изучали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro, толщину пленок определяли на сколах пленок методом растровой электронной микроскопии (прибор JSM-6380 LV).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгено-флуоресцентного анализа пленок железа как без, так и после фотонного отжига свидетельствуют о химической чистоте пленок и отсутствии «третьих» элементов в их составе (рис. 1). В спектре наблюдаются все характерные линии железа ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$), а присутствие линии

меди является следствием использования медного излучения с соответствующим отражением рентгеновского луча от поверхности образца.

Дифрактограммы пленок без и после фотонного отжига (рис. 2 кривая 1) содержат по два рефлекса, небольших по абсолютной величине. Анализ базы дифрактометрических данных [6] свидетельствует, что железо может существовать в нескольких кристаллографических модификациях с различающимся параметром объемноцентрированной кубической решетки, однако в диапазоне углов 2θ от 43 до 45° все они содержат только по одному рефлексу. Отсюда следует, что в нашем случае железо в тонкопленочном состоянии без отжига формируется в двух различных кристаллографических модификациях, которые в настоящей рабо-

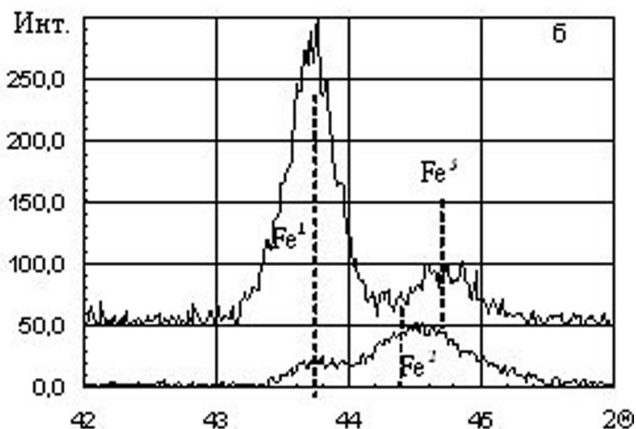
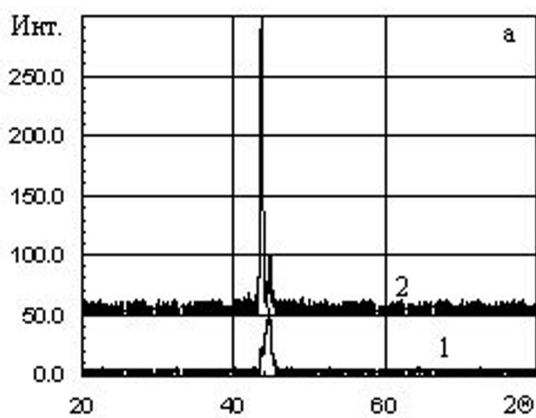


Рис. 2. Дифрактограммы (а) пленки железа без (1) и после (2) фотонного отжига (500 °, 1 час) и их фрагмент (б). Пунктиром отмечены рефлексы модификаций железа.

Таблица. Кристаллографические¹ и геометрические² характеристики микроструктуры пленок железа без и после фотонного отжига

Условия обработки пленки	Основной рефлекс на дифрактограмме, 2θ , °	Межплоскостное расстояние, Å	Индексы плоскости $h : k : l$	Группа симметрии, тип и параметр ячейки, Å	Диаметр зерна, нм
без отжига	43,6285 Fe ¹	2,07288	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,931$	100—150
	44,3525 Fe ²	2,04071	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,886$	
фотонный отжиг	43,6285 Fe ¹	2,07288	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,931$	150—200
	44,6753 Fe ³	2,02671	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,866$	

