

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНКИ ТИТАНАТА ЖЕЛЕЗА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Н. Н. Афонин, В. А. Логачева, Е. В. Бабушкина, Ю. В. Герасименко, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 30.11.2010 г.

Аннотация. Пленки титаната железа получали методом последовательного магнетронного распыления металлов Ti и Fe на монокристаллический кремний с последующим импульсной фотонной обработкой в вакууме, на воздухе и термоокислением. Распределения компонентов по глубине образцов исследовали методом вторично-ионной масс-спектрометрии, а фазообразование — методом рентгенофазового анализа. Установлено, что процесс послойного магнетронного распыления железа и титана на кремний сопровождается гетеродиффузией компонентов через межфазные границы Fe/Ti и Ti/Si. Импульсная фотонная обработка пленочной системы Fe—Ti в вакууме приводит к образованию силицида железа, а в атмосфере воздуха — к формированию оксидной пленки, состоящей из FeO и Ti_3O_5 . Формирование титанатов железа состава $Fe_2Ti_3O_9$, $FeTiO_3$ происходит в процессе термоокисления в потоке кислорода при температуре 973 К.

Ключевые слова: пленки титаната железа, магнетронное распыление, импульсно-фотонная обработка, метод вторично-ионной масс-спектрометрии, гетеродиффузия, силициды.

Abstract. Iron titanate films were prepared by magnetron sputtering method with layer-by-layer technique. Ti and Fe layers deposited on monocrystalline silicon substrate with subsequent thermal treatment and pulsed photon annealing in vacuum and in atmosphere, have been investigated. Components redistribution subject to thickness investigated by secondary-ion mass spectroscopy, phase formation — by X-ray diffraction method. It has been established that process of iron and titanium layer-by-layer magnetron sputtering on silicon substrate was accompanied by heterodiffusion of components through interphase boundaries Fe/Ti and Ti/Si. There was iron silicide formation during vacuum pulsed photon annealing of film system Fe—Ti and there were FeO and Ti_3O_5 phase formation during atmosphere pulsed photon annealing. $Fe_2Ti_3O_9$ and $FeTiO_3$ formation was the result of thermal treatment oxygen stream at 973 K.

Keywords: iron titanate film, magnetron sputtering, pulsed photon annealing, secondary-ion mass spectroscopy, heterodiffusion, silicides.

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические свойства магнитоэлектрических материалов позволяют их использовать в приборах, работающих на основе туннельных переходов, а в перспективе создавать приборы, преобразующие информацию в форме намагниченности в электрические сигналы и обратно без использования электрических токов (и, как следствие, без омических потерь).

Структурные, электронные и магнитные свойства соединения $FeTiO_3$ представляют интерес для материаловедения. $FeTiO_3$ в структуре ильменита является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.5 эВ [1] и используется

для производства различных многофункциональных устройств [2].

В работе [3] исследовался фазовый переход в массивных образцах $FeTiO_3$. Установлено, что для $FeTiO_3$ переход из фазы ильменита в фазу перовскита осуществляется при давлении выше 20 ГПа и комнатной температуре. При увеличении давления до 40 ГПа наблюдается сосуществование обеих фаз.

Тонкие пленки твердого раствора состава $FeTiO_3—Fe_2O_3$ с молярным соотношением составляющих 0,7:0,3 синтезировались при медленном охлаждении и резком нагреве при термическом отжиге [4]. Кристаллическая структура полученных образцов была преимущественно ромбоэдрической. Температура Нееля для медленно охлаждавшихся образцов составила 380 К, а для образ-

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., Бабушкина Е. В., Герасименко Ю. В., Ховив А. М., 2011

цов, подвергавшихся быстрому нагреву, составила 400 К. Измерения намагниченности показали возникновение ферромагнитной петли гистерезиса при комнатной температуре. Эпитаксиальные тонкие пленки твердого раствора состава FeTiO_3 — Fe_2O_3 с молярным соотношением 0,8:0,2 наносились на подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом импульсного лазерного осаждения. Исследование электрических и магнитных свойств полученных пленок показало, что синтезированный материал является полупроводником p -типа и ферромагнетиком с температурой Кюри около 270 К [5]. В работе [6] были синтезированы тонкие эпитаксиальные пленки твердого раствора ильменит-гематит FeTiO_3 — Fe_2O_3 . Температура Кюри такого твердого раствора была выше комнатной, а тип носителя заряда определялся соотношением исходных фаз.

