

## СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

© 2012 Н. Н. Афонин, В. А. Логачёва, А. М. Ховив

*Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 19.04.2012 г.

**Аннотация.** Послойным магнетронным распылением металлов на монокристаллический кремний с последующим вакуумным отжигом получены тонкие (~ 150 нм) пленки сложных оксидов железа и титана. Методами РФА и РЭМ установлены их состав и структура поверхности. При температуре вакуумного отжига  $T = 1073$  К формируются пленки с полупроводниковыми свойствами, содержащие на поверхности нановолокна диаметром до 16 нм. Пленки являются магнитооднофазными и характеризуются ферромагнитным сигналом при комнатной температуре. Методом РОР исследовано перераспределение компонентов в процессе синтеза и установлена глубокая диффузия железа и титана в кремний в условиях эксперимента.

**Ключевые слова:** пленки, магнетронное распыление, перераспределение компонентов, диффузия, нановолокна.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к пленкам смешанных оксидов металлов обусловлен их специфическими физическими свойствами. Пленки на основе твердых растворов  $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  демонстрируют многообразие магнитных и электрических характеристик в зависимости от условий синтеза и являются перспективными материалами для спинтроники [1—3]. Эпитаксиальные пленки твердого раствора ильменита-гематита состава  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ромбоэдрической симметрии, эпитаксиально выращенные на кубических подложках  $\text{SrTiO}_3(001)$ , проявляли относительно высокую проводимость ( $6 \text{ Ом см}^{-1}$ ) с величиной магнитного момента  $0.4 \mu\text{B/Fe}$  и температурой Кюри 415 К. [2]. Полупроводниковый характер температурной зависимости сопротивления и температуру Кюри 450 К показали пленки толщиной 50 нм твердого раствора ильменита-гематита на подложках  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ориентации (001) и (110), полученные распылением в плазме  $\text{Ar}$  и  $\text{O}_2$  мишеней железа и  $\text{TiO}$  с последующим вакуумным отжигом при  $T = 700$  °С [3].

В [4] пленки твердого раствора  $0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$  получали на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом импульсного лазерного осаждения. Было установлено, что твердый раствор  $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от распределения катионов, существует в двух кристаллических фазах: упорядочен-

ной и неупорядоченной. Ферромагнитные полупроводниковые свойства пленок проявлялись в упорядоченной фазе. Пленки имели  $n$ -тип проводимости с температурой Кюри  $> 400$  К.

Слабые ферромагнитные свойства обнаруживали также и неупорядоченные пленки твердых растворов  $x(\text{FeTiO}_3) \cdot (1 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ( $x = 0.6$  и  $0.8$ ), выращенные эпитаксиально на подложках сапфира (0001) методом импульсного лазерного осаждения [5].

Исследования легированных титаном пленок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, показали, что их магнитные свойства связаны с неоднородным распределением катионов [6]. Таким образом, на магнитные характеристики пленок твердых растворов  $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в основном влияют два процесса: катионное упорядочение в  $\text{FeTiO}_3$  и разделение фаз в промежуточных композициях, которые определяются условиями формирования и термической обработки.

Актуальной задачей синтеза современных функциональных пленочных систем, сочетающих в себе свойства полупроводника и магнетика, является разработка их технологии, совместимой с технологией кремниевых полупроводниковых и микроэлектронных приборов. В настоящей работе для синтеза использовался высокотехнологичный способ магнетронного распыления металлов на

кремний с последующим вакуумным отжигом [7, 8]. Термообработка в процессе синтеза приводит к перераспределению компонентов в системе, сопровождающемуся химическим взаимодействием, и определяет кристаллическую структуру и состояние межфазных границ. Однако роль этих процессов при синтезе пленочных систем на основе титанатов железа на кремниевых подложках исследована не была.

Цель работы — получение пленок на основе железа, титана и их оксидов на подложках монокристаллического кремния, исследование их электрических и магнитных свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распыление железа и титана осуществлялось магнетронным способом [9] из двух магнетронов в едином технологическом цикле при силе тока  $I = 0.3—0.5$  А и напряжении разряда 380 В. Толщина пленок задавалась временем распыления и составляла  $\sim 100$  нм. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении  $13.3 \times 10^{-2}$  Па. Материалом катода служили мишени металлического титана и железа с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. В качестве подложек использовались полированные пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 ориентации (111). Вакуумный отжиг пленок осуществляли при остаточном давлении  $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$  Па и температуре  $T = 1073$  К в течение часа.

Распределение элементов по глубине определялось методом резерфордского обратного рассеивания (РОР) [10, 11] на пучках протонов и однозарядных ионов гелия-4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований. Точность выставления энергии ионов была не хуже 2 кэВ; энергетический разброс составлял не более 0,5 кэВ. Полученные энергетические спектры рассеянных ионов численно анализировались с помощью компьютерных моделей с учетом условий измерений (энергии, заряда, массы ионов, угла падения ионов на поверхность образца, угла рассеяния и др.), а также потерь энергии ионов и их разброса по энергии при прохождении через слои исследуемой системы [12].

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 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.79021$  Å), сравнивая полученные значения  $d_{hkl}$  с табличными данными ASTM.

Микроструктуру, толщину и элементный состав пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker XFlash 5010.

Температурная зависимость электросопротивления синтезируемых пленок измерялась на постоянном токе в вакууме при остаточном давлении  $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$  Па в режиме термоциклирования нагрев-охлаждение. Скорость изменения температуры поддерживалась  $5^\circ/\text{мин}$ . Для изготовления тестовых гетероструктур использовали молибденовый металлический электрод, который также наносился способом магнетронного распыления через маску с круглыми отверстиями площадью  $2 \text{ мм}^2$ .

Исследование магнитных свойств образцов проводили на СКВИД-магнетометре Liquid Helium Free High Field Measurement System (фирмы Cryogenic LTD, London, UK) при комнатной температуре в интервале магнитных полей  $0—3$  Тл. Диамагнитные сигналы от держателя образца и подложек вычитались из измерительного сигнала.

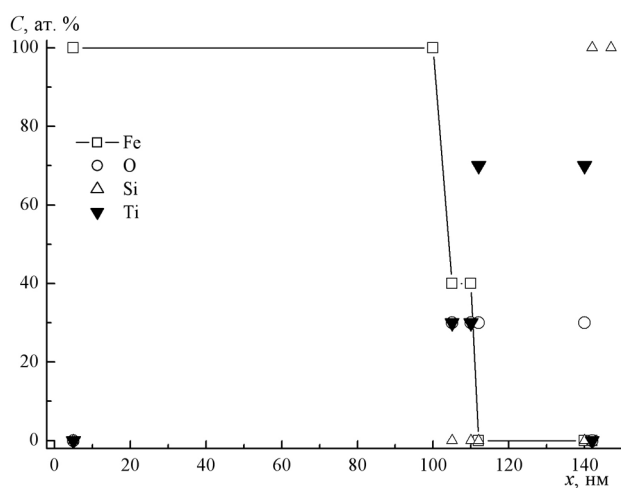
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали данные РОР, при нанесении двухслойной системы железо-титан способом магнетронного распыления на монокристаллический кремний формируется пленка, состоящая из слоя железа толщиной  $\sim 105$  нм, переходной по концентрации области состава  $\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{0.3}$  толщиной  $\sim 5$  нм и слоя титана толщиной 30 нм, содержащего до 30 ат. % кислорода, рис. 1 а.

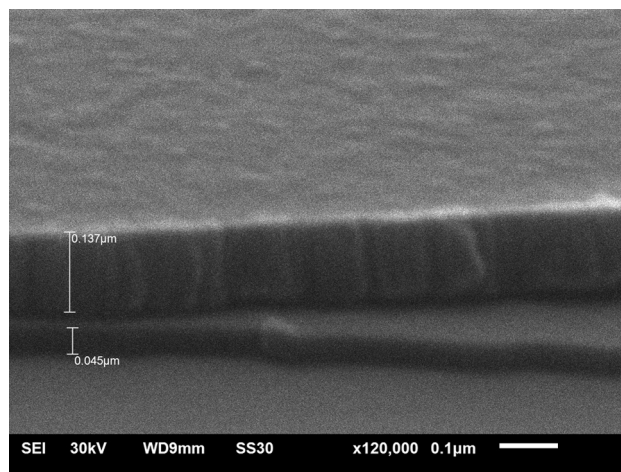
Резкие границы, как между слоями металлов, так и между пленкой и кремниевой подложкой видны на микрофотографии, полученной с помощью РЭМ, рис. 1 б.

Методом РФА в пленке обнаружены ульвешпинель  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  орторомбической модификации [101],  $\alpha$ -Fe кубической модификации [110] и оксиды титана: металлоподобная фаза  $\text{Ti}_2\text{O}$  гексагональной модификации [005] и оксид TiO моноклинной структуры [120].

Полученная система отжигалась в вакууме при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па в диапазоне температур  $673—1073$  К в течение 1 часа. В условиях эксперимента заметное перераспределение компонентов наблюдается при  $T = 873$  К, при этом толщина пленки железа уменьшается до 92 нм. На межфазной границе (МФГ) пленка — подложка переходная по концентрации область увеличивается до 30 нм, а содержание кислорода в пленке титана возрастает.



а

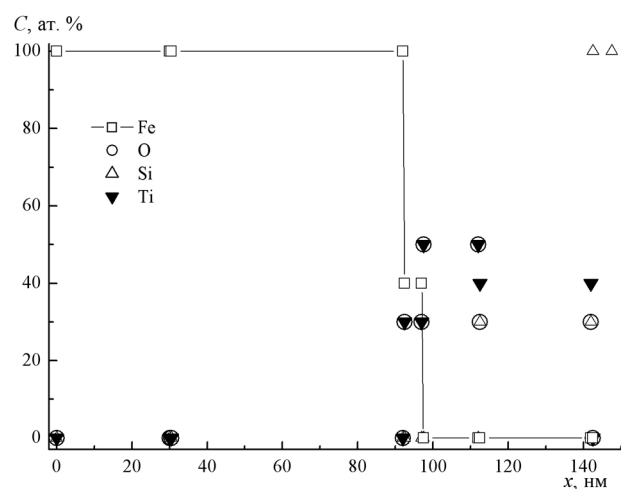


б

**Рис. 1.** Концентрационные распределения (метод POP) железа, кислорода, кремния и титана по глубине двухслойной пленочной системы железо — титан на кремнии после магнетронного распыления (а) и ее микрофотография (б)

тает до 50 %, что свидетельствует о формировании пленки монооксида титана TiO (рис. 2).

При температуре вакуумного отжига 1073 К (рис. 3 а) формируется пленка, состоящая из слоя оксида титана толщиной 30 нм, слоя оксида железа стехиометрии Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 20 нм, слоя переменной стехиометрии по железу Fe<sub>0,27</sub>O<sub>0,2</sub> толщиной 20 нм, слоя толщиной 70 нм металлов железа и титана в равных атомных соотношениях с большим содержанием кремния — Fe<sub>0,24</sub>Ti<sub>0,23</sub>Si<sub>0,45</sub>. МФГ пленка — подложка Si размыта за счет диффузии и титана и железа в кремний. Методом РФА в составе пленки были обнаружены следующие



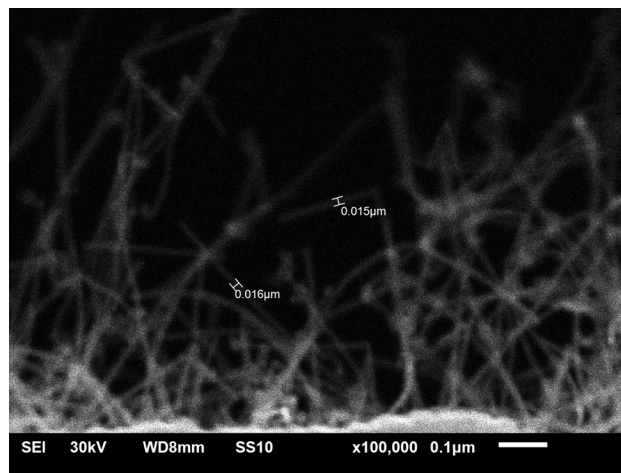
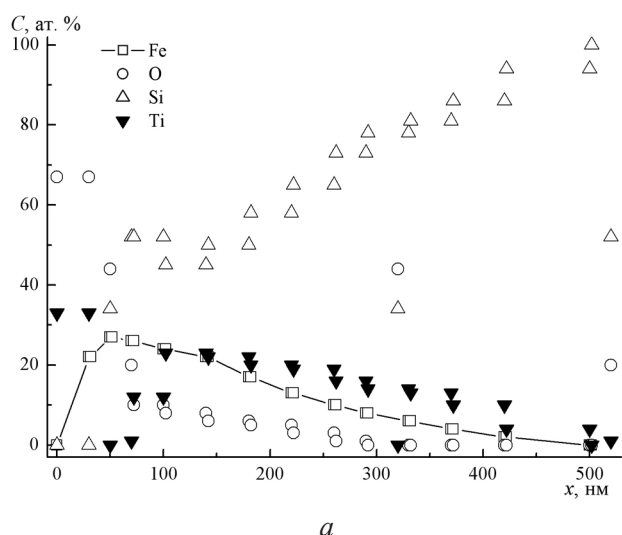
**Рис. 2.** Концентрационные распределения (метод POP) железа, кислорода, кремния и титана по глубине двухслойной пленочной системы железо — титан на кремнии после вакуумного отжига при  $T = 873$  К

фазы: Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> орторомбической модификации [101], оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ромбоэдрической модификации, силицид железа Fe<sub>2</sub>Si гексагональной структуры и оксиды титана моноклинной сингонии: Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> и TiO, а также Ti<sub>3</sub>O гексагональной модификации. На микрофотографии отчетливо видны поверхностные нановолокна диаметром от 14 до 16 нм, рис. 3 б.

Полученную картину распределения компонентов можно объяснить, как результат реакционной диффузии железа в слой монооксида титана. Она приводит к восстановлению связанного в оксид титана до свободного, способного к миграции состояния, с образованием сложного оксида железа и титана. В условиях эксперимента титан и железо глубоко проникают в кремний, формируя протяженную, глубиной до 500 нм, диффузионную область. На внешней границе пленки остается тонкий (~30 нм) слой оксида титана и поверхностные нановолокна, которые предположительно состоят из сложных оксидов железа и титана.

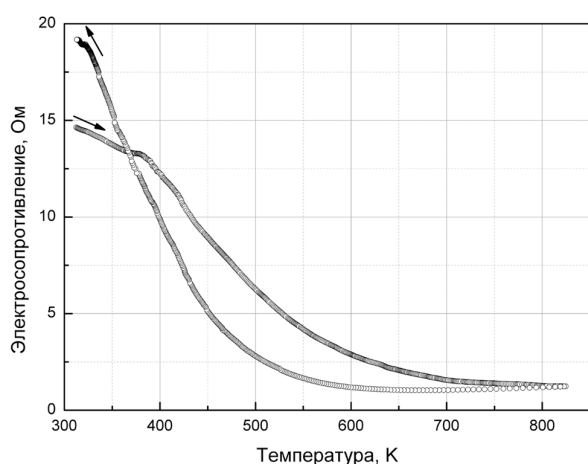
Пленки, полученные отжигом при  $T = 1073$  К, имеют малое удельное электросопротивление  $\sim 1.0 \cdot 10^{-6}$  Ом·м, что объясняется формированием в приповерхностной области кремния канала проводимости металлического типа, как результат глубокой диффузии титана и железа.

Исследование электрических свойств путем термоциклирования в вакууме позволило установить, что в ходе цикла нагрев-охлаждение ее удельное сопротивление уменьшается с  $1.5 \cdot 10^{-6}$  Ом·м при комнатной температуре до  $2.0 \cdot 10^{-7}$  Ом·м при



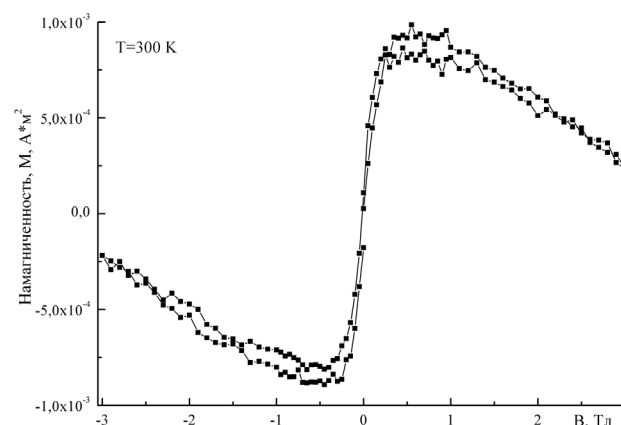
**Рис. 3.** Концентрационные распределения (метод РОР) железа, кислорода, кремния и титана по глубине двух-слойной системы железо — титан на кремнии после вакуумного отжига при  $T = 1073$  К в течение часа (*a*) и ее микрофотография (*б*)

$T = 823$  К и увеличивается до  $2.0 \cdot 10^{-6}$  Ом·м при последующем охлаждении, рис. 4. Подобный характер температурной зависимости сопротивления свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости полученных пленок. Изучение температурной зависимости электросопротивления  $R(T)$  пленок показало, что в диапазоне температур  $T = 373—773$ К она хорошо соответствует закону Аррениуса  $R = R_0 \exp(E/kT)$ , из которого была определена энергия активации  $E = 0,068$  эВ. Это значение близко к полученному для пленок твердых растворов  $Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4$ , эпитаксиально выращенных методом импульсного лазерного осаждения на подложках MgO и  $\alpha-Al_2O_3$  [4, 13].



**Рис. 4.** Температурная зависимость сопротивления в ходе термоцикла нагрев-охлаждение в вакууме пленки, полученной вакуумным отжигом при температуре 1073 К системы Fe — Ti. Стрелки показывают направление изменения температуры

Как видно из рис. 5, на котором представлена полевая зависимость намагниченности этой пленки при температуре 300 К, температура Кюри материала лежит выше комнатной, что следует из петли гистерезиса. Пленка характеризуется ферромагнитным сигналом в области индукции магнитного поля до 1 Тл. Присутствует вклад от диамагнитной подложки (монокристаллического кремния). Пленка является магнитооднофазной. Коэрцитивная сила данного образца составляет  $\sim 420$  Э. Ферромагнетизм исследуемой системы может быть вызван эффектами, возникающими при переходе оксидов в наноразмерное состояние [14]. В частности, он может быть обусловлен



**Рис. 5.** Полевая зависимость намагниченности пленки, полученной вакуумным отжигом при  $T = 1073$  К системы Fe — Ti



структурными несовершенствами на поверхности пленки — нановолокнами диаметром до 16 нм имеющими высокое соотношение площади их поверхности к объему.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способом послойного магнетронного распыления железа и титана на монокристаллический кремний с последующим вакуумным отжигом сформированы магнитооднофазные пленки, проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Установлено, что заметное перераспределение компонентов в системе железо-титан происходит при  $T = 873$  К. После отжига при  $T = 1073$  К пленка содержит титанат железа  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , оксиды железа и титана, силицид железа  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . Концентрационные распределения компонентов в исследованной структуре можно объяснить реакционной диффузией железа в слой оксида титана, приводящей к восстановлению титана до свободного, способного к миграции состояния, и диффузией металлов в кремниевую подложку. В результате на поверхности пленки формируются нановолокна диаметром до 16 нм, предположительно состоящие из сложного оксида железа и титана  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ . Температурная зависимость электросопротивления свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленки. Методы и режимы синтеза пленок совместимы с технологией производства кремниевых приборов микро- и нанoeлектроники.

*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, Госконтракт № П603).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dou J., Navarrete L., Schad R., et al. Epitaxial growth of the high temperature ferromagnetic semiconductor  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  on silicon-compatible substrate // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 07D117.
2. Hamie A., Popova E., Dumont Y., et al. Epitaxial growth of the high temperature ferromagnetic semiconductor  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  on silicon-compatible substrate // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 232501.
3. Takada Y., Nakanishi M., Fujii T., et al. Preparation and characterization of (001)- and (110)-oriented  $0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$  films for room temperature magnetic semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 252102.
4. Hojo H., Fujita K., Tanaka K., et al. Room-temperature ferrimagnetic semiconductor  $0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$  solid solution thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 142503.
5. Hojo H., Fujita K., Mizoguchi T., et al. Magnetic properties of ilmenite-hematite solid-solution thin films: Direct observation of antiphase boundaries and their correlation with magnetism // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 075414.
6. Droubay T., Rosso K. M., Heald S. M., et al. Structure, magnetism, and conductivity in epitaxial Ti-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hematite: Experiment and density functional theory calculations // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 104412.
7. Логачева В. А., Григорян Г. С., Солодуха А. М. и др. Особенности пленок вольфраматов индия, полученных методом послойного напыления // *Неорганические материалы.* 2008. Т. 44. № 3. С. 366—371.
8. Афонин Н. Н., Шрамченко Ю. С., Ховив А. М. Гетеродиффузия ниобия, индия и олова при формировании двухслойных систем на монокристаллическом кремнии // *Журнал неорганической химии.* 2011. Т. 56. № 5. С. 821—825.
9. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
10. Sounak R., Viswanath B., Hegde M. S., et al. Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over  $\text{Ti}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Cu}$ ) // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. № 15. P. 6002—6012.
11. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.
12. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачёва В. А. и др. Применение метода резерфордского обратного рассеяния к анализу тонкопленочной системы Sn-Nb на кремнии // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.
13. Murase H., Fujita K., Murai S., et al. Epitaxial growth of ferrimagnetic semiconductor  $0.4\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 0.6\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  solid solution thin films on MgO(100) Substrates // *Journal of Physics: Conference Series.* 2010. V. 200. P. 062013.
14. Суздалев И. П., Максимов Ю. В., Имшенник В. К. и др. Магнитные наноструктуры на основе нанокластеров оксида железа // *Российские нанотехнологии.* 2010. № 11—12. С. 104—110.

*Афонин Николай Николаевич* — д.х.н., профессор, старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Afonin Nikolay N.* — grand PhD (Chem.), senior scientific employee, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Логачева Вера Алексеевна* — к.х.н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

*Ховив Александр Михайлович* — д. ф.-мат. н., д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

*Logachova Vera A.* – PhD (Chem.), leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

*Khoviv Aleksander M.* — grand PhD, professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru