

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ Si (100) НА ИХ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

© 2012 С. Н. Салтыков

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

Поступила в редакцию: 28.04.2011 г.

Аннотация. Изучено строение пленок железа в интервале толщин от 20 до 270 нм, полученных магнетронным напылением на монокристаллической кремниевой подложке, и показана их глобулярная структура, в которой глобула представляет собой конгломерат зерен. Определены средние размеры глобул и зерен и показано, что присутствие кислорода в пленке приводит к увеличению их размеров. Измерено электросопротивление пленок и выявлена его зависимость от толщины. Сделано предположение о доминирующей роли общей протяженности межзеренных границ и установлено, что изменение ее величины с толщиной и влияние на электросопротивление могут быть оценены отношением средних диаметров глобул и зерен.

Ключевые слова: пленка железа, структура, электросопротивление, межзеренная граница.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки железа, изучению которых посвящено большое количество работ [1—3], как объект исследования не теряют своей актуальности. Причиной этого является перспективность их применения в устройствах микроэлектроники [1, 2], спин-зависимой наноэлектроники [3], а также эффект гигантского магнетосопротивления [4, 5], проявляющийся в мультислойных тонкопленочных структурах «ферромагнетик — диамагнетик». К важнейшим свойствам пленок следует отнести электродинамические, основным определяющим параметром которых является электросопротивление. Характерная особенность тонкопленочного состояния — зависимость свойств пленки, в том числе проводимости, от ее структуры, которая в свою очередь зависит от метода получения пленок, его технологических режимов и наследственного влияния структуры и состояния поверхности подложки. Так, в [6] изучали структуру тонких пленок железа и зависимость их рельефа от состояния поверхности подложек различной природы. Были оценены такие характеристики пленок железа, как средняя шероховатость поверхности и размер зерен. Авторами [7] предпринята попытка изучения электродинамических свойств аморфных пленок железа и показано, что их проводимость более чем на два порядка отличается от таковой объемных образцов, однако механизм этого явления требует дальнейшего уточнения. Авторы [8] изучали влия-

ние толщины кристаллических пленок железа на электрическую проводимость и показали, что при толщинах, меньших 7 нм, такая зависимость отсутствует, тогда как диапазон роста проводимости лежит в интервале толщин от 7 до 60 нм. Также в [8] показан вклад состояния поверхности подложки в величину проводимости пленки, что в соответствии с выводами [6] связано с наследственным влиянием рельефа поверхности подложки. Таким образом, сказанное обуславливает актуальность изучения взаимосвязи между структурой пленок железа, их толщиной, величиной электропроводности и механизмом ее возникновения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получали магнетронным распылением железной мишени с содержанием примесей не более 0,01 ат.%. Перед осаждением остаточное давление в камере не превышало $3 \cdot 10^{-3}$ Па, а напряжение и ток разряда составляли 500 В, 0,50 А. Пленки наносили на поверхность (100) монокристаллического кремния без дополнительного нагрева подложки со скоростью осаждения 30 нм/мин. Толщину (h) пленок определяли методом растровой электронной микроскопии (прибор JSM-6380LV), а изучение структуры пленок с определением межплоскостного расстояния (d) осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии (прибор ARL X'TRA, медное излучение) с анализом результатов на основе базы данных ICDD-2007 [9]. Серия со-

Таблица 1. Характеристики экспериментальных пленок железа

№	h , нм	$d(110)_{\text{эксп}}$, А	$d(110)_{\text{табл}}$, А	$d(211)_{\text{эксп}}$, А	$d(211)_{\text{табл}}$, А	$d(220)_{\text{эксп}}$, А	$d(220)_{\text{табл}}$, А	D_z , нм	$D_{\text{гл}}$, нм
1	24	2.0291	2.0268	—	1.1702	—	1.0134	9.76	41.67
2	45	2.0308		—		—		15.34	48.67
3	62	2.0282		—		—		22.61	105,06
4	100	2.0317		—		—		12.63	50,00
5	150	2.0300		2.1715		1.0148		18.68	98.33
6	173	2.0317		1.1700		1.0136		14.81	92.67
7	208	2.0308		1.1715		1.0143		15.91	96.67
8	270	2.0291		1.1705		1.0137		16.52	70,04

