

05:07

## Исследование методом комбинационного рассеяния света тонких пленок магнетита на окисленной поверхности кремния

© В.А. Викулов, В.В. Балашев, Т.А. Писаренко,  
А.А. Дмитриев, В.В. Коробцов

Институт автоматизации и процессов управления ДО РАН, Владивосток  
Школа естественных наук Дальневосточного федерального университета,  
Владивосток  
E-mail: vikulov@mail.dvo.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2012 г.

Методом комбинационного рассеяния света исследованы поликристаллические пленки магнетита, сформированные реактивным осаждением Fe в атмосфере кислорода на подложке Si(001), покрытой тонким (1.4 nm) и толстым (1200 nm) слоем SiO<sub>2</sub>. Установлено, что в пленках Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, выращенных на толстом слое SiO<sub>2</sub>, происходит образование фазы α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет нагрева под действием лазерного излучения. Показано, что образование фазы α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от толщины слоя оксида кремния.

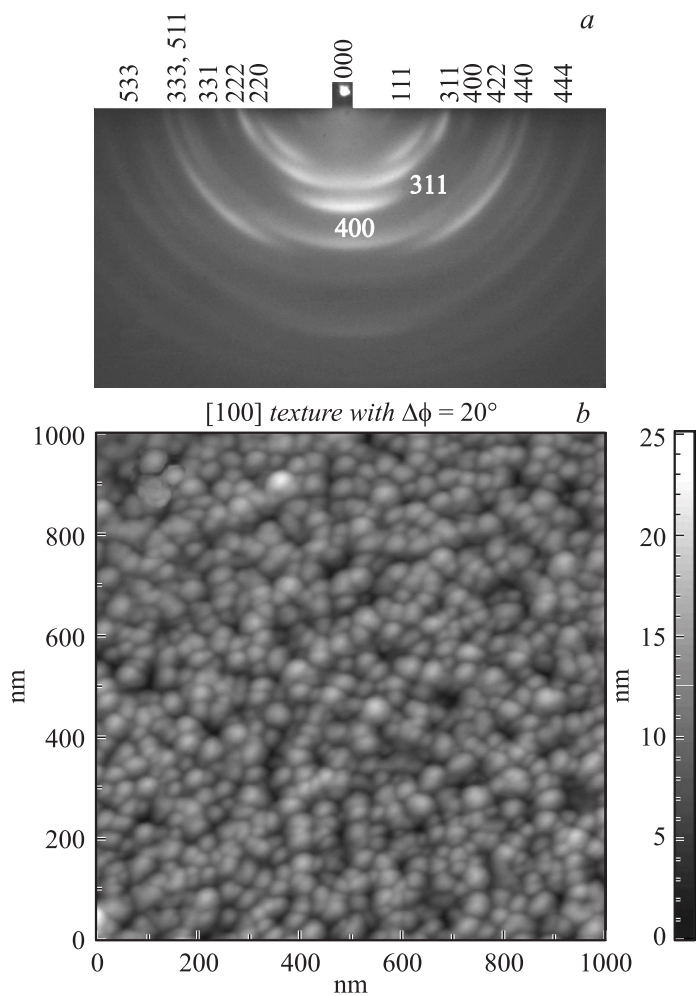
Одним из информативных методов исследования структурно-фазового состава материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Однако при проведении экспериментов КРС следует учитывать влияние плотности мощности лазерного излучения, так как эта величина может приводить к деградации образцов [1]. В полной мере это относится к магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), содержащему дивалентное железо, поскольку он легко окисляется при повышенных температурах в окружающей атмосфере. В работе (2) установлено, что нагрев лазерным излучением объемных образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> приводит к образованию в них других фаз оксида железа (маггемит—γ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и гематит—α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При этом наблюдалось существенное смещение характеристических пиков в сторону меньших частот, затрудняющее идентификацию спектров КРС. В данной работе мы показываем, что такие ее эффекты могут проявляться и при измерениях КРС тонких пленок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, сформированных на окисленной поверхности кремния. Нами установлено, что для фазового превращения магнетита имеет

значение не только плотность мощности лазерного излучения, но и толщина слоя оксида кремния и его коэффициент теплопроводности.

