

## ВЗАИМОПРОНИКНОВЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ НАПЫЛЕНИИ

© 2010 С. Н. Салтыков, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 01.02.2010 г.

**Аннотация.** Изучен фазовый состав одно- и двухкомпонентных пленок системы «железо-медь» на кремниевой подложке. Получено и сопоставлено распределение концентраций элементов по глубине двухслойных пленок двух типов: тонкий слой меди на поверхности железной пленки и тонкий слой железа на поверхности медной. Выявлено развитие диффузии атомов железа из нижнего слоя в верхний с вытеснением атомов меди.

**Ключевые слова:** железо, медь, пленка, структура.

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение металлических материалов в состоянии тонких пленок [1], глубокий фундаментальный аспект их физико-химических характеристик [2] и многообразие способов получения [3] диктуют необходимость изучения в каждом конкретном случае. Так, модификация поверхностного слоя стальных объектов путем введения легирующего металла позволяет получить покрытия, обладающие комплексом особых свойств [4]. Например, легирование низкоуглеродистой стали медью позволяет получить уникальное сочетание высокой прочности и ударной вязкости [5]. Исследованию особенностей строения железных и медных наноматериалов посвящено большое количество работ. Так, в [6, 7] рассматриваются особенности фазового состава системы Fe-C при добавлении меди. Авторы [8—11] исследовали структурные особенности тонких пленок меди и железа. В тонких покрытиях фактором, определяющим такие свойства, являются состав и структура переходной области между металлами подложки и покрытия. Именно поэтому изучение взаимодействия железа и меди в тонкопленочном состоянии представляет не только научный, но и практический интерес. Целью настоящей работы явилось исследование взаимопроникновения железа и меди в тонких двухслойных пленках при послойном напылении и отжиге, а также структурные особенности их строения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Двухслойные тонкие пленки получали магнетронным напылением железа и меди на плоскость

монокристаллического кремния (100) в вакууме, режимы нанесения и фотонного отжига которых описаны ранее [12]. Для эксперимента получали двухслойные пленки двух видов путем напыления на кремний: I — слоя железа (240 нм), а на него слоя меди (60 нм), II — слоя меди (240 нм), а на него слоя железа (40 нм), обозначенные в работе как: Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) и Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм) соответственно. Изучали строение образцов до и после фотонного отжига. Структуру пленок исследовали методом рентгено-фазового анализа (РФА, дифрактометр ARL X'TRA, медное излучение,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) с анализом результатов на основе базы данных ICDD [13]. Скол пленки изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, прибор JSM-6380 LV), а распределение элементов по глубине пленки — неразрушающим методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) на пучках протонов и однозарядных ионов гелия — 4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований [14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### ПЛЕНКИ Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм)

Результаты РФА свидетельствуют (рис. 1 кривая 1), что на дифрактограммах пленок без фотонного отжига рефлексы меди в собственной фазе не обнаруживаются, хотя на РЭМ-изображении скола (рис. 2а) граница тонкого слоя меди видна отчетливо. Это означает, что состояние меди на поверхности железа близко к аморфному. Имеется слабый рефлекс, отвечающий ОЦК-решетке  $\alpha$ -железа, а

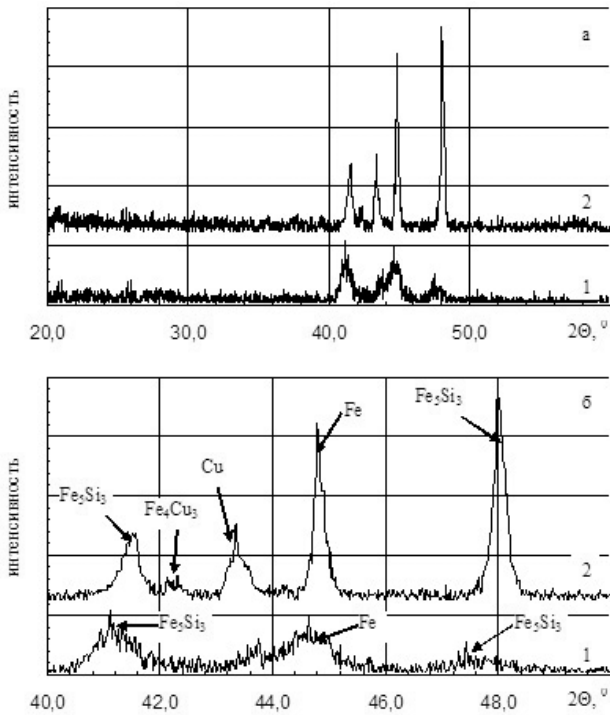


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ее фрагмент (б) пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (1) и после (2) фотонного отжига

