

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНАТА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ (Ar+O₂) СОСТАВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ Fe — Ti

© 2010 В. А. Логачева, Е. В. Бабушкина, Ю. В. Герасименко,
А. А. Максименко, Н. Н. Афонин, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 16.09.2010 г.

Аннотация. Методом реактивного магнетронного распыления составных металлических мишеней (Fe — Ti) в плазме (Ar+O₂) синтезированы пленки титаната железа. Исследованием методами рентгенофазового анализа, резерфордского обратного рассеяния и атомно-силовой микроскопии установлено влияние парциального давления кислорода на структуру и фазовый состав оксидных пленок. Показано, что при содержании кислорода до 35% формируются пленки с атомарно гладкой поверхностью и резкой границей раздела пленка-подложка толщиной ~100 нм, состоящие из Fe₂TiO₄ в структуре шпинели и оксидов титана Ti₃O₅. Предложенная методика позволяет формировать пленки с размерами зерен 1—2 нм и регулярными порами размером ~3 нм.

Ключевые слова: магнетронное распыление, пленки титаната железа, атомно-силовая микроскопия, обратное резерфордское рассеяние.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию физических свойств материалов, характеризующихся, как минимум, двумя типами упорядочения (сегнетоэлектрическим и ферромагнитным), т.е. мультиферроиков, уделяется внимание из-за возможности их применения в технике для создания многофункциональных устройств. Благодаря взаимодействию между различными типами упорядочений в мультиферроиках могут появляться новые эффекты, например, магнитоэлектрический.

Ранее магнитоэлектрический эффект наблюдался во многих однофазных материалах [1]. В работе [2] был синтезирован при высоком давлении ильменит FeTiO₃ (который относится к титаномагнетитам), проявляющий и слабые ферромагнитные свойства при температуре ниже 120 К, и поляризацию сегнетоэлектрика. В исследовании [3] было показано, что пленки с симметрией $R\bar{3}$ были ферромагнитными при низких температурах, в то время как нестехиометричные пленки FeTiO_{3+δ} с симметрией $R\bar{3}c$ были антиферромагнитными при комнатной температуре.

Структурные, электронные и магнитные свойства FeTiO₃ представляют интерес для материаловедения. Титанат железа в структуре ильменита

является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.5 эВ [4, 5].

Магнитные и электрические свойства поликристаллического титаната железа исследовались в работе [2]. Поликристаллический FeTiO₃ (FeTiO₃-II) был синтезирован при высоком давлении 18 ГПа и температуре 1200 °С из ильменита. Полученные образцы имели гранулы размером около 400 нм. Поликристаллический FeTiO₃ проявляет сегнетоэлектрические свойства при комнатной температуре и ниже ее, а также ферромагнитные свойства при температуре ниже -153 °С.

Тонкие пленки твердого раствора состава FeTiO₃ — Fe₂O₃ с молярным соотношением составляющих 0.7:0.3 синтезировались при медленном охлаждении и резком нагреве в процессе термического отжига [6]. Кристаллическая структура полученных образцов была преимущественно ромбоэдрической. Температура Нееля для медленно охлаждавшихся образцов составила 107 °С, а для образцов, подвергавшихся быстрому нагреву, составила 127 °С. Измерения намагниченности показали возникновение ферромагнитной петли гистерезиса при комнатной температуре.

Таким образом, была установлена зависимость структурных, электронных и магнитных свойств

FeTiO₃ от условий синтеза и параметров термической обработки.

Целью настоящей работы являлся синтез пленок титаната железа методом реактивного магнетронного распыления в плазме (Ar+O₂) составных металлических мишеней Fe — Ti и исследование особенностей их структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Распыление металлов осуществляли в вакуумной установке магнетронным методом из составной мишени с соотношением содержания Ti и Fe 3 : 1. Остаточное давление в камере распыления составило $P_{\text{ост}} = 2.7 \times 10^{-3}$ Па, давление аргона $P_{\text{Ar}} = 8,7 \times 10^{-2}$ Па, ток разряда $I = 0,4$ А, время распыления 10 минут. Парциальное давление кислорода в смеси (Ar+O₂) изменялось от 34% до 64%. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости.