В качестве подложек использовались пластины кремния *n*-типа ( $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) с ориентацией (001), на которых термическим окислением был выращен толстый (1200 nm) слой  $\text{SiO}_2$ . Тонкий слой (1.4 nm)  $\text{SiO}_2$  был получен путем удаления исходного слоя  $\text{SiO}_2$  с половины подложки и последующей химической обработки в азотной кислоте ( $\text{HNO}_3$ ) в течение 5 min. Формирование пленок оксида железа проводилось одновременно на обеих частях подложки методом реактивного осаждения Fe в атмосфере  $\text{O}_2$  в сверхвысоковакуумной установке при постоянном давлении кислорода ( $1.0 \cdot 10^{-6}$  Torr) и температуре подложки ( $300^\circ\text{C}$ ). В ходе экспериментов были получены две серии образцов на тонком (серия 1) и толстом (серия 2) слое  $\text{SiO}_2$ , с толщинами оксида железа 33, 66 и 96 nm. Детально условия эксперимента описаны в работе [3].

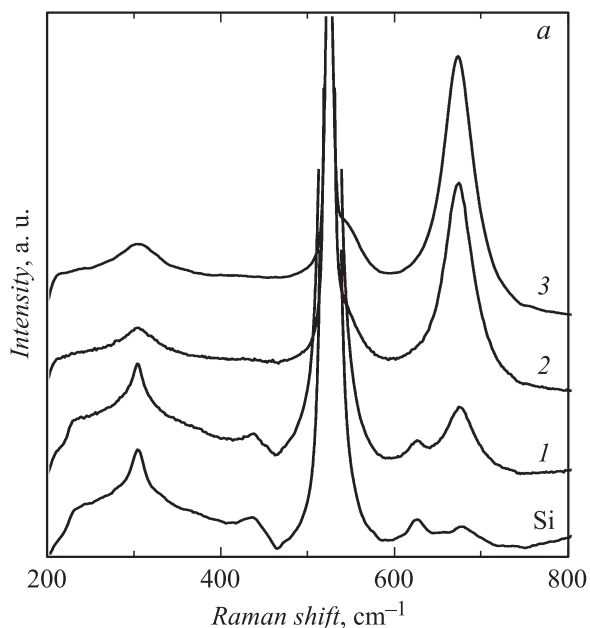
В процессе роста пленок наблюдались картины дифракции быстрых электронов (ДБЭ), которые для обеих серий изменялись одинаковым образом. На рис. 1, *a* представлена экспериментальная картина ДБЭ, типичная для образцов обеих серий. На картинах ДБЭ наблюдались кольца Дебая, характерные для текстурированной поликристаллической пленки. Расчеты показали что радиусы дифракционных колец согласуются с обратными значениями межплоскостных расстояний для решетки шпинели с [100]-текстурой [3]. С ростом толщины пленки резкость колец увеличивалась, что указывает на увеличение размеров кристаллитов. Этот результат согласуется с данными атомной силовой микроскопии (АС), полученными на микроскопе SOLVER-P47 (рис. 1, *b*). Для обеих серий образцов поверхность представляла собой массив кристаллитов. С ростом толщины пленки от 33 до 96 nm средний размер кристаллитов увеличивался от 15 до 22 nm.

Наблюдаемые картины ДБЭ не исключают присутствия в сформированных пленках другой фазы оксида железа — маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) из-за близких значений постоянных решеток (0.834 nm для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и 0.839 nm для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [4]). С другой стороны, указанные фазы оксида железа хорошо различимы по спектрам КРС. Согласно работе [5], монокристаллический  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  характеризуется четырьмя активными рамановскими модами:  $A_{1g}$  ( $\omega = 669 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $\omega = 410 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $2T_{2g}$  ( $\omega (T_{2g}^1 = 193 \text{ cm}^{-1})$ ,  $\omega (T_{2g}^2 = 540 \text{ cm}^{-1})$  и  $\omega (T_{2g}^3 = 300 \text{ cm}^{-1})$ ), а фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — модами на частотах 350, 500 и  $700 \text{ cm}^{-1}$  [6]. Поэтому дальнейшая идентификация фазового состава сформированных пленок



**Рис. 1.** *a* — типичная картина ДБЭ; *b* — АСМ-изображение поверхности пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

была проведена с помощью КРС. Спектры КРС регистрировались на установке NTGRA Spectra при возбуждении на длине волны 488 nm  $\text{Ar}^+$ -лазером в диапазоне частот 200–800  $\text{cm}^{-1}$ . Мощность лазерного из-



**Рис. 2.** Спектры КРС от пленок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , сформированных на тонком (*a*) и толстом (*b*) слое  $\text{SiO}_2$  с толщинами: 1 — 33 нм, 2 — 66 нм и 3 — 96 нм.