также рефлекс, соответствующий силициду железа состава  $Fe_3Si_3$ . Характерно, что в пленке чистого железа рефлексы силицида полностью отсутствуют [15], то есть его формирование развивается только в ходе напыления меди, что связано с разогревом железной подложки. Результаты распределения элементов по глубине пленки показали (рис. 3а), что на ее поверхности присутствует только медь, а железо отсутствует полностью. То есть при напылении меди на железо процесс «вбивания» атомов меди вглубь не происходит. На глубине порядка 60 нм количество меди становится равным нулю, а железа — максимальным. Характерно, что

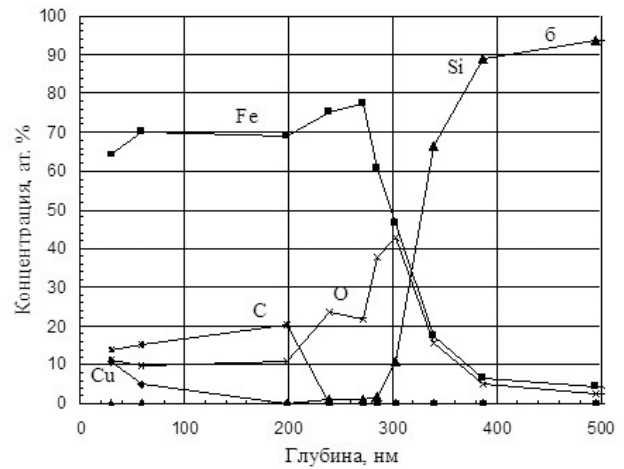
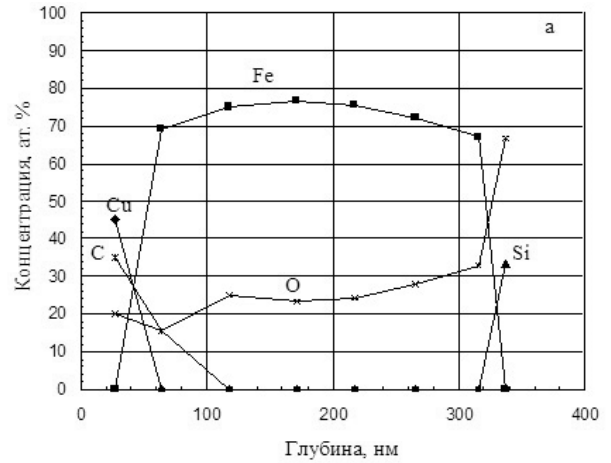
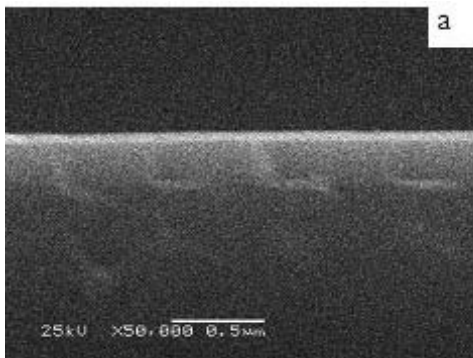


Рис. 3. Распределение элементов по глубине пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

концентрации и железа, и меди изменяются скачкообразно (рис. 3а), что свидетельствует о резкой границе между слоями металлов и дополнительно подтверждено результатами РЭМ (рис. 2а). Другими словами, толщина «переходной» зоны между металлами в условиях нашего эксперимента неразличима.

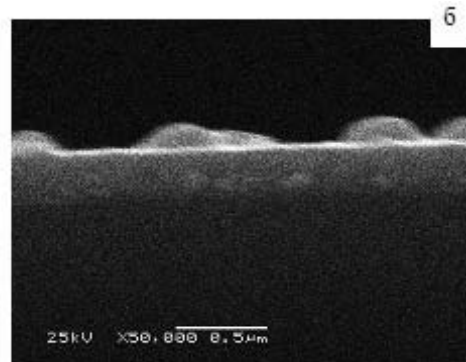


Рис. 2. Электронные микрофотографии скола пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

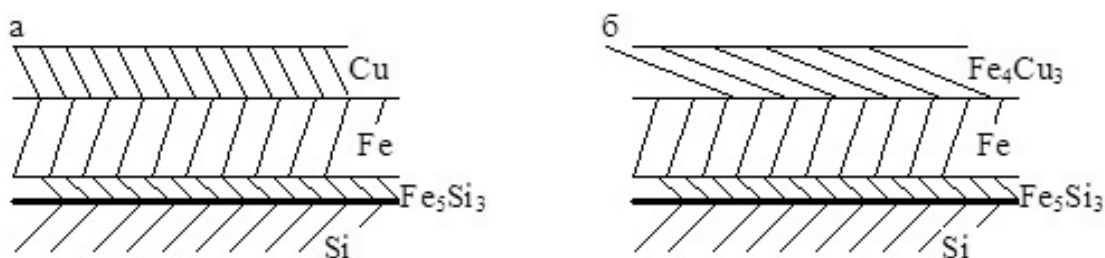


Рис. 4. Схема строения пленки Si/Fe (240 нм)/Cu (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

Фотонный отжиг пленки приводит к существенным изменениям распределения элементов по ее глубине. Видно (рис. 3б), что на поверхности пленки имеется железо, которое до отжига находилось под слоем меди. Присутствие меди отмечается до глубины 60 нм, что коррелирует с исходной толщиной медного слоя. Количество железа остается практически неизменным до глубины порядка 200 нм от поверхности. Дифрактограмма пленки после отжига (рис. 1 кривая 2) содержит те же рефлексы, что и до отжига, но их интенсивность существенно возрастает. По-прежнему сохраняется силицид железа и протекает кристаллизация железа в ОЦК-решетку. Однако дополнительно появляется слабый рефлекс, отвечающий химическому соединению  $Fe_4Cu_3$ , и рефлекс меди. Таким образом, можно полагать, что в ходе отжига пленки происходит диффузия железа через тонкий слой меди, вытеснение ее атомов атомами железа и образование новой фазы.

Известно [2], что рост металлической пленки на металлической поверхности можно отнести к механизму Франка и Ван дер Мерве, а на кремниевой — к механизму Странского-Крастанова. Расчет параметра несоответствия ( $f_0$ ) [2], определяющего знак деформации на основе данных о параметрах решетки [13] и исходя из того, что слой железа является подложкой для меди, приводит к значению  $f_0 \approx -0,26$ . Отрицательное значение свидетельствует, что при напылении меди и последующем отжиге происходит деформационное растяжение пленки. С другой стороны, нижний слой железа формируется на кремниевой подложке и для такой пленки  $f_0 \approx +0,47$ , что свидетельствует, наоборот, о сжатии железной пленки при отжиге. Таким образом, в ходе отжига двухслойной пленки возможна ее деформация как в сторону сжатия (слой железа на кремнии), так и в сторону растяжения (слой меди на железе). Схематично процессы, протекающие в такой двухслойной пленке, можно представить следующим образом (рис. 4). Напыление меди на

исходный слой железа сопровождается появлением резкой границы между слоями без взаимной диффузии этих элементов друг в друга с формированием силицида железа в объеме пленки (рис. 4а). Фотонный отжиг пленки приводит к интенсификации силицидообразования, а также к вытеснению атомов меди атомами железа и формированию соединения  $Fe_4Cu_3$  вместо слоя меди (рис. 4б).

#### ПЛЕНКИ Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм)

Результаты РФА пленок до отжига показывают (рис. 5 кривая 1), что рефлексы железа отсутствуют, а имеется слабый рефлекс меди и соединения  $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$ . Соотнесение этих данных с результатами РОР (рис. 6а) свидетельствует, что на поверхности пленки имеется только железо, являющееся ее верхним слоем, а медь полностью отсутствует. Граница между слоями является четкой, как по данным РОР, так и по результатам РЭМ (рис. 7а),

