

УДК 539.216.2:54-165:546.72'74

## ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

© 2004 г. Ю.П. Афиногенов, Е.Г. Гончаров, В.Н. Ховив, Е.Н. Ветрова, Т.А. Мячина

*Воронежский государственный университет*

В работе представлены результаты термического оксидирования тонкопленочных железо-никелевых твердых растворов вблизи чистых компонентов, как со стороны железа, так и со стороны никеля, полученных методом магнетронного напыления на пластины монокристаллического кремния. Показано, что на монотонно изменяющихся зависимостях состав-свойство появляются особые (аномальные) точки, выраженные в виде экстремумов. Для системы Fe-Ni и Ni-Fe такая точка соответствует содержанию легируемого металла около 1 ат.%. Предполагается, в данных областях, образование более совершенных по составу оксидов железа и никеля, которые изначально обладают дефицитом металла ( $Fe_3O_4$ , FeO, NiO) или кислорода ( $Fe_2O_3$ ). При окислении Ni-Fe обнаружены также совместные соединения этих металлов, такие как NiFe и  $NiFe_3$ .

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время построение диаграмм состав-свойство используется во многих разделах неорганической химии и химической технологии, в материаловедении при создании новых материалов с заранее заданными свойствами (жаропрочных, сверхпроводниковых, магнитных и др. материалов)[1].

Не всегда зависимости состав-свойство носят монотонный характер, иногда на них появляются экстремальные (особые, аномальные) точки. Для целого ряда бинарных систем в массивном состоянии они были обнаружены в 70-80 гг. прошлого века. Но в связи с возросшим интересом за последнее десятилетие к тонкопленочным твердым растворам интересно знать имеет ли в них место аномальное поведение некоторых характеристик металлов вблизи чистых компонентов.

Наиболее изученной за последнее время системой, отвечающей всем вышеперечисленным требованиям, является Cu-Ni [2,3].

В данной работе представлены результаты по изучению тонкопленочных твердых растворов Fe-Ni как вблизи железа, так и вблизи никеля, для которой также обнаружено проявление некоторых аномальных свойств.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение исследуемых пленок осуществляли в вакуумной установке магнетронным методом напыления, принципы которого изложены в ра-

ботах [4,5]. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать толщину, состав и структуру напыляемых материалов, условия их взаимодействия с подложкой и между собой. Осаждение железа и никеля производили из составной мишени на пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100), со слоем естественного оксида толщиной 2-5 нм. Высокосовершенная поверхность подложки (14 класс полировки) необходима для получения качественных тонкопленочных планарных структур, что позволяет использовать тонкие оптические методы (например, эллипсометрию[6,7]) для изучения различных процессов, протекающих в ходе химической модификации исходных материалов. Технологические параметры напыления представлены в табл.1. Перед процессом напыления вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления  $0,33 \cdot 10^{-2}$  Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении  $P_{Ar}$ . Толщина исходных металлических пленок задавалась током разряда  $I_p$  и временем напыления  $t$  при скорости осаждения  $V_{Oc}$ .

Полученные образцы имели зеркальную поверхность и являлись однородными по составу на всей поверхности, что было подтверждено эллипсометрическими измерениями. Пластины до окисления, с целью предотвращения оседания частиц пыли, хранились в закрытых боксах в вертикальном положении.

Режимы напыления тонкопленочных структур Fe-Ni и Ni-Fe

| Технологические параметры напыления | Fe-Ni                  | Ni-Fe                  |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------|
| $I_p, A$                            | 0,5                    | 0,5                    |
| $U_p, B$                            | 500                    | 470                    |
| $P_{Ag}, Па$                        | $133,32 \cdot 10^{-3}$ | $199,98 \cdot 10^{-3}$ |
| $V_{Oc}, \text{мм/мин}$             | 37,5                   | 50                     |
| $t, \text{мин}$                     | 26,7                   | 20                     |

Далее определяли точное процентное содержание каждого металла в образце (количественный анализ) с помощью сканирующего рентгеновского микроанализатора JXA-840. Этот прибор позволяет получать результаты с точностью до 0,01 ат.%. Изученный состав пленок лежал в диапазоне 0,1-7 ат.% каждого металла для соответствующей системы.