лучения, достигающего поверхности исследуемого образца, изменялась с помощью нейтрального фильтра переменной плотности. Диаметр лазерного пятна на образце составлял  $0.5 \mu\text{m}$ , время экспозиции  $10 \times 30 \text{ s}$ . Все измерения проводились в окружающей атмосфере при комнатной температуре.

На рис. 2 представлены спектры КРС пленок оксида железа различной толщины для образцов серии 1 (рис. 2, *a*) и серии 2 (рис. 2, *b*), полученные при мощности лазерного излучения  $P = 8 \text{ mW}$ . На спектрах образцов серии 1 присутствуют пики на частотах 303 и  $520 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к кремниевой подложке, и интенсивный пик на частоте  $669 \text{ cm}^{-1}$ , являющийся характеристическим для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На рис. 2, *a* видно, что увеличение толщины пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  приводит к росту интенсивности пика  $A_{1g}$  и появлению плеча у кремниевого пика при  $\omega = 540 \text{ cm}^{-1}$ . Моды магнетита  $E_g, T_{2g}^1, T_{2g}^3$  не проявлялись из-за слабой

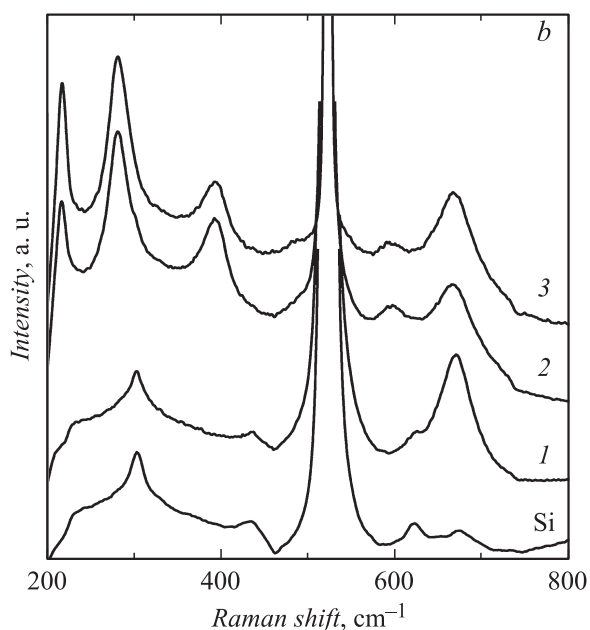
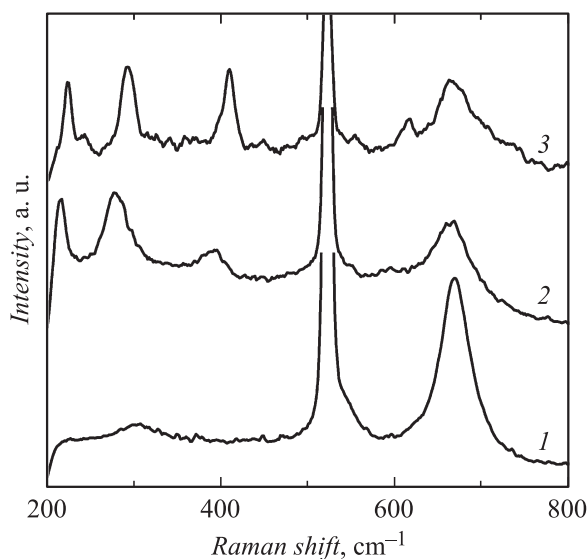


Рис. 2 (продолжение).

интенсивности и суперпозиции с характеристическими модами кремния. Моды, соответствующие фазе  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , также не проявлялись.

Для образцов серии 2 лишь для самой тонкой пленки спектр КРС соответствует магнетиту (рис. 2, *b*), тогда как спектры пленок толщиной 66 и 96 nm имеют характерный для фазы  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  набор интенсивных пиков на частотах 217, 280 и 392  $\text{cm}^{-1}$  [7], положения которых смещены в сторону меньших волновых чисел. Моды фазы  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отсутствовали. Учитывая то, что пленки оксида железа на тонком и толстом слое  $\text{SiO}_2$  формировались одновременно, картины ДБЭ образцов обеих серий не отличались и были расшифрованы как магнетит, то причиной образования фазы  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  является не изменение механизма роста, а нагрев пленок лазерным излучением выше 400°C [8]. В этом случае толстый слой  $\text{SiO}_2$  служит препятствием для теплоотвода вследствие низкого значения коэффициента теплопроводности  $\text{SiO}_2$  ( $1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) [9]. Напротив, в пленках  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , сформированных на тонком слое  $\text{SiO}_2$ ,



**Рис. 3.** Спектры КРС от пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  толщиной 66 nm на толстом слое  $\text{SiO}_2$ : влияние мощности зондирующего излучения: 1 — 0.8 mW; 2 — 8 mW и 3 — повторная запись спектра в тт. 2 с мощностью излучения 0.8 mW.