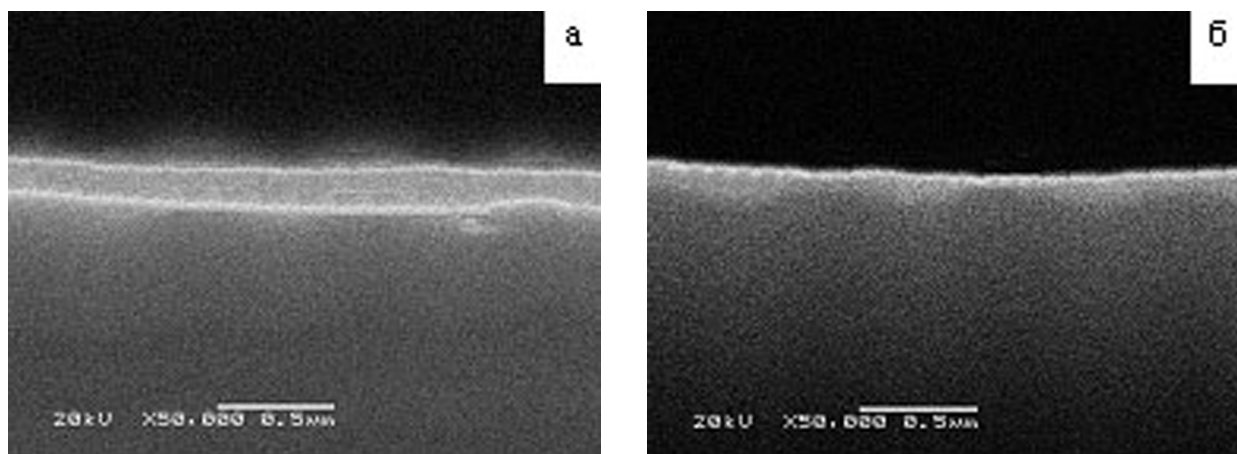
¹ — результаты проанализированы на основе дифрактометрической базы данных ICDD;² — диаметр зерен определен на основе результатов атомно-силовой микроскопии.

те обозначены Fe¹ и Fe² соответственно. Рефлексы, отвечающие этим модификациям, представлены в таблице вместе со значениями межплоскостного расстояния и другими кристаллографическими характеристиками. Обе модификации принадлежат одной группе симметрии и имеют объемноцентрированную кубическую решетку с параметром 2,931 и 2,886 Å для Fe¹ и Fe² соответственно. На электронной микрофотографии скола пленки (рис. 3а) отчетливо видна межфазная граница Fe-Si, что подтверждает отсутствие процесса формирования силицидов железа в данных условиях напыления, а сам скол представляется вполне однородным. Что касается топографии поверхности пленки без отжига, изображения которой представлены на рис. 4а и визуализированы в 3D-виде на рис. 4в, то прослеживаются отдельные зерна-кристаллиты,

объединенные в «цепочечные» блоки линейного характера, в чем, вероятно, сказывается эффект ориентирующего наследственного влияния топографии исходной поверхности подложки кремния.

Изображения фазового контраста пленок без отжига (рис. 4д) позволяют достаточно четко рассмотреть однофазные цепочечные блоки зерен, в то время как межзеренные границы и, соответственно, сами зерна представляются размытыми. Путем построения профиля поверхности пленки вдоль произвольно выбранной секущей (рис. 4ж) определен средний диаметр зерен (таблица), который лежит в интервале от 100 до 150 нм.

Фотонный отжиг пленки железа приводит к изменению ее микроструктуры. Так, на дифрактограмме (рис. 2 кривая 2) по-прежнему остаются