Окисление проводили в печи резистивного нагрева при постоянном подаче кислорода со скоростью 40 л/час. Температурные интервалы составили 150-350 °C, для системы Fe-Ni и 250-500 °C для Ni-Fe, время окисления составило для всех образцов 5-90 мин.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании эллипсометрических данных были определены оптические параметры исходных (неокисленных) образцов. Определение оптических параметров исходных образцов необхо-

димо для расчета толщины пленок после окисления. Коэффициенты преломления ( $n$ ), коэффициенты экстинкции ( $k$ ) подложки и пленок, а также толщины этих пленок определялись путем решения обратной задачи эллипсометрии [8].

При изучении таких характеристик пленок Fe-Ni и Ni-Fe как  $n$ ,  $k$ , энергия активации процесса окислирования, толщины окисленной пленки, скорости окислирования от состава наблюдается их немонотонное изменение, выраженное на зависимостях состав-свойство появлением экстремума вблизи чистого компонента.

#### 1. Обнаружение аномальных свойств системы Fe-Ni

В результате измерения оптических параметров тонкопленочных твердых растворов Fe-Ni были получены их зависимости от содержания никеля в пленках железа (рис. 1а). Из данной зависимости видно, что экстремальная точка соответствует содержанию никеля около 1 ат.%. Аналогичный локальный минимум наблюдается и на зависимости толщины оксидной пленки от состава

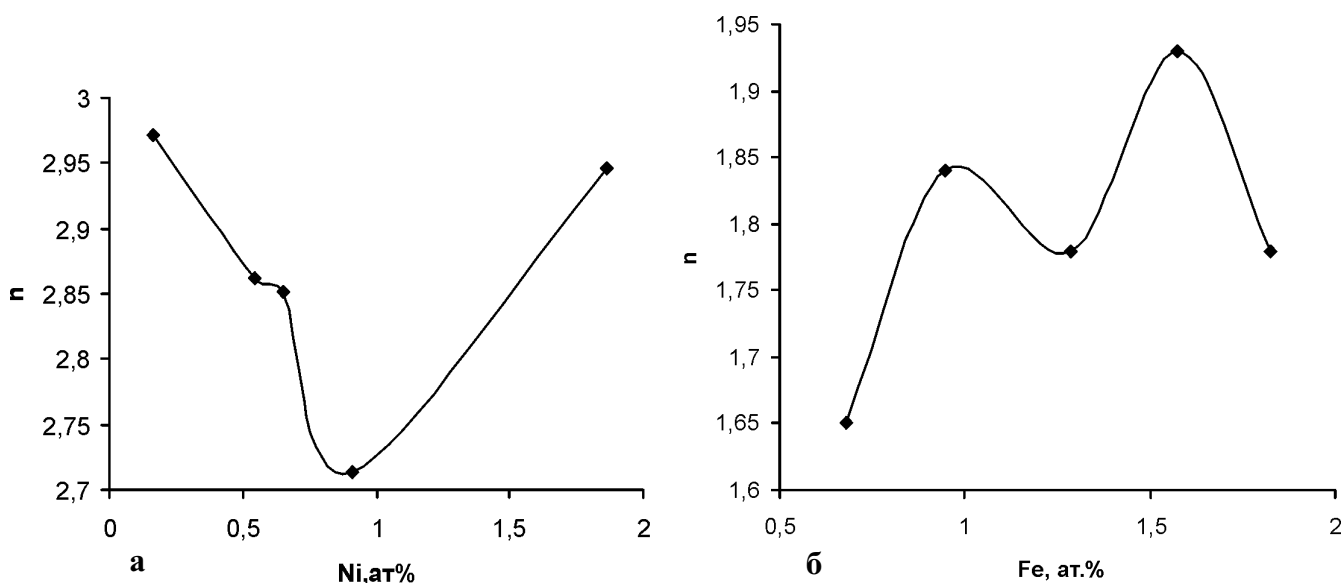


Рис. 1. Зависимость  $n$  от концентрации легирующего металла для тонкопленочных твердых растворов: а) Fe-Ni; б) Ni-Fe