Пленки твердого раствора на основе FeTiO_3 демонстрируют чрезвычайно многообразие магнитных характеристик в зависимости от условий синтеза и термической обработки. Термообработка сопровождается как химическим взаимодействием, так и процессом перераспределения компонентов в системе. Однако роль гетеродиффузии компонентов в процессе синтеза пленочных систем на основе FeTiO_3 исследована не была.

Цель работы — исследование фазообразования и перераспределения компонентов в процессе синтеза пленок титаната железа в зависимости от условий магнетронного распыления, импульсной фотонной обработки (ИФО) в вакууме, на воздухе, а также термоокисидирования в потоке кислорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (100).

Распыление пленок проводили в вакуумной установке магнетронным методом [7]. Для получения двухслойных металлических систем Fe—Ti распыление металлических слоев осуществляли в едином технологическом цикле. Перед процессом распыления вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления $P=0,33 \times 10^{-2}$ Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении $P_{\text{Ar}}=0,147$ Па.

Послойным осаждением была сформирована система: Fe—Ti—Si. Толщина пленок задавалась временем осаждения. При напряжении 370 В титан распыляли 3 минуты 20 секунд при силе тока $I=0,7$ А, а Fe — 5 минут 15 секунд при $I=0,5$ А. Материалом катода служили металлы Fe и Ti с со-

держанием примесей не более 0,01 ат. %. Толщина слоя каждого из металлов составляла ~ 200 нм.

После последовательного распыления металлов титана и железа образцы подвергли ИФО на модернизированной установке УОЛП-1М, предназначенной для импульсного фотонного отжига полупроводниковых пластин. ИФО проводили в вакууме ($P=6,7 \cdot 10^{-3}$ Па) и в атмосфере воздуха, с заданными параметрами энергии излучения поступающей на поверхность образца: $E_1=80$ Дж·см⁻² и сила тока $I=216$ А. Время облучения составило 1 и 1,2 с. Нагрев осуществлялся излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250.

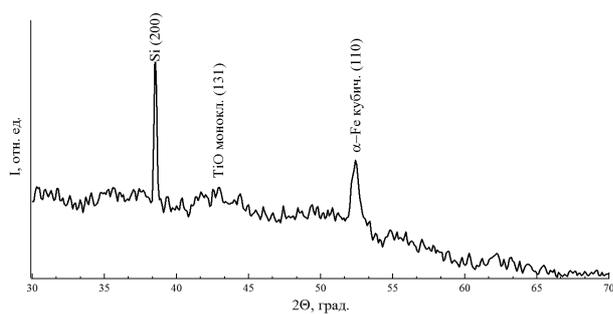
Распределения элементов по глубине пленочной системы определялось методом резерфордовского обратного рассеивания (РОР) [8, 9] с использованием методики, описанной в [10] и методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS7f с использованием травящего пучка первичных ионов Cs с энергией 3 КэВ. Пучок разворачивался на поверхности образца в растр квадратной формы со стороной 200 мкм, отбор вторичных ионов для анализа осуществлялся из центральной области растра диаметром 60 мкм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных систем проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением $0,1^\circ$ со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK_λ — излучение, $\lambda=1,79021$ Å). Во время съемки дифрактограмм пластины вращали вокруг нормали к отражающей поверхности для увеличения числа зерен, попадающих в отражающее положение. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и интенсивности (по максимуму и интегральные) дифракционных линий оценивали по специальным программам на ЭВМ. Рентгенофазовый анализ проводили, сравнивая полученные значения d_{hkl} с табличными данными ASTM. Микроструктуру и толщину пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм.