стояла из восьми образцов в интервале толщин от 20 до 270 нм (табл. 1). На основе дифрактограмм по величине уширения наиболее интенсивного рефлекса рассчитывали средний размер зерна ($D_{\text{зер}}$) по соотношению Шеррера [10], для чего определяли ширину рефлекса на полувысоте. Топографию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (прибор Solver P47 Pro), по данным которой получали АСМ-сканы в 2D и 3D-формате, а также профилограммы поверхности. По результатам АСМ определяли шероховатости (Ra_l и Ra_x), отвечающие секущим во взаимно перпендикулярных направлениях. Кроме того, на основе профилограмм оценивали среднее значение размера глобул ($D_{\text{гл}}$), представляющее собой усредненную по нескольким секущим ширину пиков на полувысоте относительно средней линии рельефа. Распределение химических элементов по глубине пленки изучали неразрушающим методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) на пучках протонов и однозарядных ионов гелия-4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований. Температурные зависимости электросопротивления (R) синтезируемых пленок измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в вакууме с относительной точностью 10^{-4} при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па в режиме термоциклирования «нагрев-охлаждение» с компенсацией паразитных ЭДС. Скорость изменения температуры поддерживали равной $5^\circ/\text{мин}$ с точностью температурного регулирования 1°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что все пленки железа кристаллизуются в форме α -модификации, имеющей объемно-центрированную кубическую решетку. Основной рефлекс является отражением от плоскости (110), а с ростом толщины пленки на дифрактограмме появляются рефлексы от других плоскостей. Значения межплоскостных расстояний ($d_{\text{эксп}}$) представлены в таблице вместе со стандартными ($d_{\text{табл}}$) значениями. Расчет среднего диаметра зерна ($D_{\text{зер}}$) осуществляли с использованием наиболее интенсивного рефлекса (110). Зависимость $D_{\text{зер}}$ от h (рис. 1) свидетельствует, что с ростом толщины пленки размер зерна, в целом, проявляет тенденцию к увеличению, хотя зависимость не является вполне однозначной.

Профили рельефа поверхности пленок, полученные на основе АСМ-измерений, приведены на рис. 2 и свидетельствуют о четко выраженном глобулярном строении. Зависимость среднего размера глобул ($D_{\text{гл}}$) от толщины пленки (рис. 3) качественно идентична таковой для $D_{\text{зер}}$ (рис. 1) и состоит в росте $D_{\text{гл}}$ с увеличением h . В абсолютных значениях средний размер глобул больше среднего размера зерна приблизительно в 2—6 раз (табл. 1). Аналогичный результат был получен в [10] и можно полагать, что глобула, наблюдаемая на АСМ-сканах, в действительности представляет собой конгломерат зерен, средний размер которых отвечает значениям $D_{\text{зер}}$, найденным из результатов дифрактометрии.

Типичное распределение химических элементов по глубине пленки, полученное на основе ре-

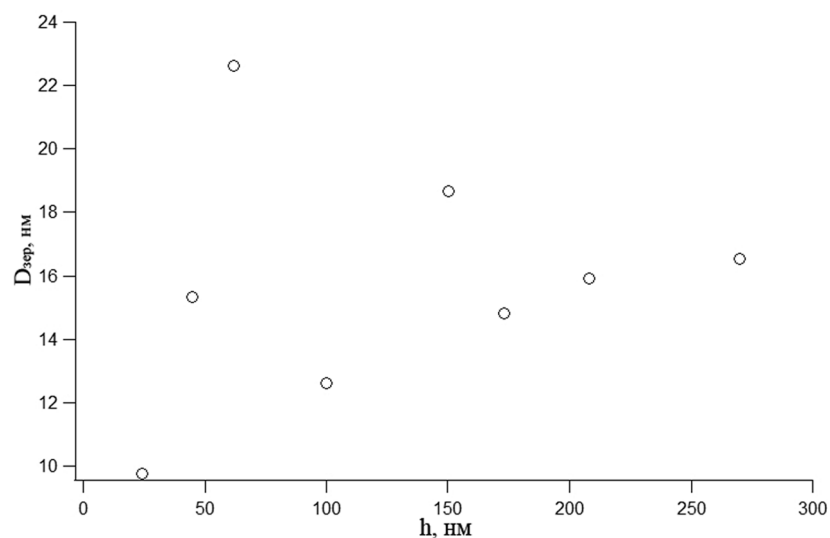


Рис. 1. Зависимость среднего размера зерна, найденного по данным рентгеновской дифрактометрии, от толщины пленок железа

