11;12

Наноструктура, проводящие и отражающие свойства тонких пленок железа и $(Fe)_X(BaF_2)_Y$

© И.В. Антонец,¹ Л.Н. Котов,¹ П.А. Макаров,¹ Е.А. Голубев²

¹Сыктывкарский государственный университет,

167001 Сыктывкар, Россия

² Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,

167001 Сыктывкар, Россия

e-mail: kotov@syktsu.ru

(Поступило в Редакцию 23 апреля 2009 г. В окончательной редакции 19 ноября 2009 г.)

Методом вакуумного осаждения на полимерной подложке выращены пленки Fe и $(Fe)_X (BaF_2)_Y$ толщиной 10—160 nm. Исследованы поверхностный рельеф и наноструктура пленок. Получена зависимость удельной проводимости от толщины пленки, и выявлена связь поведения проводимости с особенностями рельефа поверхности. Проанализировано влияние диэлектрической фазы BaF_2 на проводящие и отражающие свойства пленок Fe. Показано, что диэлектрический слой BaF_2 частично замедляет процесс окисления и сохраняет отражающую способность пленок Fe по сравнению с чистыми пленками железа, выдержанными на воздухе.

Введение

Прогресс в микро- и оптоэлектронике, оптике и ряде других областей техники непосредственно связан с развитием тонкопленочных технологий [1–20]. Современный уровень развития науки и техники предъявляет высокие требования к качеству пленок, рациональности использования их специфических свойств. Структурные особенности, удельная проводимость, качество поверхности, стабильность свойств вещества во времени — все это играет важную роль при определении тех или иных характеристик исследуемого образца.

Все больше внимания уделяется исследованиям свойств аморфных металлических пленок по сравнению с пленками, имеющими кристаллическую структуру или ее фрагменты [3]. Кроме того, исследуя отражающие свойства пленок, можно не только предсказать их проводимость, но и определить состав исследуемой металлической пленки [2]. Поэтому результаты исследований наноструктуры, проводящих и электродинамических свойств тонких пленок можно будет использовать для прогнозирования физических свойств тонкопленочных материалов, а также выработки рекомендаций по применению пленок в различных радиоустройствах.

В работах [1–8] нами были исследованы особенности поверхности тонких рентгеноаморфных металлических пленок (Ag, Cu, Au, Fe, Ni, Ti, Cr), а также выявлены связи наблюдаемых закономерностей с особенностями их поверхностного строения, проводимости и СВЧ-отражения. Также сообщалось ранее об исследовании удельной проводимости и коэффициента отражения СВЧ-поля для рентгеноаморфных пленок нанометровой толщины этих же металлов [1–6,8]. В работе [7] изучено влияние подложек на наноструктуру и проводящие свойства ряда металлов, которое учитывалось при выборе напыляемой подложки в этой работе. В настоящей работе наряду с пленками Fe (сверхчистое железо, по сравнению с Fe в пленках, исследуемых в [1–7], наличие примесей 10^{-8}) исследовались пленки $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ с целью оценить вклад диэлектрической фазы на проводящие и отражающие свойства пленок и выявить способность напыленного диэлектрика BaF_2 частично сохранять отражающие свойства пленок Fe при нахождении их на воздухе.

1. Характеристика исследуемых пленок

Выращены пленки Fe и трехслойные пленки $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ толщиной 10–160 nm, приготовленные методом термического вакуумного осаждения на подложку при комнатной температуре. Средняя скорость осаждения железа — 3, фтористого бария — 1 nm/s. В качестве подложек для пленок использовалась рентгеновская полимерная пленка, толщина которой составляла $d = 0.20 \pm 0.05$ mm. Очистка подложки осуществлялась в растворе щелочи NaOH в ультразвуковой ванне У3В2-1.6/18.

В процессе работы приготовлены две серии пленок: 11 двуслойных пленок Fe и 7 трехслойных $(Fe)_X (BaF_2)_Y$ (вторым и третьим слоем соответственно считается подложка). Для трехслойных пленок сначала напылялся слой Fe на подложку, а затем сверху слой BaF₂. Толщины слоя Fe изменялись в диапазоне 10–160 и 10–100 nm для пленок $(Fe)_X (BaF_2)_Y$. Толщина напыленного слоя BaF₂ в трехслойной пленке составляла 10–50 nm. Для получения пленок использовался порошок железа и фтористый барий в таблетках для вакуумного испарения, степень чистоты 99.99%.



7 D

Рис. 1. Электрическая схема измерения толщины напыляемых пленок методом "кварцевых весов".

2. Методика и техника эксперимента

Vacuum camera

2.1. Напыление пленок

Напыление пленок осуществлялось в вакуумном универсальном посту ВУП-2КУ4.2, в камере которого располагались два независимых резистивных испарителя из тонкой пластины молибдена [21,22]. Контроль вакуума производился по ионизационно-термопарному вакуумметру ВИТ-3 с использованием термопарных и ионизационных датчиков ПМТ-2 и ПМИ-2. Давление остаточных газов в камере при напылении было не хуже 10⁻³ Ра.

2.2. Рельеф поверхности

Исследование рельефа поверхности пленок осуществлялось при помощи атомно-силового микроскопа (ACM) ARIS-3500 с максимальным полем сканирования $70 \times 70 \,\mu$ m (Burleigh Instrument Co, CIIIA). В качестве зондов использовались стандартные кремниевые кантилеверы (Burleigh) пирамидальной формы с радиусом закругления кончика ~ 10 nm и жесткостью 0.1 N/m. Все изображения поверхности были получены в комнатных условиях. Сьемки проводились как при постоянной высоте, так и при постоянной силе взаимодействия зонд—подложка в контактном (уровень сил ~ 10^9 N) режиме. С целью получения точных метрических данных в плоскости *XY* и по высоте осуществлялась калибровка масштабов изображения с помощью сертифицированных тестовых образцов.

2.3. Проводимость и толщина пленок

Для определения проводимости пленок в процессе напыления использовался вольтметр универсальный цифровой В7-8 в режиме измерения сопротивления (верхний предел измерений 12 МΩ), а контроль проводимости пленок на воздухе осуществлялся тераомметром E6-13A, позволяющим проводить исследование с $0.2 \Omega^{-1} m^{-1}$.

Exit

የ

Толщина пленок определялась методом "кварцевых весов" по схеме, приведенной на рис. 1. При осаждении испаряемого вещества на пластину кристалла кварца его масса увеличивалась и, как следствие, уменьшалась частота колебаний генератора [1]. Изменение частоты сигнала генератора определялось электронно-счетным частотомером ЧЗ-57. В процессе напыления все данные эксперимента (время напыления, частота кварца и сопротивление) заносились в память компьютера (скорость записи — около 200–250 экспериментальных данных в минуту).

2.4. Коэффициент отражения

Коэффициент отражения СВЧ-сигнала от тонких пленок при нормальном падении волны измерялся в диапазоне частот 8–12 GHz. Исследуемая пленка помещалась в прямоугольный волновод сечением 10 × 24 mm перпендикулярно его продольной оси. Пленка перекрывала все сечение волновода. На другом конце волновода позади пленки находилась согласованная нагрузка. В качестве генератора качающей частоты использовался ГКЧ Р2-65, входящий в состав комплекса панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВН). Зависимость КСВН от частоты для данного образца отображалась на индикаторе КСВН и ослабления Я2Р-67. Методика измерения коэффициента отражения описана в [2,3].

3. Основные результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Наноструктура тонких пленок

На рис. 2 приведены изображения поверхностей пленок Fe (a) и $(Fe)_X(BaF_2)_Y(b)$, полученные с помощью



Рис. 2. Изображения поверхностей пленок, полученные с помощью атомно-силового микроскопа: a — Fe, b — поверхностный слой (BaF₂)_Y на слое Fe.

АСМ. Строение рентгеноаморфных пленок железа обсуждалось в работах [1,3,7,8], поэтому рассмотрим наноструктуру поверхности пленок (Fe)_X(BaF₂)_Y (на примере рис. 3) и проанализируем отличие этой структуры от поверхностной наноструктуры пленки Fe (рис. 2, *a*). Из АСМ-изображений, представленных на рис. 2, *b*, 3, *a* видно, что для поверхности пленок (Fe)_X(BaF₂)_Y характерно упорядоченное зеренное строение. Наблюдения показывают, что поверхностный рельеф пленки состоит из округлых частиц размером 100–150 nm, образующих обособленные группы до 300 nm в диаметре (рис. 3, *b*). При меньшем увеличении (рис. 3, *a*) эти скопления воспринимаются как зерна. Помимо размеров частицы этого типа отличаются пористостью поверхности, на которых имеется от одной до нескольких пор. Пористые частицы и агрегаты достаточно однородны по размерам, что позволяет им формировать регулярные структуры.

В отличие от трехслойной пленки $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ пленка железа сложена однородными округлыми частицами размером от 50 до 70 nm (рис. 2, *a*). Эти частицы агрегируются в многослойные шестигранные цепочки диаметром до 500 nm, которые фрагментами либо целиком наблюдаются почти на всей поверхности пленки (рис. 2, *a*).

Подводя итог описанию наноструктуры поверхности пленок Fe и $(Fe)_X(BaF_2)_Y$, следует отметить, что малые округлые частицы в пленках железа соединяются в более крупные зерна шестигранной формы (рис. 2, *a*), а слой BaF₂, напыленный сверху, покрывает эти зерна, еще более увеличивая их размеры и заполняя промежутки между малыми частицами Fe (рис. 2, *b*). Таким образом, BaF₂ располагается не только на поверхности пленок (Fe)_X(BaF₂)_Y, но и частично проникает в глубь слоя Fe, образуя некоторый композитный слой. Эти особенности строения пленок (Fe)_X(BaF₂)_Y определяют как их проводящие, так и отражающие свойства.

3.2. Проводимость тонких пленок

На рис. 4 показана зависимость удельной проводимости пленки чистого железа толщиной 160 nm (кривая *I*) и пленки (Fe)_X(BaF₂)_Y толщиной 140 nm (толщина пленки железа и слоя BaF₂ составляли около 70 nm) (кривая *2*) от их толщины. Как следует из рисунка, начиная с толщины 10 nm проводимость пленок железа в вакууме резко увеличивается в пределах пяти порядков при изменении толщины всего на 20 nm, что указывает на процесс формирования металлической пленки. Дальнейшее увеличение толщины приводит к насыщению проводимости, при котором ее значение не превышает $8 \cdot 10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$.

Исследуемая трехслойная пленка формировалась путем напыления слоя BaF_2 на пленку железа толщиной 70 nm. Напыление диэлектрика уменьшает проводимость пленки (до $2 \cdot 10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$ в насыщении), что говорит о смешивании слоев железа и диэлектрика, однако проводящие свойства напыляемой структуры изменяются незначительно (рис. 4, кривая 2).

На рис. 4 (кривые 3, 4) проиллюстрирована зависимость проводимости от толщины пленок для трехслойной структуры $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ и слоя железа из этой структуры. Качественно ход кривых, описывающих проводящие свойства трехслойных структур, совпадает с кривой проводимости пленок железа. Однако рост проводимости для трехслойной структуры $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ наблюдается начиная с толщины 25 nm и продолжается в большем интервале толщин, чем для пленок железа. В области насыщения значение проводимости для трехслойных структур составляет ~ $10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$.



X: 13600 nm



X: 1500 nm

Рис. 3. Наноструктура пленок $(Fe)_X(BaF_2)_Y$: *а* — упорядоченное зеренное строение, *b* — типы частиц, формирующие пленку.

Кривая проводимости от толщины для слоя железа из состава $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ идет параллельно кривой для трехслойной структуры вплоть до 45 nm и сдвинута в сторону меньших значений толщины на ~ 20 nm. Это свидетельствует о том, что проводящие свойства трехслойной структуры определяются содержанием в ней

железа. Степень влияния железа можно проанализировать, если сравнить значения проводимости из кривых 3 и 4 при одинаковой толщине. Например, при толщине 25–30 nm отличие в проводимости составляет немногим менее четырех порядков (0.2 $\Omega^{-1}\,m^{-1}$ для трехслойной структуры и $7\cdot 10^2\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$ для железа из ее состава),



Рис. 4. Зависимость проводимости от толщины пленок: \blacksquare — пленки железа в вакууме, • — для трехслойной пленки $(Fe)_X(BaF_2)_Y$, \triangle — слоя железа из пленки $(Fe)_X(BaF_2)_Y$.

при 50 nm — чуть менее двух порядков $(6 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ и 3 · 10⁴ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ соответственно). В области насыщения их значения проводимости близки друг к другу. Однако необходимо отметить, что даже в области насыщения проводимость слоя железа из состава $(\text{Fe})_X(\text{BaF}_2)_Y$ в 4–5 раз меньше проводимости пленок однослойного железа. Это объясняется особенностью наноструктуры трехслойных пленок. Как было показано выше, BaF_2 частично проникает в глубь слоя пленки Fe, поэтому на проводящие свойства слоя железа из состава структуры влияние оказывает диэлектрик, которого нет в пленках чистого железа. Поэтому проводимость железа из состава $(\text{Fe})_X(\text{BaF}_2)_Y$ меньше проводимости пленок чистого железа, что и иллюстрирует рис. 4.

3.3. Отражение СВЧ-волн от тонких пленок

На рис. 5 показаны зависимости коэффициента отражения для пленок Fe, слоя Fe из состава $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ и трехслойных пленок $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ от их толщины при нормальном падении СВЧ-волны на частоте 9 GHz. Качественно вид этих кривых слабо отличается от исследованных нами ранее аналогичных зависимостей для различных металлических пленок [2,6,8]. На рисунке можно выделить три области, описывающие поведение коэффициента отражения с толщиной R(d). Первая область характеризуется слабым влиянием пленки на отражение СВЧ-волн — для каждого металла диапазон толщин в этой области свой. Поэтому отражение в этой области определяется свойствами диэлектрика. Вторая область характеризуется резким ростом коэффициента отражения, обусловленного увеличением проводимости в этой области. Для третьей области наблюдается насыщение *R*, вызванное формированием отражающего слоя, способного максимально отражать СВЧ-волны [2,3,6,8].

Значение *R* для чистого железа в насыщении составляет 0.85 (рис. 5, кривая *1*), что согласуется с



Рис. 5. Зависимость коэффициента отражения от толщины: \blacksquare — для пленок железа, • — для трехслойной пленки (Fe)_X(BaF₂)_Y, \triangle — слоя железа из пленки (Fe)_X(BaF₂)_Y.

результатами работы [2]. Из рис. 4 следует, что проводимость пленок железа в насыщении не превышает $8 \cdot 10^5 \,\Omega^{-1} \,\mathrm{m}^{-1}$ (кривая 1), тогда как, согласно [2], значение проводимости, позволяющее пленке полностью отражать СВЧ-волну, должно быть больше на порядок. На рис. 5 кривая 3 приведена зависимость для пленок $(Fe)_{x}(BaF_{2})_{y}$. Значение коэффициента отражения для этих пленок при одинаковых значениях толщины во всех трех областях (даже в насыщении) меньше, чем для пленок железа. Это объясняется тем, что содержание железа в пленках $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ значительно меньше, так как в этой пленке содержится как слой Fe, так и слой BaF₂. Но если при малой толщине (до 40-45 nm) коэффициент отражения для пленок железа до 5 раз превышает значение на аналогичных толщинах для пленок $(Fe)_X(BaF_2)_Y$, то в области насыщения отличие составляет не более 10%. Это означает, что при малой толщине у пленок $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ небольшой слой металла покрыт еще и слоем BaF2, поэтому пока на этой толщине для пленок железа наблюдается рост R(d), у пленок $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ малое значение R определяется сначала свойствами подложки, а затем слоем BaF2. В результате вторая область для пленок $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ начинается на существенно большей толщине (с 45 nm), чем у пленок железа (с 10 nm).

3.4. Влияние среды на отражающие свойства пленок

Известно, что при нахождении пленки на воздухе с течением времени коэффициент отражения от нее уменьшается, что обусловлено окислением ее поверхности [9,11,13]. Метод измерения коэффициента отражения СВЧ-волн от тонких пленок позволяет дать оценку значений толщины оксидного слоя.

В работах [2,3] было показано, как окисление пленок сказывается на отражающих свойствах различных метал-

лов. В частности, для пленок меди и серебра наиболее быстрый спад коэффициента отражения наблюдается в течение нескольких секунд нахождения пленки на воздухе, после чего спад замедляется и коэффициент отражения принимает стационарное значение. Для пленок золота нахождение на воздухе существенного вклада в изменение поведения *R* не вносит. А для пленок железа этот спад может наблюдаться в течение нескольких часов и даже дней, т.е. окислительные процессы идут существенно медленнее и охватыают более глубокие слои, чем для других металлических пленок.

В работе [2] коэффициент отражения пленок измерялся в течение нескольких минут после их напыления (т.е. нахождения на воздухе). В настоящей работе для того, чтобы оценить степень влияния среды на отражающие свойства пленок и выявить роль BaF₂ в этом процессе, пленки были выдержаны на воздухе несколько дней.

Обратимся вновь к рис. 5 и рассмотрим его, сравнивая с аналогичной зависимостью работы [2]. Как уже упоминалось выше, значение R в насыщении в обеих работах практически совпадает и составляет ~ 0.85. Однако в [2] это значение достигается при толщине *d* пленки железа 60 nm, а в настоящей работе d = 160 nm. Более того, резкое замедление роста R(d) в [2] происходит при толщине около 40 nm (коэффициент отражения 0.8), в то время как для окислившихся пленок этой толщине соответствуют середина роста R и его значение 0.4. Таким образом, можно заключить, что пленка железа толщиной 40 nm, выдержанная на воздухе в течение нескольких дней отражает, как и пленка 20 nm, не подвергавшаяся сильному влиянию среды. При этом рост R(d) для обоих случаев начинается практически с одного и того же значения — около 10 nm.

Для выявления роли BaF₂ рассмотрим кривые 3 на рис. 4 и 2 на рис. 5, соответствующие железу из состава $(Fe)_X(BaF_2)_Y$. Рис. 4, иллюстрирующий поведение проводимости в вакууме с толщиной d, показывает, что во всем диапазоне толщин ни в одной точке проводимость слоя железа из состава $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ не превышает соответствующего значения для пленок железа. В работах [2,8] показано, что зависимости коэффициента отражения R(d) СВЧ-волн коррелируют с зависимостями проводимости $\sigma(d)$. Следовательно, коэффициент отражения для железа из состава $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ тоже не должен достигать значений *R* для пленок железа во всем диапазоне значений толщины. Однако это утверждение справедливо лишь для незначительного влияния среды на пленки железа. В нашем случае начиная с толщины 75 nm кривая 2 на рис. 4 не только достигает, но и немного превышает кривую 1 для чистого Fe. Это говорит о том, что если пленка железа значительно окисляется со временем и тем самым теряет свои отражающие свойства, то пленка $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ за счет слоя BaF2, который частично предохраняет железо от сильного окисления, сохраняет свои отражающие способности.

4. Основные результаты работы

Методом вакуумного осаждения на полимерной подложке при комнатной температуре в вакууме 10^{-3} Ра выращены пленки Fe и $(Fe)_X(BaF_2)_Y$ толщиной 10–160 nm. Исследованы особенности рельефа поверхности и наноструктуры пленок. Выявлено, что BaF2 располагается не только на поверхности пленки Fe, но и частично проникает в глубь нижнего слоя Fe, что определяет как проводящие, так и отражающие свойства пленок $(Fe)_{x}(BaF_{2})_{y}$. Получены зависимости удельной проводимости и коэффициента отражения от толщины для пленок железа, Fe из состава $(Fe)_X(BaF_2)_Y$, а также пленок $(Fe)_X(BaF_2)_Y$. Проанализировано поведение проводимости и коэффициента отражения для всех вышеуказанных пленок, а также проведено сравнение полученных результатов для пленок железа с результатами предыдущих работ. Рассмотрено влияние слоя диэлектрика BaF2 на проводящие и отражающие свойства пленок Fe. Показано, что слой диэлектрика BaF₂ частично сохраняет отражающую способность пленок Fe по сравнению с чистыми пленками железа, выдержанными на воздухе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-02-98800-р_север_а.

Список литературы

- Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 24–27.
- [2] Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Карпушов Е.Н. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 102–106.
- [3] Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Радиотехника и электроника. 2004. Т. 49. № 10. С. 1243–1250.
- [4] Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Радиотехника и электроника. 2006. Т. 51. № 12. С. 1481–1487.
- [5] Antonets I.V., Kotov L.N., Shavrov V.G., Scheglov V.I. // Int. Conf. "Functional Materials". Crimea, Ukraine, 2003. P. 115.
- [6] Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Proc. XII Int. Conf. on Spin-Electronics and Gyrovector Electrodynamics. Moscow, 2003. P. 642–655.
- [7] Антонец И.В., Голубев Е.А., Котов Л.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 8. С. 65–72.
- [8] Котов Л.Н., Антонец И.В., Голубев Е.А., Петрунев С.Н. // Вестн. Поморского ун-та. Сер. "Естественные науки". 2008. Т. 3. С. 50–58.
- [9] Абелес Ф. Физика тонких пленок. М.: Мир, 1973. Т. 6.
- [10] Хасс Г. Физика тонких пленок. М.: Мир, 1967. Т. 1. 343 с.
- [11] Технология тонких пленок: Сб. статей / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга, пер. с англ. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. М.: Сов. радио, 1977.
- [12] *Елинсон М.И.* // Радиотехника и электроника. 1968. № 1. С. 3–30.
- [13] Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Физматлит, 1961.
- [14] Суху Р. Магнитные тонкие пленки. М.: Мир, 1967.

- [15] Бек Г., Гюнтеродт Г.Й. Металлические стекла. М.: Мир, 1983. 454 с.
- [16] Новодворский О.А., Храмова О.Д., Венцель К., Барта Й.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 6. С. 42-45.
- [17] Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Петухов В.В. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 87–90.
- [18] Коротков П.К., Мусуков Р.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 99–100.
- [19] Болтаев А.П., Пудонин Ф.А. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 3(9). С. 587–594.
- [20] Лобода В.Б., Хурсенко С.Н. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 5(11). С. 911–916.
- [21] Кеменов В.Н., Нестеров С.Б. Вакуумная техника и технология. М.: Изд-во МЭИ, 2002. 84 с.
- [22] Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.