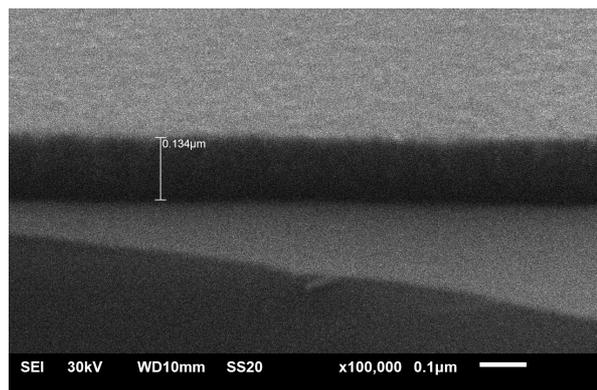
Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена дифрактограмма пленочной системы Fe—Ti—Si после послойного магнетронного распыления металлов. Распыление титана при остаточном давлении $P=0,33 \times 10^{-2}$ Па приводит к формированию оксид титана TiO моно-



а



б

Рис. 1. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) пленки после магнетронного послойного распыления Fe и Ti

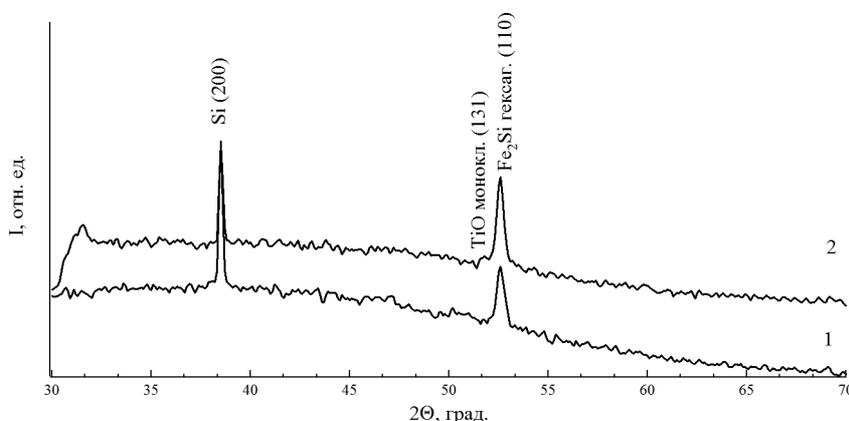


Рис. 2. Дифрактограмма пленочной системы Fe—Ti—Si после воздействия ИФО в вакууме в течение: 1 — 1 с и 2 — 1,2 с

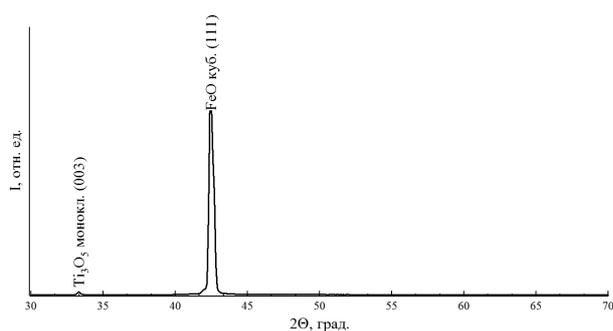
клинной модификации. В пленке также обнаружено железо α -Fe кубической модификации (110) ($a=2.857$ нм). Максимальный по интенсивности рефлекс принадлежит кремниевой подложке. Исследование сколов, проведенное на электронном микроскопе JSM-6510 LV, с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм показало, что формируются пленки толщиной 134 нм с гладкой поверхностью и резкой границей пленка-подложка. В пленке отчетливо выделяются два слоя: оксида титана толщиной 47 нм и железа толщиной ~ 104 нм (рис. 1б).