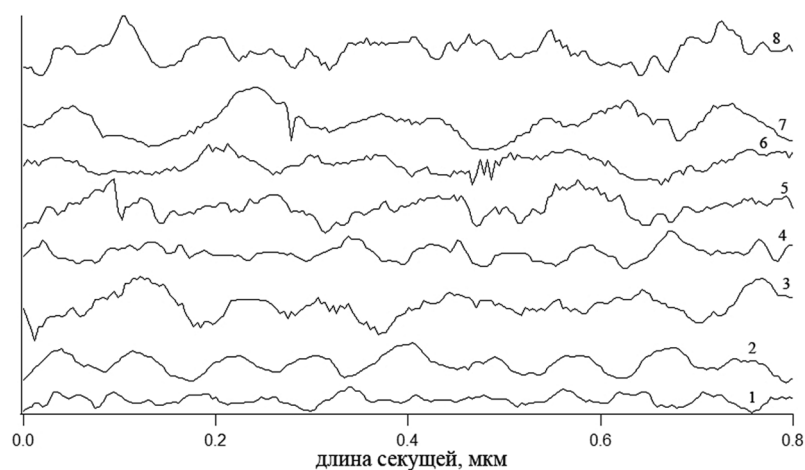


Рис. 2. Профили поверхности пленок железа по данным атомно-силовой микроскопии (цифры на кривых соответствуют номерам образцов)

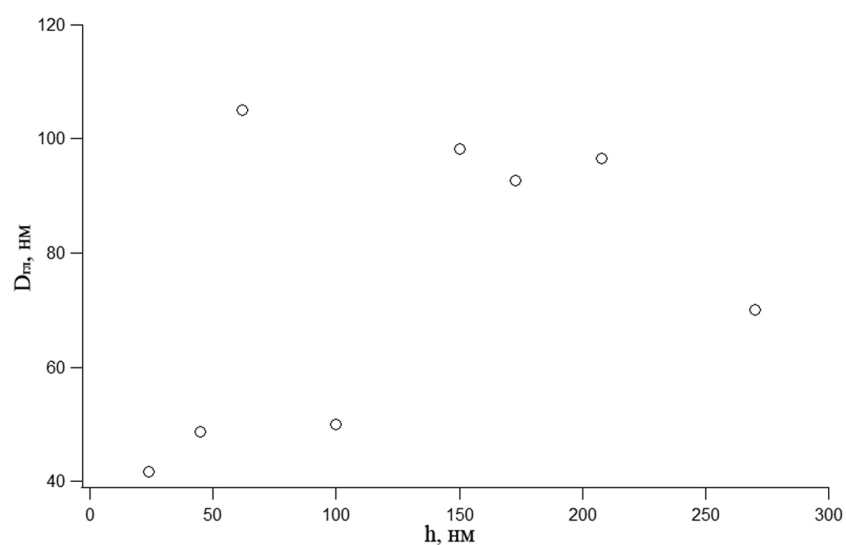


Рис. 3. Зависимость среднего размера глобулы, найденного по данным атомно-силовой микроскопии, от толщины пленок железа

зультатов РОР, представлено на рис. 4 для четырех образцов. Следует отметить, что на поверхности всех пленок присутствует кремний, концентрация которого лежит в пределах от 5 до 10% ат. Ранее такое появления кремния на поверхности пленок различных металлов, полученных методом магнетронного напыления, уже наблюдали в [11, 12] и механизм этого явления в настоящее время не установлен. Результаты РОР также показали, что все пленки содержат кислород, концентрация которого не менее 5% ат, при этом его количество достигает максимального значения на образце №3, выпадающем из зависимостей $D_{\text{гл}}$ и $D_{\text{зер}}$ от h (рис. 1 и 3). Вероятно, именно увеличение количества кислорода в объеме пленки приводит к увеличению размера зерен и глобул. Известно [13], что растворимость кислорода в решетке железа при комнатной температуре не превышает 0,1% ат, а в случае увеличения дефектности материала эта величина возрастает не более чем до 1% ат, что существенно меньше, чем значение, наблюдаемое в наших пленках. Из диаграммы состояния Fe — O [13] следует, что при такой концентрации кислорода должны формироваться оксидные фазы, которые по результатам рентгеновской дифрактометрии в наших пленках отсутствуют. Хотя в тонкопленочном состоянии формирование твердых растворов кислорода в α -Fe с сохранением параметров его решетки полностью исключить нельзя, более вероятно предположить, что кислород располагается на границах зерен и иных дефектных участках и не образует ни химических соединений, ни твердых растворов с железом.