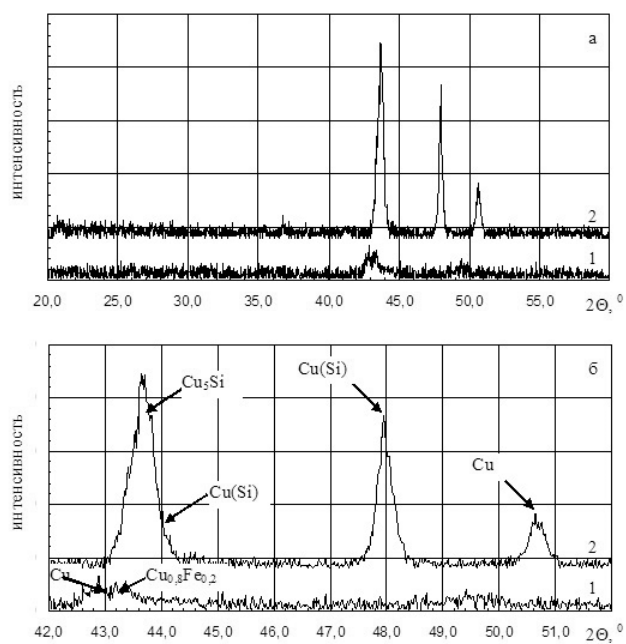
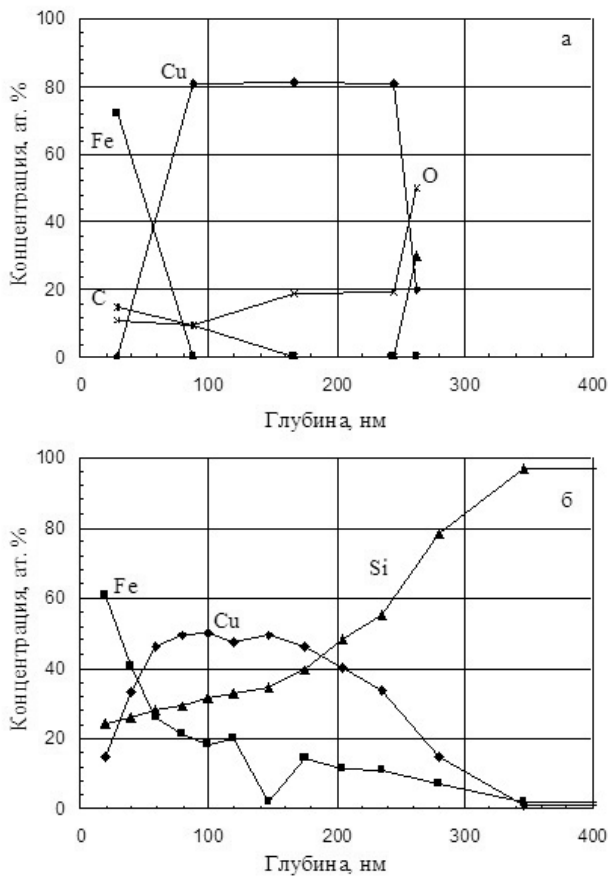


Рис. 5. Дифрактограммы (а) и ее фрагмент (б) пленки Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм) до (1) и после (2) фотонного отжига



**Рис. 6.** Распределение элементов по глубине пленки Si/Cu (240 нм)/Fe (60 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

то есть в ходе напыления железа на медный слой химическое соединение  $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$  формируется в тонкой переходной области, что объясняет слабый рефлекс на дифрактограмме.

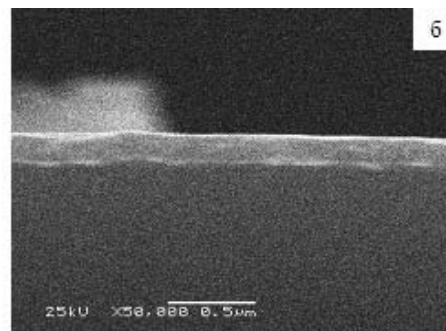
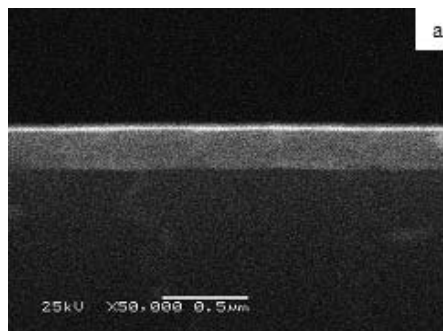
Фотонный отжиг пленки изменяет как дифракционную картину (рис. 5 кривая 2), так и результаты РОР (рис. 6б). В отожженной пленке кроме фазы меди обнаруживается рефлекс ее силицида  $Cu_3Si$ ,

а также твердого раствора кремния в меди. Какие-либо фазы железа не обнаружены. Следует отметить, что интенсивность рефлекса  $Cu_3Si$  значительно выше, чем  $Fe_5Si_3$  в предыдущем случае (рис. 3б). Такой результат представляется вполне закономерным, если принять во внимание, что вероятность образования силицидов в системе Cu-Si выше, чем в системе Fe-Si, также как и образование твердого раствора кремния в меди, что следует из термодинамического описания этих систем [16]. Что касается распределения элементов по глубине пленки (рис. 6б), то в отличие от предыдущего случая на поверхности сохраняется преобладание железа, а также появляется некоторое количество меди. Параметр несоответствия  $f_0$ , рассчитанный для меди на кремнии и для железа на меди, составляет +0,33 и +0,21 соответственно, поэтому в ходе отжига развивается только сжатие пленки. Характерно, что кремний обнаруживается практически по всей глубине пленки, начиная уже от поверхности, что также подтверждает процессы и силицидообразования, и растворения кремния в решетке меди. Отсутствие рефлексов железа свидетельствует о растворении железа в решетке меди, поскольку его содержание равномерно уменьшается по всей глубине пленки.