**Рис. 3.** Электронные микрофотографии скола пленок железа без (а) и после (б) фотонного отжига.

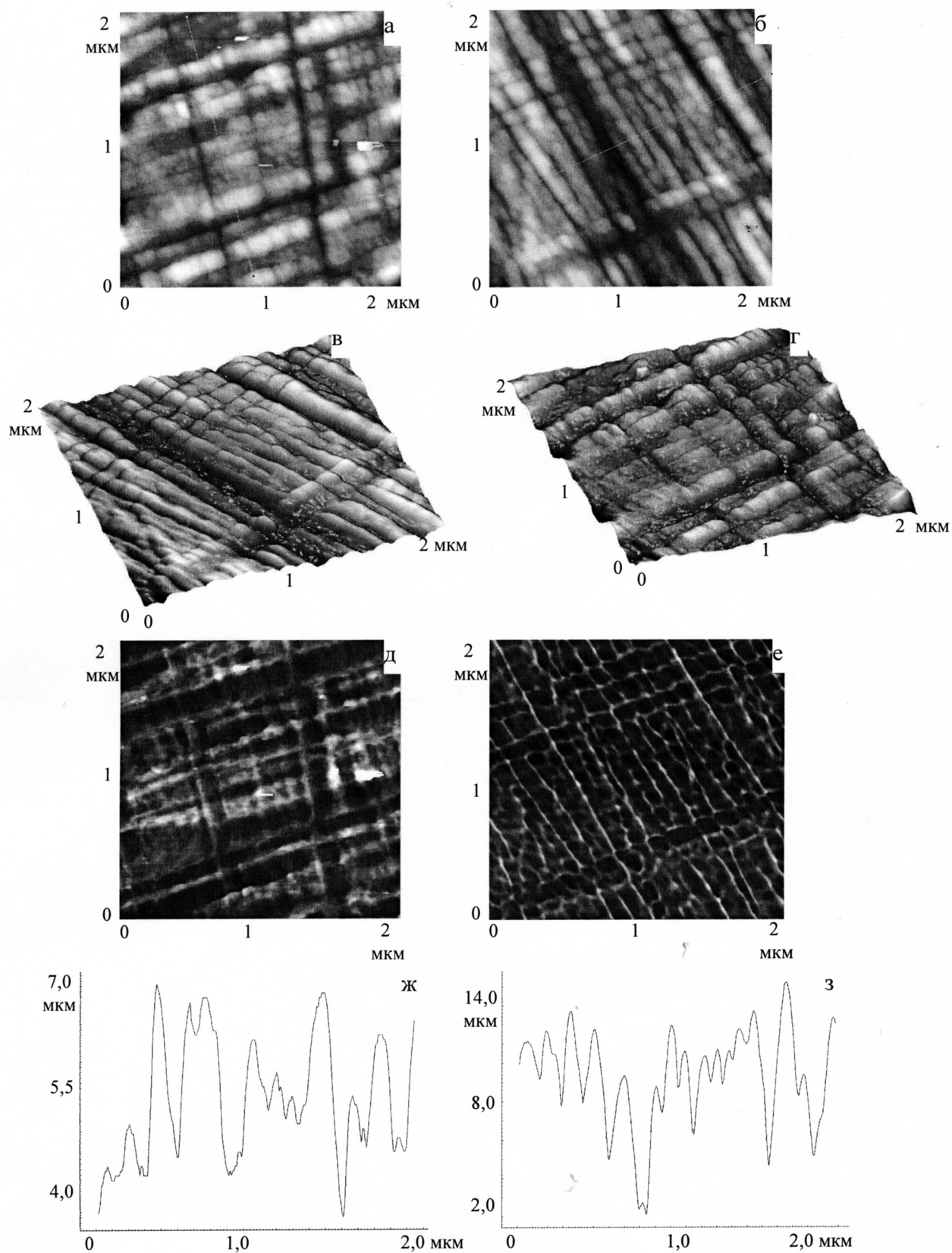


Рис. 4. Топография поверхности (а, б), 3D-изображения (в, г), фазовый контраст (д, е) и профили поверхности вдоль произвольно выбранной секущей (ж, з) пленок железа без (а, в, д, ж) и после (б, г, е, з) отжига, полученные методом АСМ. Разрешение 2×2 мкм

два рефлекса, первый из которых остается на том же значении угла, что и до отжига (кривая 1) и отвечает модификации Fe^1 (таблица). Кроме того, интенсивность этого рефлекса существенно увеличивается, что свидетельствует о хорошей кристаллизации пленки в процессе отжига. Однако рефлекс, принадлежавший до отжига модификации Fe^2 (кривая 1), смещается в сторону увеличения угла 2θ , становится более четким, интенсивность его возрастает. Отличие между значениями углов 2θ этого рефлекса пленок без и после отжига невелико и составляет около $0,05^\circ$. Тем не менее, анализ дифрактометрической базы данных [6] позволяет заключить, что в действительности существует модификация железа, дифрактограмма которой в качестве основного содержит рефлекс именно на этом значении угла. Можно полагать, что в ходе фотонного отжига осуществляется трансформация решетки модификации Fe^2 в новую, обозначенную в работе как Fe^3 , параметры которой представлены в таблице. Таким образом, фотонный отжиг оставляет без изменения Fe^1 и трансформирует решетку Fe^2 , а после его окончания пленка состоит из двух кристаллографических модификаций железа — Fe^1 и Fe^3 . Соотношение интенсивностей рефлексов свидетельствует, что преобладающей составляющей становится Fe^1 , в то время как до отжига основной являлась решетка модификации Fe^2 .

Исследование топографии поверхности пленки после отжига (рис. 4б) позволяет заключить, что микроструктура по-прежнему представлена линейными цепочечными блоками зерен, что визуализировано в виде 3D-изображения на рис. 4г. Однако фазовый контраст (рис. 4е) показывает, что по сравнению с пленкой без отжига зерна становятся более четкими и равноосными. Расчет среднего диаметра зерен (рис. 4з) свидетельствует о его увеличении до значений 150—200 нм (таблица), то

есть в ходе фотонного отжига развивается укрупнение зеренных блоков с одновременной трансформацией кристаллической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что магнетронным напылением на кремниевой подложке формируется пленка железа двух кристаллографических модификаций, принадлежащих одной группе симметрии и имеющих объемноцентрированную кубическую решетку. Фотонный отжиг пленки приводит к сохранению и кристаллизации одной и трансформации другой модификации в сторону уменьшения межплоскостного расстояния и параметра элементарной ячейки.

Топография поверхности пленки представляет собой зеренную структуру, объединенную в цепочечные блоки линейного характера. После фотонного отжига пленки блоки сохраняются, зерна становятся более равноосными, а их средний размер увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иевлев В.М.* Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: ИПЦ ВГУ. 2008. 496 с.
2. Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения. Т.1 / Под ред. Г. Хасса. М.: Мир, 1967. 344с.
3. *Ляхтин Ю.М.* Металловедение и термическая обработка металлов //М.: Металлургия, 1993. 448с.
4. *Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Ховив В.Н. и др.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2004. № 1. С. 11—15
5. *Zisman A., Vasilyev A. A.* Phase Stresses Induced by the γ - α -transformation in an Iron Polycrystal // Physics of the Solid State. Vol. 46. №. 11. 2004. P. 2121—2125.
6. *Данилин Б.С., Сырчин В.К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
7. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.

Салтыков Сергей Николаевич — к.х.н., докторант Воронежского государственного университета, доцент кафедры химии Липецкого государственного технического университета; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Ховив Александр Михайлович — д.ф.-м.н., д.х.н., профессор, первый проректор, Воронежского государственного университета; e-mail: khoviv@vsu.ru

Харин Алексей Николаевич — к.ф.-м.н., директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием; e-mail: A_Kharin@mail.ru

Saltykov Sergey N. — the candidate of chemical sciences, person working for doctor's degree of Voronezh State University, associate professor of Lipetsk State Technical University; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Khoviv Alexander M. — the doctor of physical and mathematical sciences, the first pro-rector, Voronezh State University; e-mail: khoviv@vsu.ru

Kharin Alexey N. — the candidate of physical and mathematical sciences, Chief of Multiple-Access Scientific Equipment Center of Voronezh State University; e-mail: A_Kharin@mail.ru