Кривые температурной зависимости электропроводности пленок железа представлены на рис. 5, из которого видно, что все кривые имеют традиционный гистерезисный характер с уменьшением сопротивления после завершения цикла «нагрев-охлаждение». Зависимость R от толщины пленки (рис. 6) имеет характер спадающей кривой, что также является вполне закономерным. Учитывая, что

$$R = \rho \frac{l}{xh}, \quad (1)$$

где ρ — удельное электросопротивление тонкопленочного железа, которое по данным [14] выше, чем у объемного материала не менее чем на 55%, l — расстояние между контактами при измерении, x — ширина образца, h — толщина образца, а также, исходя из постоянства величин l и x , следует ожидать линейный характер зависимости в коор-

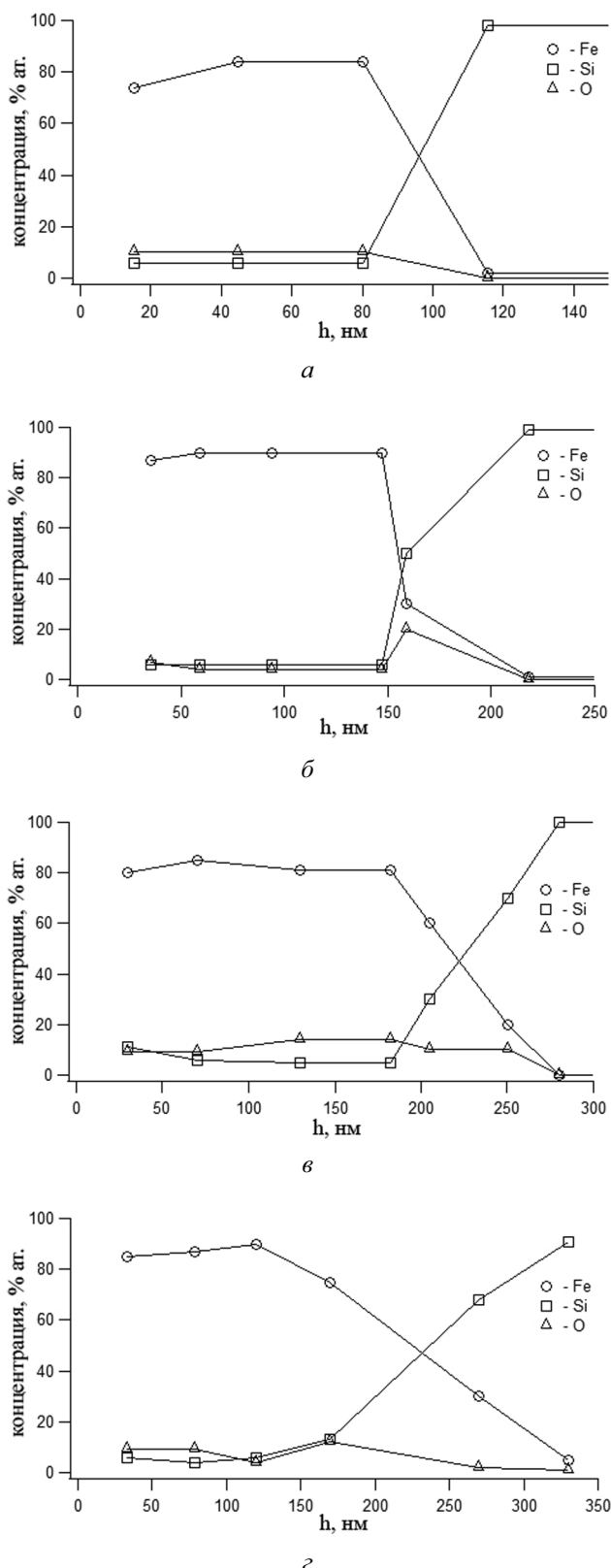


Рис. 4. Распределение концентраций железа, кремния и кислорода по глубине образцов с толщиной 100 (а), 150 (б), 208 (в) и 270 (г) нм по результатам резерфордовского обратного рассеяния

динах ($R \sim 1/h$), представленной на рис. 7а. Видно, что хотя общий характер изменения R с ростом ($1/h$) действительно является линейным с коэффициентом корреляции, равным 0,86, тем не менее, имеется некоторый разброс точек. В то же время зависимости R от размеров зерен и глобул не выявлены. Для изучения влияния строения пленки на ее электросопротивление, примем во внимание, что эта величина определяется длиной

свободного пробега электрона в металле, зависящей в свою очередь от такого структурного фактора, как общая протяженность межзеренных и межфазных границ [15]. Кроме того, может иметь место скин-эффект [16]. Последний должен являться чувствительным к изменению шероховатости поверхности. Для учета этого необходимо принять, что поверхностные размеры l и x в действительности не являются постоянными, а зависят от про-

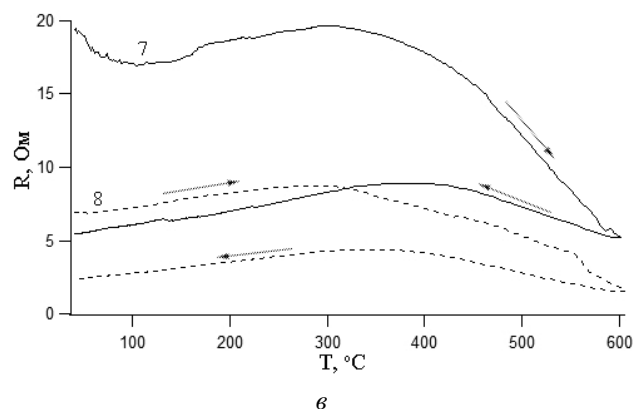
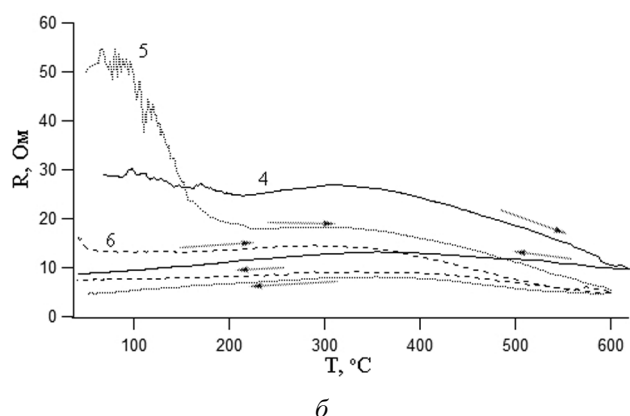
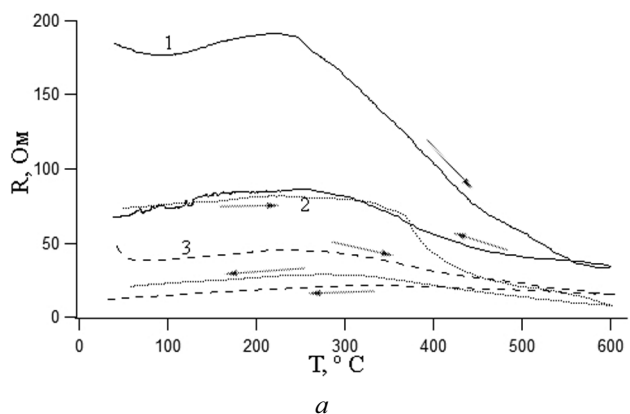


Рис. 5. Температурные зависимости электросопротивления пленок железа: а — образцы №1—3; б — образцы №4—6; в — образцы №7, 8 (цифры на кривых соответствуют номерам образцов)