Фазовый состав пленочных систем определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK_α-излучение, $\lambda = 1.79021$ Å).

Распределение элементов по глубине пленочной системы исследовалось методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) [7, 8] с использованием методики, описанной в [9].

Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии

(АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO. Микрофотографии сколов пленок получали на электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм.

Измерения электросопротивления пленок проводились на постоянном токе в вакууме при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \times 10^{-3}$ Па. Образец зажимался между серебряными электродами. Электросопротивление измерялось с помощью многоканального мультиметра Keithley Integra 2700 стандартным четырехзондовым методом с относительной точностью $\sim 10^{-4}$ в режиме компенсации паразитных термоэдс. Скорость нагрева составляла 5 °/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав пленок после магнетронного распыления в плазме Ar составной металлической мишени Fe — Ti исследовался методом РОР. Не смотря на меньшее содержание железа в составной мишени для магнетронного распыления, скорость его распыления превышает скорость распыления титана в три раза, о чем свидетельствует большее содержание железа ($\sim 70\%$) в пленке, чем титана (рис. 1). Соотношение титана и железа 1 : 3 остается практически неизменным по всей толщине пленки, но в приповерхностной области толщиной ~ 100 нм обнаружен кислород, водород и углерод, что свидетельствует о проблемах, связанных с недостаточно хорошей предварительной

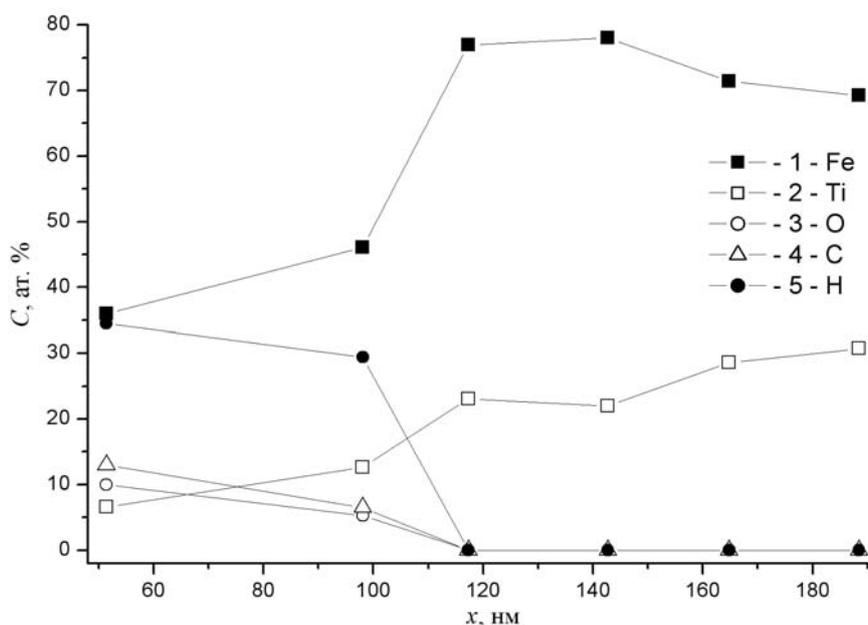


Рис. 1. Концентрационные распределения компонентов по глубине пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления составной мишени: точки 1 — Fe, 2 — Ti, 3 — O, 4 — C, 5 — H

откачкой камеры распыления. В глубине пленки присутствуют только титан и железо.