В результате ИФО в вакууме в течение 1 и 1,2 с в пленках образуется в качестве основной фазы силицид железа Fe_2Si гексагональной модификации (110) с параметрами решетки: $a = 4.052$ нм, $b = 4.052$ нм, $c = 5.086$ нм, и оксид титана TiO моноклинной сингонии (131) с параметрами решетки: $a = 9.340$ нм, $b = 4.142$ нм, $c = 5.855$ нм, рис. 2. Увеличение длительности ИФО приводит к росту интенсивности рефлексов, принадлежащих силициду железа (рис. 2, кривая 2).

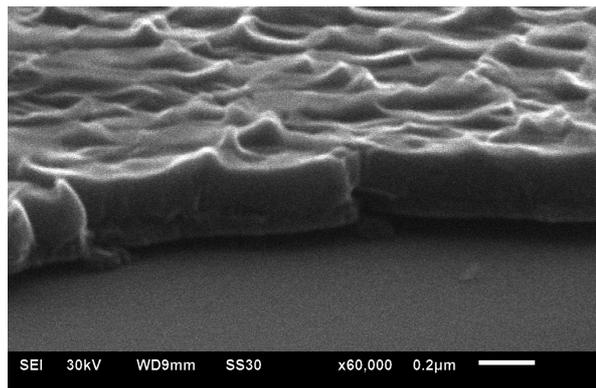
ИФО на воздухе приводит к формированию фаз: FeO кубической модификации (111) с параметрами решетки: $a = 4.29$ нм и Ti_3O_5 моноклинной модификации (003) (рис. 3а), и увеличению толщины пленки до ~ 250 нм (рис. 3б). На микрофотографии отчетливо видны два слоя: нижний, плотный, прилегающий к подложке, и верхний со значительной поверхностной шероховатостью. Отсутствие рефлекса от кремниевой подложки обусловлено увеличением толщины оксидной пленки в 2 раза по сравнению с исходной.

После термоокисидирования системы Fe—Ti—Si при $T=973$ К в течение часа произошло образование сложных оксидов титана и железа: $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ гексагональной структуры (500), FeTiO_3 орторомбической структуры (103). В пленке остаются сформированные ранее в процессе ИФО силицид железа Fe_2Si и оксид титана Ti_3O_5 (рис. 4).

АСМ-изображения поверхности оксидных пленок в системе Fe—Ti—Si после термоокисидирования при $T=973$ К представлены на рис. 5а. Формируемая пленка имеет гладкую поверхность



а



б

Рис. 3. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) пленочной системы Fe—Ti—Si после ИФО на воздухе

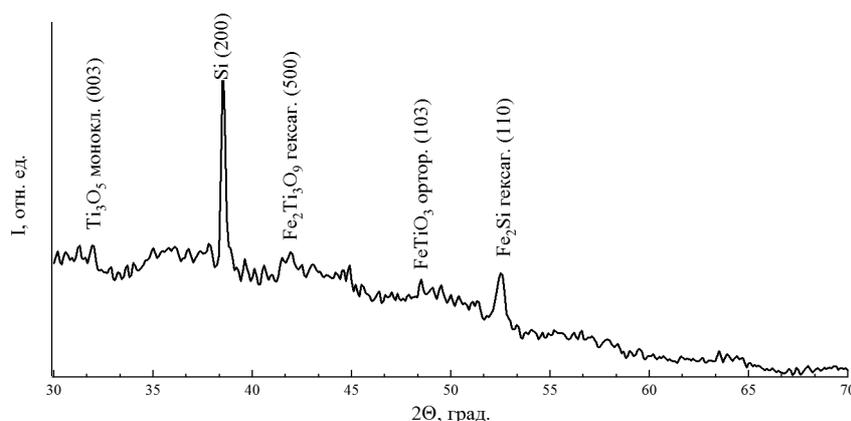


Рис. 4. Дифрактограмма системы Fe—Ti—Si после термоокислоразложения в течение 1 часа при $T=973$ К

со средним значением шероховатости 14.6 нм. Для этой пленки характерны большие зерна — размером от 60 до 80 нм и высотой (Z) до 80 нм, однако, большие зерна состоят из мелких зерен, размером до 8 нм (рис. 5в). Гистограммы плотности распределений высот Z представлены на рис. 5г. Пленки отличаются однородностью рельефа поверхности, о чем свидетельствует одинаковая плотность распределения (10^3) в интервале от 60 до 80 нм. Неоднородность пленки по составу подтверждает АСМ-изображение поверхности пленок, полученное в режиме фазового контраста, позволяющем обнаружить фазы с различными свойствами (рис. 5б).