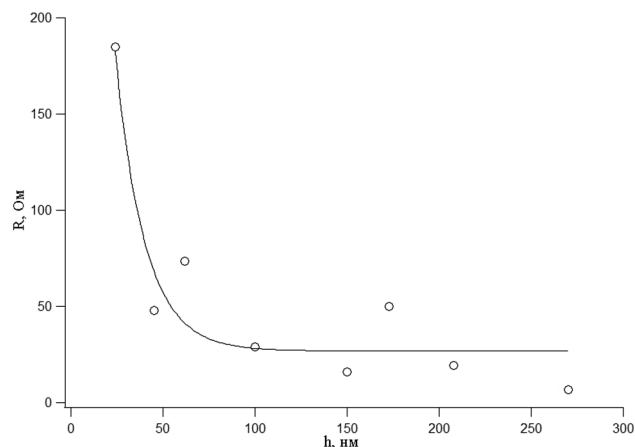


Рис. 6. Зависимость электросопротивления пленок железа от их толщины

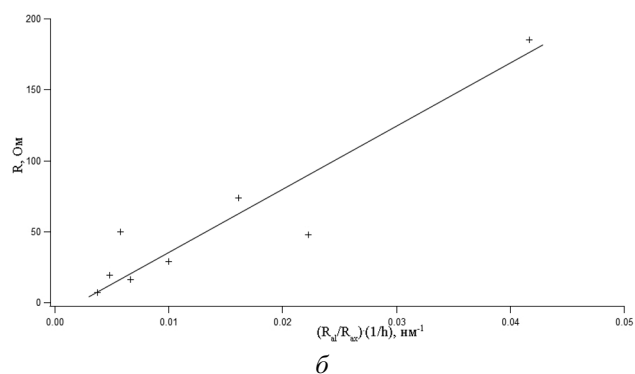
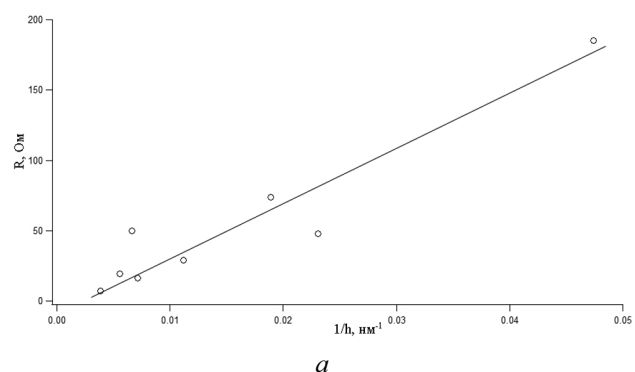


Рис. 7. Зависимость электросопротивления пленок железа от величин: $1/h$ (а) и $\frac{Ra_l}{Ra_x} \cdot \frac{1}{h}$ (б)

филя поверхности. Для учета этого нами были проведены измерения шероховатости поверхности Ra_l и Ra_x в двух взаимно перпендикулярных направлениях, отвечающих параметрам l и x . В этом случае формула (1) примет вид:

$$R = \rho \cdot \frac{lRa_l}{xRa_x} \cdot \frac{1}{h}. \quad (2)$$

Исходя из этого, величина R должна быть связанной с величиной $\frac{Ra_l}{Ra_x} \cdot \frac{1}{h}$ линейной зависимостью. Построенная по экспериментальным значениям зависимость (рис. 7б) сохраняет в указанных координатах линейный характер с коэффициентом корреляции, равным 0,90, но, тем не менее, его изменение по сравнению с исходным значением (рис. 7а) незначительно. Это позволяет заключить, что в наших пленках вклад поверхности пленки в формирование ее электросопротивления можно не принимать во внимание.

Для учета длины свободного пробега электрона в пленке необходима информация об общей протяженности межзеренных границ, оценка абсолютной величины которой затруднительна. Как показано выше, наши пленки имеют глобулярное строение, при котором в состав одной глобулы входят несколько зерен. Иными словами, каждая глобула является «пронизанной» межзеренными границами. Различие в общей протяженности межзеренных границ в пленках разной толщины, таким образом, приближенно может быть оценено отношением $(D_{\text{гл}}/D_{\text{зер}})$, которое изменяется с толщиной. Зависимость электросопротивления от вели-

чины $\frac{D_{\text{гл}}}{D_{\text{зер}}} \cdot \frac{1}{h}$ (рис. 8) тоже является линейной,

имеющей более высокий коэффициент корреляции (0,96), что подтверждает необходимость учета межзеренных границ двух типов: огибающих поверхность глобулы и «пронизывающих» ее по поверхностям входящих в ее состав зерен, что требует детального исследования.

ВЫВОДЫ

Пленки железа в интервале толщин от 20 до 270 нм, полученные магнетронным напылением, имеют четко выраженное глобулярное строение, в котором глобула представляет собой конгломерат зерен, и ее средний размер превышает размер зерна в 2—5 раз. Установлено, что с увеличением толщины пленки размер глобул и зерен увеличивается.