такая температура не достигается из-за незначительного теплового сопротивления интерфейса  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и высокого значения коэффициента теплопроводности  $\text{Si}(150\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  [9]. Возможной причиной ослабления температурного эффекта в образце с толщиной 33 nm серии 2 может служить поверхностная несплошность пленок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 1, b).

Проверка предположения о нагреве пленок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  лазерным излучением проводилась на образце серии 2 с толщиной слоя оксида железа 66 nm путем снятия спектров КРС на одном и том же участке образца при мощностях лазерного излучения 0.8 и 8 mW (рис. 3). На рисунке видно, что при возбуждении мощностью 0.8 mW (рис. 3, кривая 1) спектр КРС практически совпадает со спектром пленки с  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 66$  nm серии 1 (рис. 2, a, кривая 2). Регистрация спектров КРС при мощности излучения 8 mW приводит к появлению интенсивных пиков  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на частотах 216, 281 и 392  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, кривая 2). Наблюдаемое сме-

шение положения максимумов ( $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ) характеристических пиков  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  также вызвано нагревом пленок в процессе измерения спектров КРС [10]. Оценка изменения температуры поверхности, проведенная с помощью формулы из работы [11]  $T = F_0 d \sqrt{\pi} / 2K$ , где  $F_0$  — плотность потока излучения,  $d$  — радиус пучка,  $K$  — коэффициент теплопроводности, показала, что при мощности лазерного излучения  $P = 8 \text{ mW}$  и радиусе пучка  $0.25 \mu\text{m}$  температура на поверхности Si в центре облучаемой области повышается на  $\approx 60^\circ\text{C}$ , тогда как на  $\text{SiO}_2$  — на  $\approx 630^\circ\text{C}$ , что и является причиной образования фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Повторное измерение спектра при мощности  $0.8 \text{ mW}$  пики, соответствующие фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , оставались, при этом положения максимумов сместились к истинным значениям (рис. 3, кривая 3).

В данной работе методом комбинационного рассеяния света проведены исследования поликристаллических пленок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , сформированных реактивным распылением Fe в атмосфере  $\text{O}_2$  на поверхности Si, покрытой тонким ( $1.4 \text{ nm}$ ) и толстым ( $1200 \text{ nm}$ ) слоем  $\text{SiO}_2$ . Установлено, что использование спектроскопии КРС пленок магнетита, сформированных на толстых буферных слоях с низким коэффициентом теплопроводности, может приводить к образованию фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  за счет нагрева под действием лазерного излучения. Показано существование минимальной толщины поликристаллических пленок магнетита, при которой фазовой трансформации не происходит.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН 09-III-A-02-023 и 09-I-ОФН-057, НШ-46342010.2 и гранта РФФИ № 11-02-98523-р\_восток\_a.

## Список литературы

- [1] *de Faria D.L.A. et al.* // J. Raman Spectrosc. 1997. V. 28. P. 873–878.
- [2] *Shebanova Olga N., Lazor Peter* // J. Raman Spectrosc. 2003. V. 34. P. 845–852.
- [3] *Balashov V.V., Korobtsov V.V., Pisarenko T.A., Chebotkevich L.A.* // Technical Physics. 2011. V. 56. N 10. P. 1501–1507.
- [4] *Cornell R.M., Schwertmann U.* // The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. 2003. 694 p.
- [5] *Verbe J.L.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 12. P. 5236–5248.
- [6] *Lübbe M. et al.* // Surface Science. 2010. V. 604. P. 679–685.
- [7] *Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E.* // Hyperfine Interact. 1998. V. 112. P. 59–65.

- [8] *Chamritski I, Burns G* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 4965–4968.
- [9] *Бабичев А.П.* и др. // Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [10] *Shebanova Olga N, Lazor Peter* // J. Solid State Chemistry. 2003. V. 174. P. 424–430.
- [11] *Ready J.F.* // Effects of high-power laser radiation. New York–London: Academic Press, 1971. 468 p.