Схематично фазовые превращения в пленках можно представить следующим образом (рис. 8). Напыление железа на медную подложку приводит к образованию соединения  $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$  в тонкой переходной области. После отжига образуется силицид меди и протекает растворение кремния в меди, а также диффузия железа в медь с сохранением решетки последней.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в однослойной пленке железа процесс силицидообразования протекает только в ходе ее фотонного отжига, тогда как в однослойной



**Рис. 7.** Электронные микрофотографии скола пленки Si/Cu (240 нм)/Fe (40 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

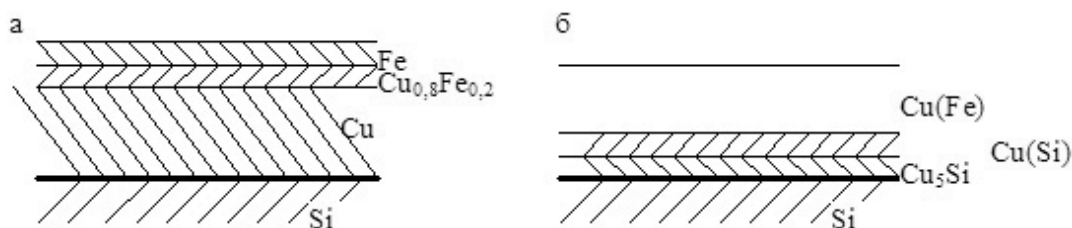


Рис. 8. Схема строения пленки Si/Cu(240 нм)/Fe (40 нм) до (а) и после (б) фотонного отжига

медной пленке силициды меди отмечены уже сразу после напыления.

Напыление тонкого медного слоя на железную пленку усиливает формирование силицида железа  $Fe_5Si_3$ , а после отжига происходит диффузия атомов железа на поверхность с вытеснением атомов меди и образованием соединения  $Fe_4Cu_3$ .

Напыление тонкого слоя железа на медную пленку приводит к образованию соединения состава  $Cu_{0,8}Fe_{0,2}$ . В ходе фотонного отжига протекает диффузия атомов меди через слой железа, а также усиливается образование силицида меди и твердого раствора кремния в решетке меди на границе «пленка-подложка».

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 414 с.
2. Иевлев В. М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 496 с.

3. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: «Сов. радио», Т. 2. 1977. 329с.
4. Гольштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985. 408 с.
5. Рашиников В. Ф., Морозов А. А., Урцев В. Н., Горностырев Ю. Н. // Сталь. 2007. № 2. С 104—106.
6. Silman G. I., Katynin V. V., Tarasov A. A. // Metal Science and Heat Treatment. 2003. VI. 45. №7. P. 1062.
7. Урцев В.Н., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. // ФММ. 2007. № 5. С. 968—973.
8. Fujime S. // Japan J. Appl. Phys. 1966. V. 5 № 11. P. 1029.
9. Hori A. // Chem. And Eng. Rev. 1975. V. 7. № 6. P. 28.
10. Josell D., Cezairliyan A., Heerden D., Murray B. T. // International Journal Thermophysics. 1997. V. 18. № 3. P. 761.
11. Табалов А. В., Березин В. М. // Изв. Челябинского научного центра, 2002. Вып. 3 (16). С. 36—38.
12. Салтыков С. Н., Харин А. Н., Ховив А. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 2. С. 147—151.
13. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.
14. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачева В. А. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.
15. Салтыков С. Н., Максименко А. А., Ховив А. М. // Вестник ВГУ: серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 2. С. 54—58.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 томах / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996.

Салтыков Сергей Николаевич — к.х.н, докторант Воронежского государственного университета, доцент кафедры химии Липецкого государственного технического университета; тел.: (4732) 276303; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Ховив Александр Михайлович — д.ф.-м.н., д.х.н., профессор, первый проректор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208869; e-mail: khoviv@vsu.ru

Saltykov Sergey N. — PhD, person working for doctor's degree of Voronezh State University, associate professor of Lipetsk State Technical University; tel.: (4732) 277303; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Khoviv Alexander M. — grant PhD, professor, the first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 208869; e-mail: khoviv@vsu.ru