Изучено распределение примесных элементов по глубине пленок железа и показано, что на поверхности присутствует кремний (до 10 % ат.) и кислород (до 5 % ат.), который не образует с железом химических соединений, располагается на межзеренных границах и дефектных местах решетки железа и приводит к дополнительному увеличению среднего размера глобулы.

Изучена зависимость электросопротивления пленок железа от толщины и показана доминирующая роль отношения средних размеров глобулы и зерна, которое является приближенной оценкой изменения общей протяженности межзеренных границ с толщиной пленки.

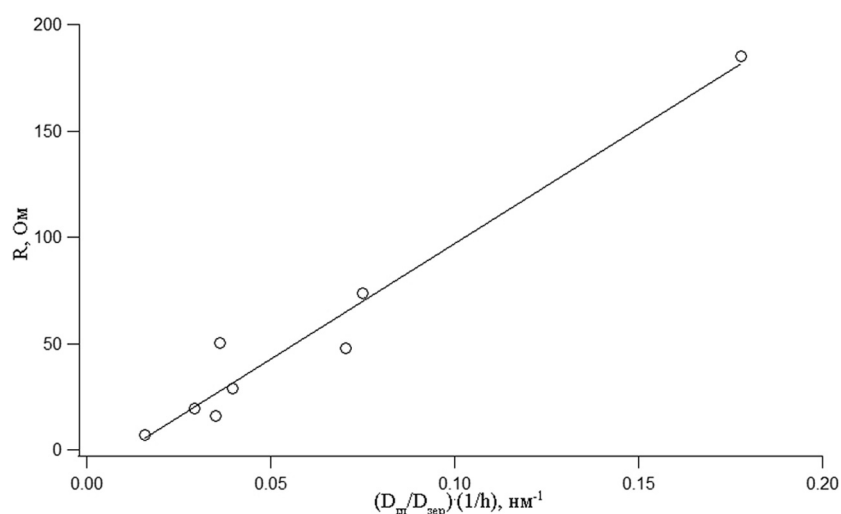


Рис. 8. Зависимость электросопротивления пленок железа от величины $\frac{D_{\text{гл}}}{D_{\text{зер}}} \cdot \frac{1}{h}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schloemann E., Tuistion R., Weissman J., et al.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 63(8). P. 3140—3142.
2. *Chen S. Tsai, Jun Su, Chin. C. Lee* // IEEE Tsans. On Magn. 1999. V. 35. № 5. P. 3178—3180.
3. *Wolf S. A., Treger D.* // IEEE Transaction on Magnet- ics. 2000. V. 36. № 5. P. 2748—2751.
4. *Gubbiotti G., Carlotti G., D'Orazio F., et al.* // Sur- face Science 2000. V. 454—456. P. 891—895.
5. *Xiaofang B., Shengkai G., Huibin X., et al.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2002. V. 241. P. 157—161.
6. *Антонец И. В., Голубев Е. А., Котов Л. Н.* // По- верхность. рентген., синхротрон. и нейтрон. исследова- ния. 2007. № 8. С. 65—71.
7. *Антонец И. В., Котов Л. И., Некипелов С. В. и др.* // Радиотехн. и электрон. 2004. № 10. С. 1243—1250.
8. *Антонец И. В., Котов Л. Н., Некипелов С. В. и др.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 102—106.
9. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.
10. *Sadashivaiah P. J., Sankarappa T., Sujatha T., et al.* // Vacuum. 2010. V. 85. P. 466—473.
11. *Афонин Н. Н., Логачева В. А., Шрамченко Ю. С. и др.* // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 821—825.
12. *Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А.М. и др.* // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1074—1078.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах / под ред. Н.П. Ляки- шева. 1996.
14. *Pekala K., Pekala M.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5—8. P. 819—822.
15. *Xuesong J., Huibin X, Shengkai G.* // SCIENCE IN CHINA (Series E). 2001. V. 44. P. 83—88.

Салтыков Сергей Николаевич — к.х.н, доцент ка- федры химии Липецкого государственного техническо- го университета; тел.: (473) 2208445, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Saltykov Sergey N. — PhD (chemical sciences), associ- ate professor, Lipetsk State Technical University; tel.: (473) 2208445, e-mail: saltsn@lipetsk.ru