Электрические свойства пленок исследовали, измеряя сопротивление в процессе циклического (нагревание — охлаждение) отжига в диапазоне температур 50—650 °С в вакууме (рис. 2). В ходе первого цикла отжига (*кривая 1*) сопротивление исходной пленки (170 Ом) при увеличении температуры уменьшается, выходя на постоянный уровень 12 Ом. При последующем охлаждении (*кривая 1'*) оно увеличивается до 60 Ом, не восстанавливая свое первоначальное значение. В ходе последующего цикла (*кривая 2—2'*) при нагревании сопротивление уменьшается с 62 Ом до 12 Ом, а при последующем охлаждении увеличивается до 27 Ом. Такой характер поведения температурной зависимости сопротивления может быть обусловлен изменением фазового состава пленки в процессе вакуумного отжига с образованием силицидов железа. В ходе дальнейших термоциклов характер температурной зависимости сопротивления не изменяется. Это свидетельствует о том, что химические превращения произошли, в основном, в ходе первого термоцикла.

Формирование оксидных пленок осуществлялось методом магнетронного распыления составной мишени железо-титан в плазме аргона и кислорода. Было проведено исследование влияния парциального давления кислорода на структуру

композитных пленок в системе железо-титан. На рис. 3 представлена дифрактограмма пленки после магнетронного распыления составной Ti — Fe металлической мишени при содержании 35% (*кривая 1*) и 46,4% (*кривая 2*) кислорода в смеси (Ar+O₂). Основной по интенсивности рефлекс на дифрактограмме соответствует кремниевой подложке. Обнаружены были фазы: Fe₂TiO₄ [311] в структуре шпинели с параметром решетки $a=8,575$ Å и оксиды титана Ti₃O₅ моноклинной структуры.

Микрофотографии пленок позволили оценить их толщину, которая составила ~ 98 нм. Пленки имеют гладкую поверхность и резкую границу раздела с подложкой. Увеличение содержания кислорода до 64% не изменяет фазового состава, но приводит к формированию пленки со следами механических напряжений, связанных с несоответствием кристаллохимических параметров пленки и подложки, рис. 4а, б.

АСМ-изображения поверхности пленок после магнетронного распыления составной Ti — Fe металлической мишени при содержании 35% кислорода в смеси (Ar+O₂) представлены на рис 5. Формируемая пленка имеет гладкую поверхность со средним значением шероховатости 0,2 нм (рис. 5а) с характерным размером зерна до 2 нм, высотой (Z) от 0,5 нм до 2 нм (рис. 5б). Пленки отличаются однородностью рельефа поверхности, о чем свидетельствует одинаковая плотность рас-

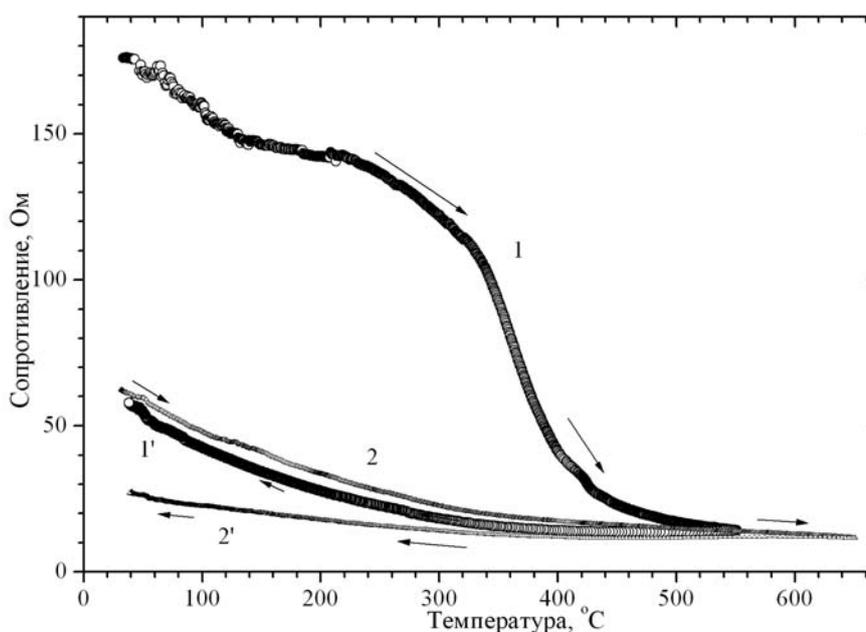


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления составной мишени. Кривая 1—1' — первый термоцикл, кривая 2—2' — второй термоцикл. 1, 2 — нагрев, 1', 2' — охлаждение

пределения (35) в интервале от 1 до 2 нм, рис. 5в. При большом (до 64%) содержании кислорода в газовой смеси сохраняется структура пленок, нанометровый размер зерен и пор (~3 нм), регулярность их расположения. На рис. 6 представлено АСМ-изображение поверхности пленок, полученное в режиме фазового контраста, позволяющем обнаружить 2 фазы с различными свойствами.

Пленки, полученные магнетронным распылением в плазме ($\text{Ag} + \text{O}_2$) при содержании 35% кислорода, обладали высоким сопротивлением 160 кОм. При увеличении температуры вакуумного отжига в диапазоне 50—550 °С сопротивление

существенно уменьшается — до 1,8 кОм (рис. 7, кривая 1). При выдержке на воздухе сопротивление пленки восстанавливается практически до первоначального значения (100 кОм). В ходе последующего цикла в вакууме при нагреве (кривая 2) сопротивление уменьшается до 1,8 кОм, а при охлаждении увеличивается до 2 кОм. Такое поведение температурной зависимости сопротивления свидетельствует о том, что в процессе синтеза сформировались оксидные нестехиометричные по кислороду пленки титаната железа. При отжиге в вакууме с ростом температуры увеличивается концентрация кислородных вакансий, что приво-

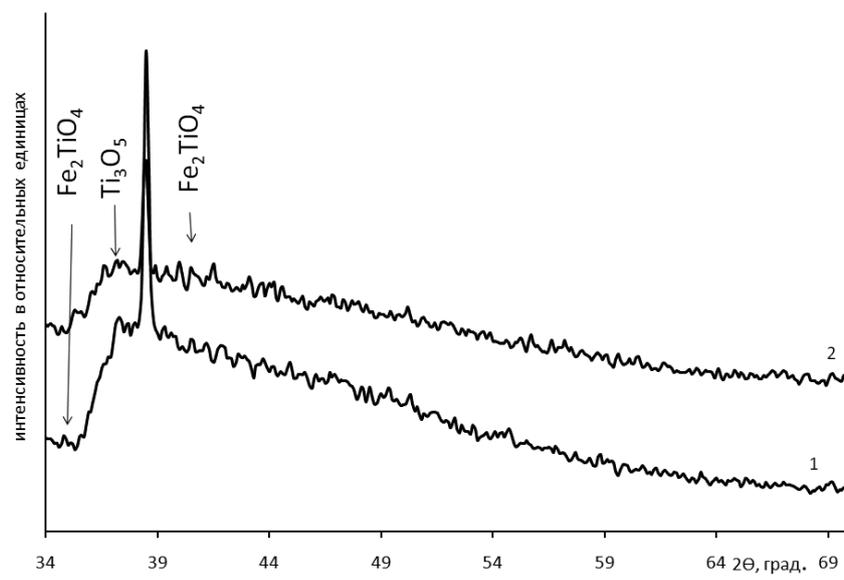
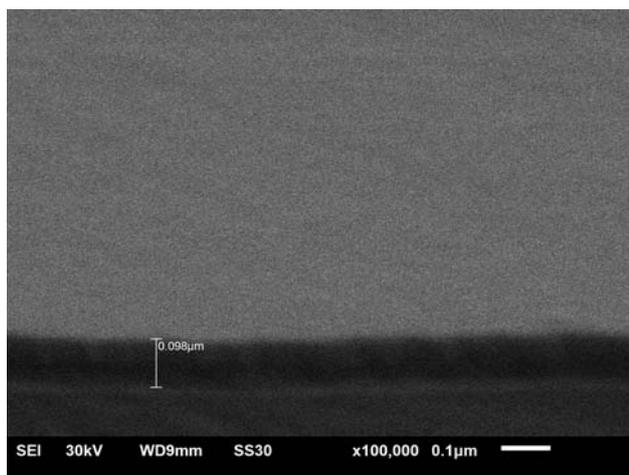
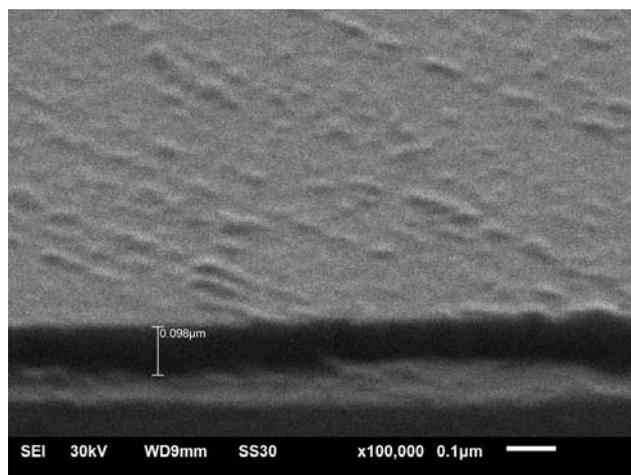


Рис. 3. Дифрактограмма пленки после магнетронного распыления составной Ti — Fe металлической мишени в плазме ($\text{Ag} + \text{O}_2$) при содержании кислорода: 1 — 35%, 2 — 46,4%



а



б

Рис. 4. Микрофотографии поперечного скола пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления в плазме ($\text{Ag} + \text{O}_2$) при содержании кислорода: а — 35%, б — 46,4%

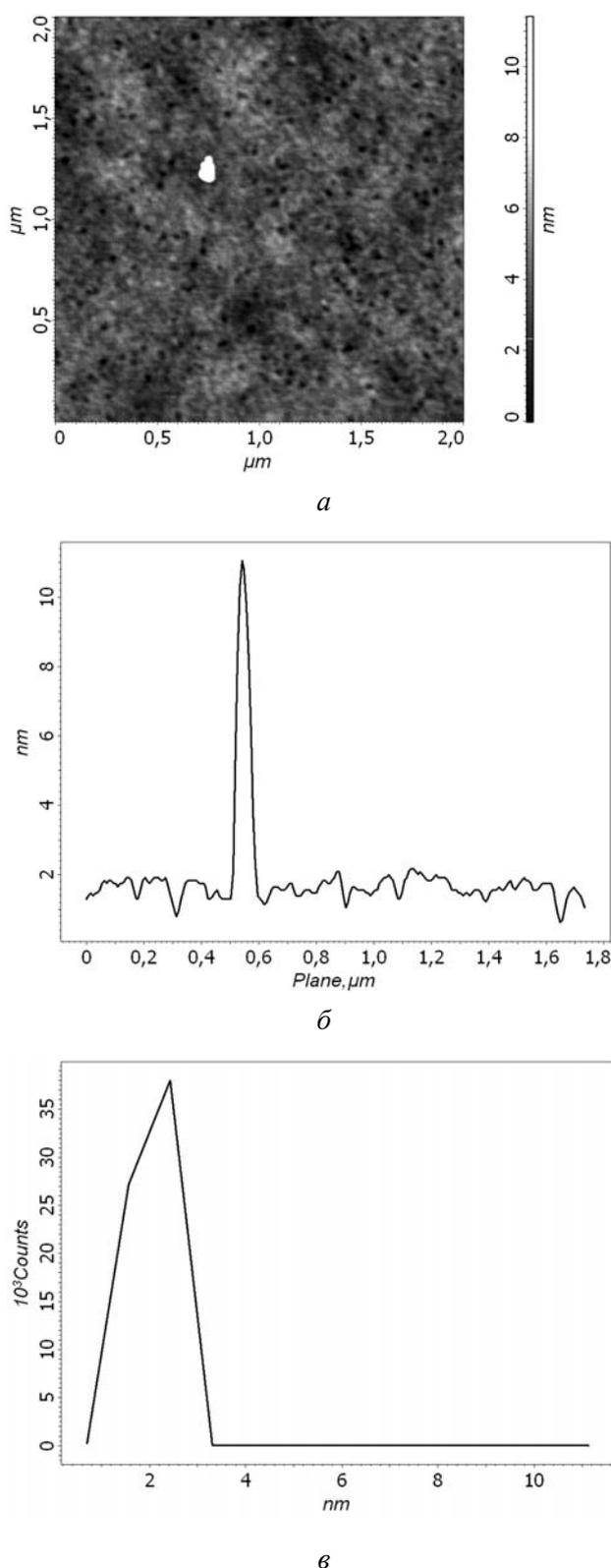


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления в плазме (Ar+35% O₂): а — сечение рельефа поверхности; б — гистограмма плотности распределения значений высоты (Z) для всего изображения

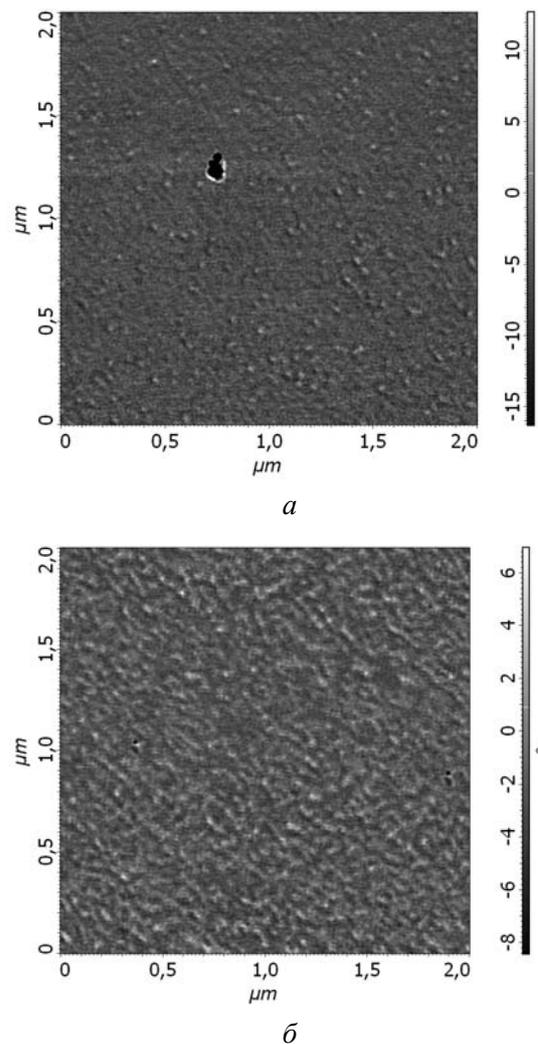


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ пленочной системы Fe — Ti, полученное в режиме фазового контраста после магнетронного распыления в плазме (Ar+O₂) при содержании кислорода: а — 35%, б — 46,4%

дит к уменьшению сопротивления на два порядка. Выдержка на воздухе приводит к увеличению концентрации кислорода в пленке и, как следствие, увеличению ее сопротивления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза пленок титаната железа на монокристаллическом кремнии методом магнетронного распыления в плазме аргона и кислорода. Методом РФА установлено, что пленки состоят из Fe₂TiO₄ в структуре шпинели с параметром решетки $a = 8,575 \text{ \AA}$ и оксидов титана Ti₃O₅ моноклинной структуры. Увеличение содержания кислорода до 64% приводит к формированию пленок со следами механических напряжений. Мень-