Полагая, что фазообразование контролируется процессом массопереноса, после каждого этапа синтеза исследовали распределения компонентов в формируемой пленке.

Как видно из рис. 6, на котором представлены полученные методом РОР распределения концентраций компонентов по глубине системы Ti—Si, процесс магнетронного распыления титана на

кремний сопровождается появлением на межфазной границе (МФГ) переходной концентрационной области толщиной 30—40 нм. Кислород в количестве 10 ат. % равномерно распределяется по глубине пленки титана и в кремний не переходит. Появление кислорода в формирующейся пленке титана связано с остаточным давлением в камере магнетронного распыления $\sim 1 \times 10^{-2}$ Па.

На рис. 7—9 представлены полученные методом ВИМС распределения компонентов по глубине после послойного осаждения методом магнетронного распыления пленочной системы железо-титан на монокристаллический кремний (рис. 7), импульсно-фотонной обработки в вакууме (рис. 8) и на воздухе (рис. 9).

Магнетронное распыление железа стимулирует проникновение титана в кремний, увеличивая переходную по концентрации область до ~ 100 нм. На межфазной границе Fe/Ti наблюдается симметричный характер распределений между железом и титаном (кривые 1, 2), что свидетельствует о взаимной диффузии этих компонентов в процессе

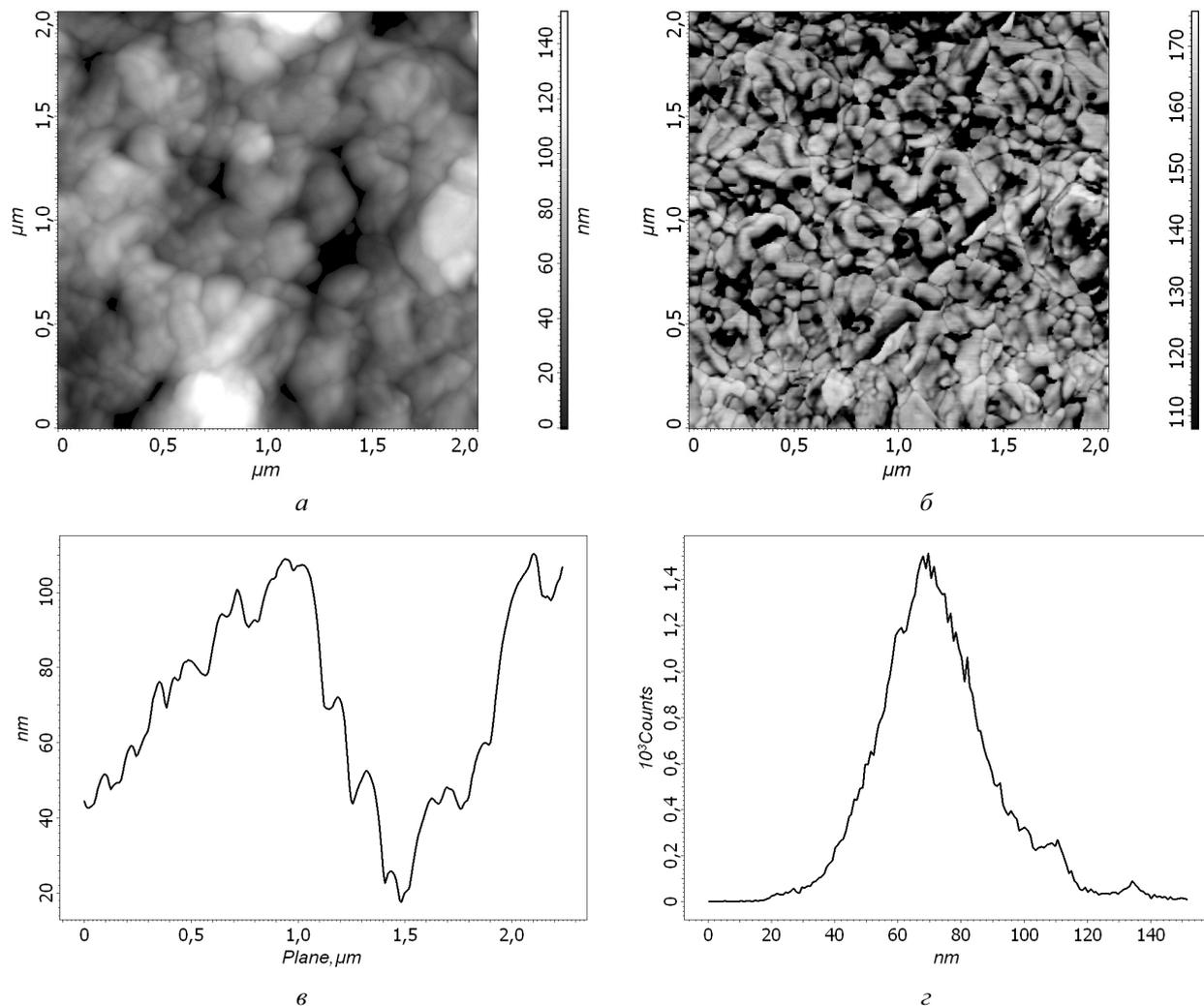


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности 2×2 мкм² пленки после термоокислорования системы Fe—Ti—Si при $T=973$ К в течение 1 часа: а — поверхность пленок, б — фазовый контраст, в — сечения рельефа поверхности; г — гистограммы плотности распределения значений высоты (Z) для всего изображения

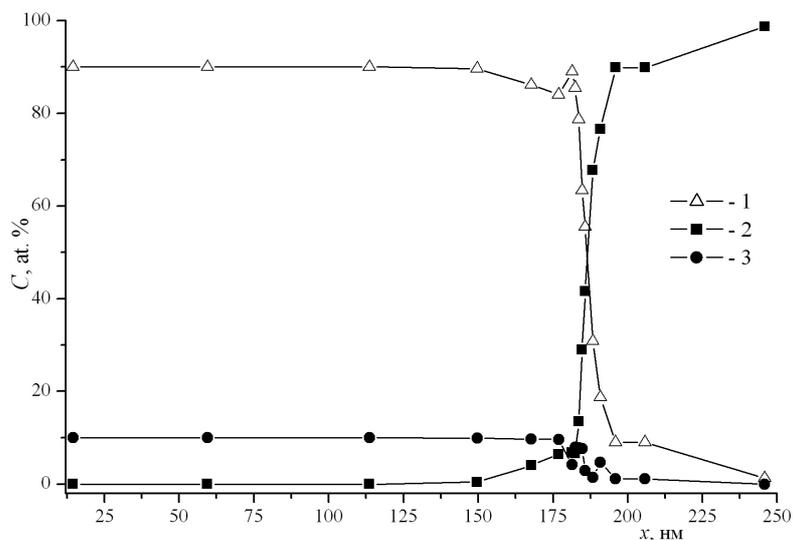


Рис. 6. Концентрационные распределения титана, кремния и кислорода по глубине системы Ti—Si после магнетронного распыления титана: точки 1 — Ti, 2 — Si, 3 — O (метод POP)

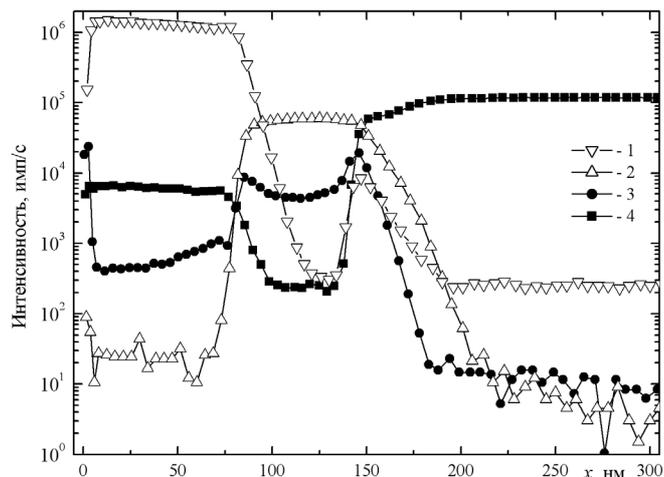


Рис. 7. Распределения компонентов по глубине системы Fe—Ti—Si после послойного магнетронного распыления металлов на кремний: точки 1 — Fe, 2 — Ti, 3 — O и 4 — Si (метод ВИМС)

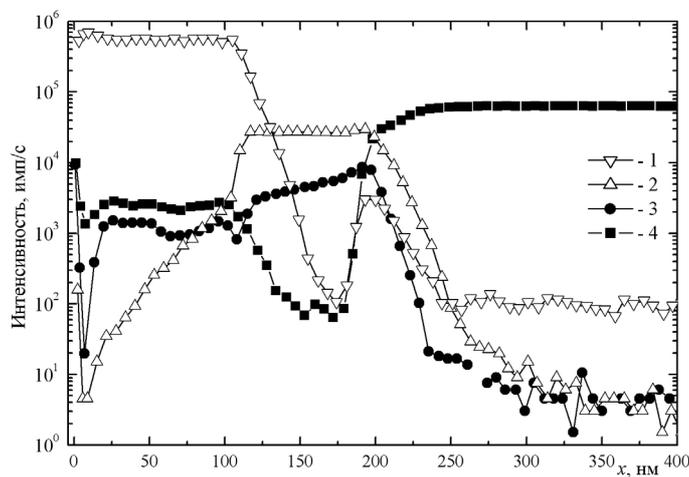


Рис. 8. Распределения компонентов по глубине системы Fe—Ti—Si после послойного магнетронного распыления металлов на кремний и ИФО в вакууме: точки 1 — Fe, 2 — Ti, 3 — O и 4 — Si (метод ВИМС)

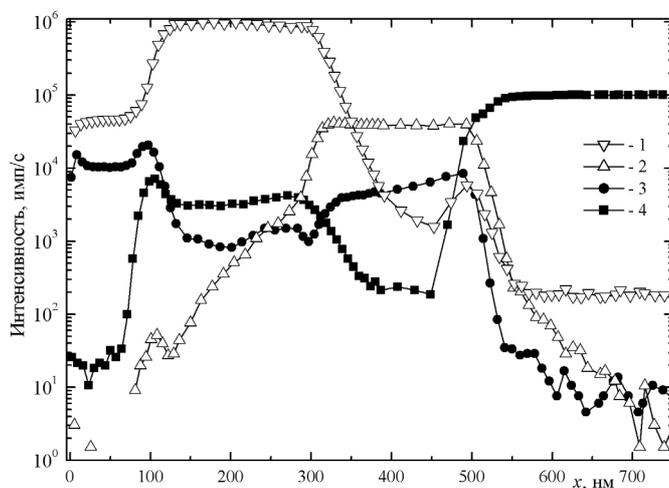


Рис. 9. Распределения компонентов по глубине системы Fe—Ti—Si после послойного магнетронного распыления металлов на кремний и ИФО на воздухе: точки 1 — Fe, 2 — Ti, 3 — O и 4 — Si (метод ВИМС)

магнетронного распыления. Проникая в пленку титана, железо накапливается на МФГ Ti/Si, о чем свидетельствует локальный максимум на распределении железа (кривая 1). В этой области железо, по-видимому, находится в несвязанном состоянии и способно к глубокой диффузии в кремний, что подтверждается формой распределения и уровнем содержания железа в кремнии.