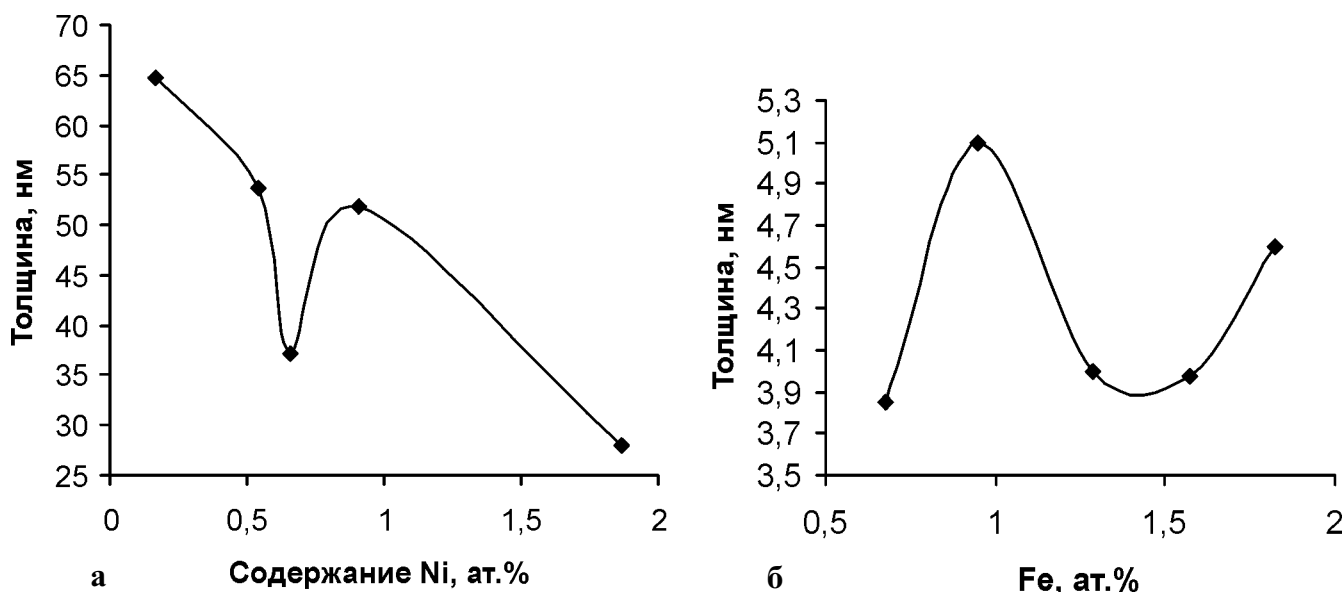


Рис. 2. Зависимость толщины окисленной пленки от состава: а) окисленная пленка Fe-Ni при  $t=90$  мин,  $T=300$  °C ; б) окисленная пленка Ni-Fe при  $T=300$  °C,  $t=90$  мин

ва (рис.2а). Причем по мере увеличения содержания никеля в образцах (для одного времени окисления при одной и той же температуре) толщина оксидного слоя уменьшается, следовательно, уменьшается и скорость окисления. Это хорошо согласуется с известной вакансионной моделью окисления металлов, согласно которой, скорость окисления процесса замедляется, если примесь ( $Ni^{2+}$ ) имеет степень окисления меньше чем основной материал ( $Fe^{3+}$ ) [9]. Таким образом, введение небольшой добавки никеля, способствует “залечиванию” вакансий и препятствует диффузии ионов железа к фронту реакции. Фазовый состав

окисленных пленок Fe-Ni представлен оксидами железа (III) различной модификации и оксидом  $Fe_3O_4$ . При изучении кинетики окисления пленок Fe-Ni была рассчитана также энергия активации процесса окисления (рис.3а).

## 2. Обнаружение аномальных свойств системы Ni-Fe

Проведя для тонких пленок Ni-Fe аналогичный эксперимент, что и для Fe-Ni, также были обнаружены экстремумы вблизи чистого компонента (никель) на зависимостях состав-свойство. В данном случае аномальная точка соответствует содержанию железа 0,95 ат.%. В отличие от предыдущей системы Fe-Ni, имеющей локальный минимум на

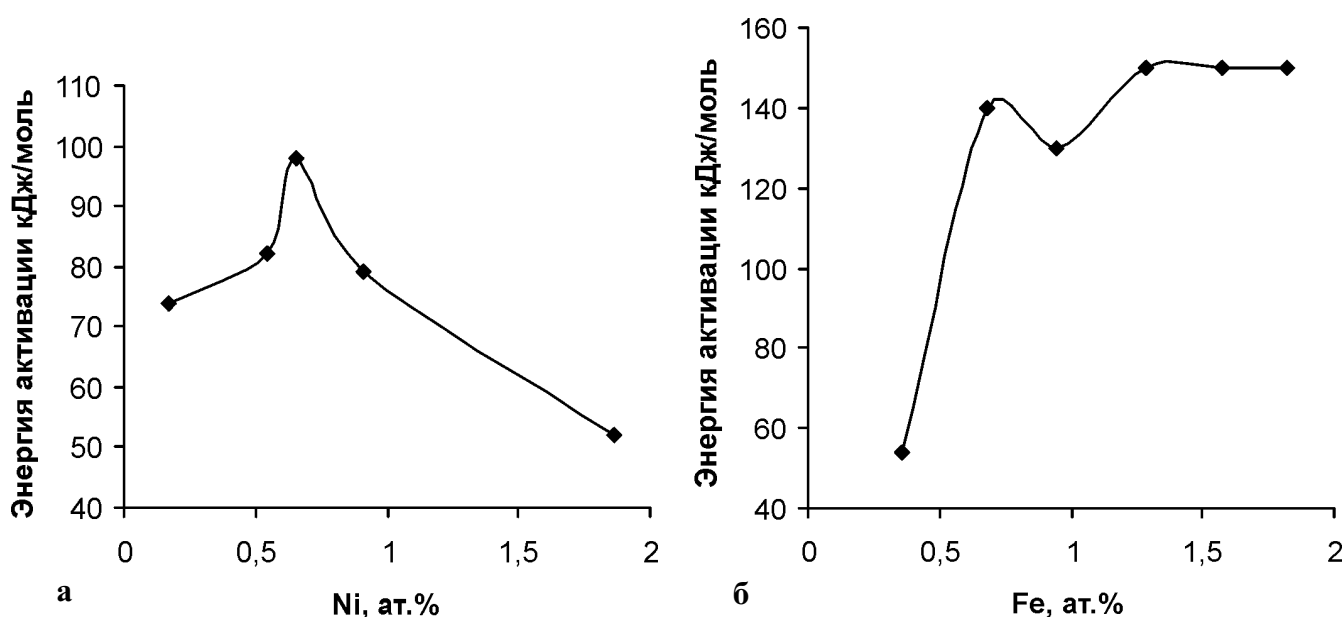


Рис. 3. Зависимость энергии активации от концентрации примеси: а) система Fe-Ni; б) система Ni-Fe

зависимости оптических параметров от состава, тонкие пленки Ni-Fe характеризуются появлением максимума на аналогичной зависимости (рис.1б). С увеличением концентрации железа в пленках Ni-Fe скорость окисления увеличивается, о чем свидетельствует увеличение толщины оксидной пленки для одного времени окисления при одной и той же температуре (рис.2б). В этом случае степень окисления основного материала ( $Ni^{2+}$ ) меньше, чем вводимой в него примеси ( $Fe^{3+}$ ) и согласно модели окисления металлов по вакансионному механизму это должно привести к увеличению скорости процесса окисления, что и наблюдалось в ходе эксперимента. Рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав окисленных пленок Ni-Fe более разнообразен, чем Fe-Ni: наряду с оксидами железа здесь присутствуют оксиды никеля состава NiO и  $Ni_2O_3$ , а также совместные соединения железа с никелем  $NiFe_3$ , NiFe. Интересно, что в окисленной пленке аномального состава не обнаружено никаких оксидов никеля, а на дифрактограммах пленок с содержанием железа 1,57ат.% самый высокий пик уже относится не к никелю, а к  $NiFe_3$ , предположительно, поэтому и возникает второй пик на зависимостях состав-свойство при этой концентрации. На рис.3б представлена зависимость от состава энергии активации, на которой также есть экстремум, имеющий противоположное направление по сравнению с аналогичной кривой для системы Fe-Ni (рис.3а).

### 3. Объяснение аномалий

Введение примесных атомов в матрицу основного вещества приводит к их взаимодействию между собой с образованием преципитатов и кластеров. Это возможно при достижении высоких концентраций легирующей примеси (~1-2ат.%), когда ее атомы находятся на достаточно близком расстоянии друг от друга.

Присутствие примесных кластеров в пленочной железо-никелевой системе может приводить к аномалиям различных свойств металла по сравнению с его нелегированным состоянием. Следует отметить, что при увеличении уровня концентрации примеси свыше того минимального предела, при котором начинает наблюдаться кластеризация, количество кластеров, а, следовательно, и примесных атомов, захваченных в кластеры, возрастает, что должно привести к более яркому проявлению аномальных свойств. Однако при дальнейшем увеличении концентрации примеси ее атомы, как свободные, так и находящиеся в кластерах, с большей вероятностью могут замещать атомы основного компонента в узлах решетки основ-

ного вещества. Этот процесс приводит к прекращению формирования кластеров примесных атомов. Вслед за этим следует наблюдать и снижение количественных характеристик аномальных свойств с ростом концентрации примеси.

Состав ни одного из трех известных оксидов железа ( $Fe_3O_4$ , FeO,  $Fe_2O_3$ ) не соответствует стехиометрическому (для первых двух оксидов характерен дефицит железа, для третьего – дефицит кислорода), для оксида никеля NiO характерен дефицит металла [10]. Не исключено, что в аномальной области для представленных оксидов состав наиболее близок к стехиометрическому.

### ВЫВОДЫ

1. Магнетронным способом напыления, получены тонкие пленки разбавленных твердых растворов Fe-Ni, Ni-Fe на поверхности монокристаллического кремния, характеризующиеся высокой степенью адгезии к подложке.

2. Изучен фазовый состав окисленных железо-никелевых пленок. Показано, что при окислении твердого раствора Fe-Ni преимущественно образуется оксид железа состава  $Fe_2O_3$ , а при окислении Ni-Fe наряду с оксидами железа образуются  $NiFe_3$  и NiFe, а также оксиды никеля NiO и  $Ni_2O_3$ .

3. При концентрации никеля (система Fe-Ni) в области 1ат.% скорость окислирования заметно снижается, о чем свидетельствует появление локального минимума на кривой зависимости толщины оксидной пленки от концентрации никеля. В случае окисления Ni-Fe ситуация диаметрально противоположная: наблюдается максимум на аналогичной зависимости состав-свойство, при содержании железа около 1ат.% аномальное поведение вблизи чистого компонента наблюдается и на других зависимостях состав (концентрация примеси)-свойство (оптические параметры, энергия активации).

4. Изменение скорости окисления хорошо согласуется с моделью окисления по вакансионному механизму, а наличие экстремумов связано с образованием более совершенного по составу оксида.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколовская Е. М., Казакова Е. Ф. Роль диаграмм состояния в современном материаловедении // *Металлы*, №6, 1992, с.169-174.
2. Ховив В. Н., Гончаров Е. Г., Удодова Е. Н. Окислирование тонких пленок твердых растворов медь-никель // *Конденсированные среды и межфазные границы*, т.3. №2. 2001.с.161-163.

3. Ховив А.М., Гончаров Е.Г., Ховив В.Н., Назаренко И.Н., Удодова Е.Н. Оксидирование тонких пленок никеля и твердых растворов медь-никель // Поверхность. 2002. №3. С.11-16.
4. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн.: Учеб. пособие. Кн. 6. Нанесение пленок в вакууме / В.Е. Минайчев. – М.: Высш. шк., 1989. 110с.
5. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь. 1982. 72с.
6. Пшеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л.: Химия, 1986. 152с.
7. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир. 1981. 583с.
8. Назаренко И.Н., Дорофеев Д.Л. Решение обратной задачи эллипсометрии для слоя с изменяющимся по толщине комплексным показателем преломления // Вестник ВГУ, сер. Химия–Биология, 2001. №1, С. 137-143.
9. О. Кубашевский, Б. Гопкинс Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1965. 428с.
10. П. Кофстад Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975, 400с.