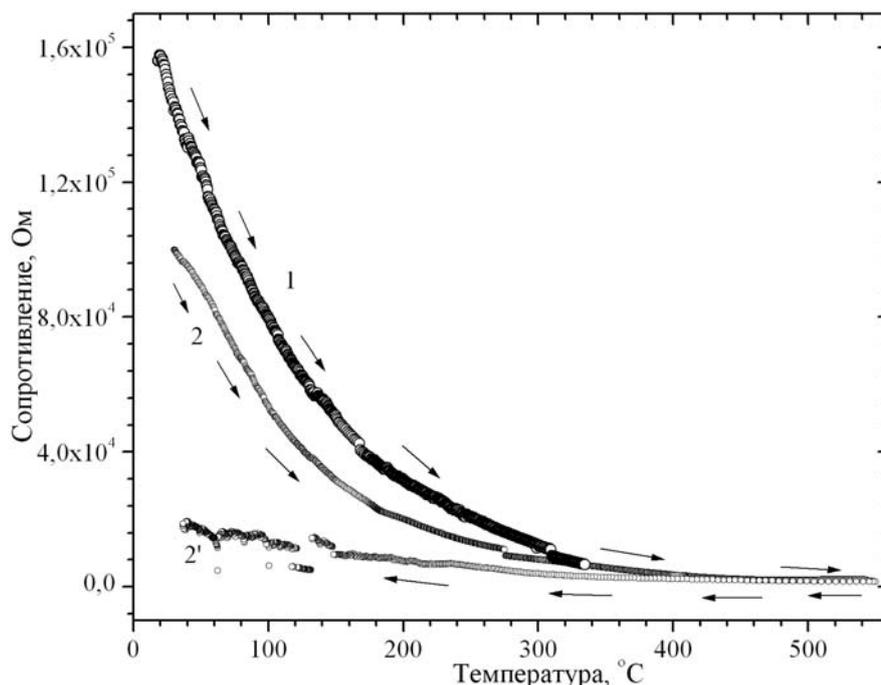


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления составной мишени в плазме (Ag+35% O₂). Кривая 1 — отжиг с увеличением температуры, кривая 2—2' — термоцикл после выдержки на воздухе: 2 — нагрев, 2' — охлаждение

шее содержание кислорода (до 35%) позволяет синтезировать пленки с размерами зерен 1—2 нм и регулярными порами размером ~ 3 нм. Такая структура пленок не является следствием технологических недостатков их формирования, а характеризует особенности кристаллохимического строения пленочных титанатов железа, полученных методом магнетронного распыления.

Характер температурной зависимости сопротивления синтезированных пленок обусловлен их полупроводниковыми свойствами. Пленки, полученные магнетронным распылением в плазме (Ag+O₂) обнаруживают свойство восстанавливать свои электрические свойства при выдержке на воздухе.

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. Ramesh R., Spaldin N. A. // *Nature Materials*. 2007. V. 6. P. 21—29.
2. Varga T., Kumar A., Vlahos E., et al. // *Physical Review Letters*. 2009. V. 103. P. 047601.
3. Fujii T., Kayano M., Takada Y., et al. // 2004. V. 272—276. Part 3. P. 2010—2011.
4. Ginley D. S., Butler M. A. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 2019.
5. Hojo H., Fujita K., Tanaka K., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 142503.
6. Woochul Kim, Sung Wook Hyun, Dong Gyun You, et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. V. 320. № 20. P. e853—e856.
7. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.
8. Sandrik R., Kobzev A. P., Shirokov D. V., Kliment V. // *Physics Research B*. 1993. V. 75. P. 392—396.
9. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачева В. А. и др. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.

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

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

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

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Максименко Александр Александрович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

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

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

Babushkina Elena V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer of chair «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 chair «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Maksimenko Alexandr A. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

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

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