Титан и железо, проникая в приповерхностную область кремния, ослабляют его межатомные связи, способствуя переходу части атомов кремния в свободное, способное к миграции состояние. От МФГ Ti/Si свободные атомы кремния диффундируют к поверхности пленочной системы, обогащая пленку железа (кривая 4). Однородный характер распределения кремния по глубине пленки железа свидетельствует о быстрой диффузии атомов кремния в железе и сегрегации их на межзеренных границах. В условиях магнетронного распыления не происходит химического взаимодействия железа с кремнием с образованием силицидов железа, что подтверждается данными РФА (рис. 1).

Кислород равномерно распределяется по глубине пленки титана, связывается им, формируя оксидные фазы (рис. 7, кривая 3). Локальные максимумы распределения кислорода, совпадающие с межфазными границами Ti/Si и Fe/Ti, обусловлены, вероятно, наличием поля механических напряжений, возникающих вследствие кристаллохимического несоответствия компонентов.

ИФО в вакууме пленочной системы Fe—Ti—Si сопровождается дальнейшим проникновением титана в пленку железа. Воздействие ИФО приводит к созданию условий для образования фазы силицида железа Fe₂Si, регистрируемой РФА (рис. 2).

В процессе ИФО на воздухе титан также проникает в пленку железа. Однако сопутствующий процесс окисления приводит к увеличению концентрации кислорода в пленке железа на порядок, и на поверхности пленочной системы образуется фаза оксида железа FeO толщиной ~70 нм, рис. 9.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально, методом ВИМС, установлено, что процесс послойного магнетронного распыления железа и титана на кремний сопровождается гетеродиффузией компонентов через межфазные границы Fe/Ti и Ti/Si. Распыление железа на пленку титана стимулирует проникновение последнего в кремниевую подложку. Железо накапли-

вается на МФГ Ti/Si и однородно легирует приповерхностную область кремния. ИФО в вакууме и на воздухе активирует проникновение титана в пленку железа.

Магнетронное распыление второго металла — железа, — сопровождается появлением кремния в пленочной системе Fe—Ti. ИФО в вакууме приводит к однородному распределению кремния по глубине пленки железа и химическому взаимодействию кремния с железом с образованием силицида Fe₂Si, что подтверждается данными РФА.

Методом РФА установлено, что ИФО пленочной системы Fe—Ti на воздухе приводит к формированию оксидной пленки, состоящей из FeO и Ti₃O₅. Термоокисидирование в потоке кислорода в присутствии в пленке силицида железа Fe₂Si и оксида титана Ti₃O₅ сопровождается образованием титанатов железа Fe₂Ti₃O₉ гексагональной структуры и FeTiO₃ орторомбической структуры.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 16.740.11.0023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ginley D. S., Butler M. A. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 2019.
2. Hojo H., Fujita K., Tanaka K., et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 142503.
3. X. Wu, G. Steinle-Neumann, O. Narygina, I. Kantor, C. McCammon, S. Pascarelli, G. Aquilanti, V. Prakapenka, L. Dubrovinsky Iron oxidation state of FeTiO₃ under high pressure // Physical Review B, 2009, Vol. 79, P. 094106.
4. Woochul Kim, Sung Wook Hyun, Dong Gyun You, et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. V. 320. № 20. P. e853—e856.
5. Hojo H, Fujita K., Tanaka K., Hirao K. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 310. № 2. Part 3. P. 2105—2107.
6. Tanaka K., Fujita K., Nakashima S., et. al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. V. 321. № 7. P. 818—821.
7. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
8. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.
9. Sandrik R., Kobzev A. P., Shirokov D. V., Kliment V. // Physics Research B. 1993. V. 75. P. 392—396.
10. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачева В. А. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.

Афонин Николай Николаевич — д.х.н., профессор, старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна — к.х.н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Бабушкина Елена Владимировна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры общей и неогранической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-мат. н., д.х.н., профессор, первый проректор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru

Afonin Nikolay N. — grand PhD, senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Logachova Vera A. — PhD (chemistry), leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Babushkina Elena V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer of chair of the general and inorganic chemistry Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

Gerasimenko Yuliya V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru