

06

Получение пленки оксида железа на сапфировой подложке

© Ю.В. Клунникова, С.П. Малюков, А.В. Саенко, Д.А. Сарычев,
В.В. Китаев

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: yvklunnikova@sfnu.ru

Поступило в Редакцию 28 июля 2017 г.

Получены пленки оксида железа на сапфировой подложке с применением лазерного излучения (длина волны 1064 nm). Структура поверхности пленки исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Проведены исследования пленки методом трансмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Полученные пленки Fe_2O_3 находятся предположительно в суперпарамагнитном состоянии, что может найти широкое применение для газочувствительных сенсоров и различных магнитных устройств.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989

Получение пленок на сапфировой подложке с использованием коротковолнового высокопроизводительного излучения является эффективной заменой высокотемпературному отжигу в муфельной печи.

Использование сапфировой подложки при получении пленок с применением лазерного излучения обусловлено рядом технико-физических свойств данного материала (диэлектрические свойства, устойчивость к механическим воздействиям, температурам, излучению) [1,2]. Формирование пленок на поверхности сапфира лазерным излучением позволяет избежать некоторых технических недостатков, а именно размягчения подложки и в конечном счете разрушения данной пленки.

Базовым элементом большинства устройств электроники являются высококачественные тонкие пленки и пленочные структуры, сформированные на подложках, характеризующихся определенным набором свойств. Пленки на сапфировой подложке могут быть весьма полезными при создании новых газочувствительных датчиков и специальных тонкопленочных покрытий топливных элементов, сочетающих в себе свойства катализаторов и проводящих элементов, защитных покрытий, устройств тонкопленочной оптоэлектроники.

Современные полупроводниковые технологии и в первую очередь микро- и оптоэлектроника требуют не только совершенствования известных (термический отжиг в муфельных печах, химическое травление), но и создания принципиально новых технологических методов. К их числу относятся лазерный отжиг и лазерная абляция полупроводников.

Задачей настоящей работы являются формирование и исследование свойств пленки оксида железа на сапфировой подложке с применением лазерного излучения.

Воздействие инфракрасным Nd:YAG-лазером (длина волны 1064 nm, мощность лазерного излучения 90 W, время обработки 30–40 s) на границу раздела сапфировая подложка/поглощающая жидкость FeCl₃ в специально оборудованном алюминиевом кожухе позволило получить пленку оксида железа на поверхности сапфировой подложки.

Структура поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (FE-SEM) Hitachi SU8000 в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) [2,3]. Для съемки образцы располагались на поверхности алюминиевого столика с диаметром 25 mm, крепились с помощью проводящего клея и на них напылялся проводящий слой металла (Pt/Pd в соотношении 80/20) толщиной 6 nm методом магнетронного распыления, описанным в работах [4,5]. Получение изображений осуществлялось в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 kV и рабочем расстоянии 8–18 mm. Морфология образцов изучалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [5].

Проведено EDX–SEM-исследование (EDX — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, SEM — растровая электронная микроскопия) образцов и их картографирование с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments X max. До измерения образцы покрывались тонкой пленкой палладия (6 nm) с помощью углеродного напылителя Cressington 208.

На рис. 1, *a, b* представлена морфология нерастворимой в воде пленки Fe₂O₃ на поверхности сапфировой подложки, полученной при многократной обработке пластины (четыре прохода) Nd:YAG-лазером с мощностью 96 W в растворе 3% FeCl₃. На рис. 2 представлены масс-спектры полученного образца.

Полученные пленки исследовались с использованием мессбауэровского спектрометра MS1104EM, разработанного Научно-

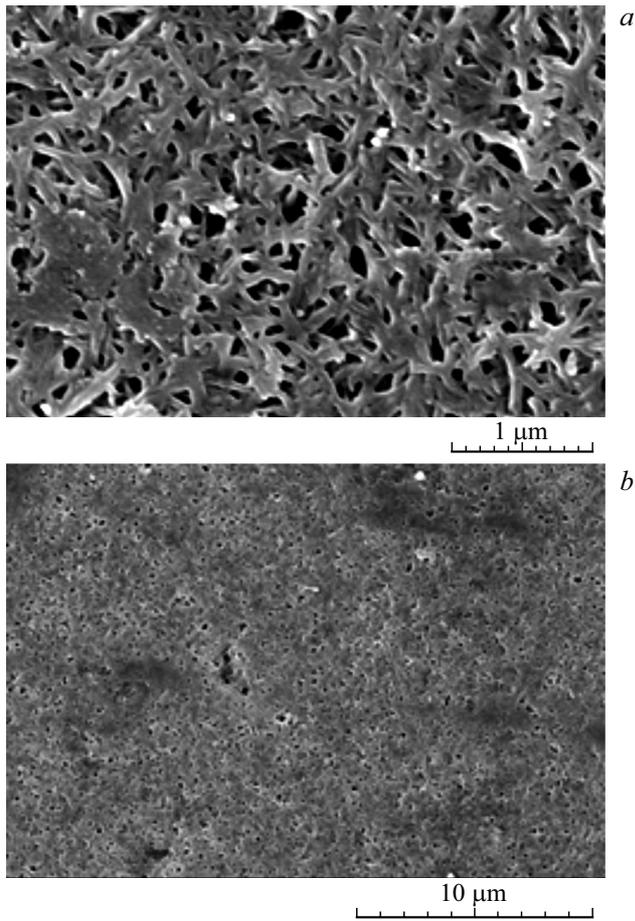


Рис. 1. Изображения поверхности пленки Fe_2O_3 на сапфировой подложке.

исследовательским институтом физики Южного федерального университета [6]. Первоначальная толщина сапфировой подложки составляла около 3 mm, что являлось препятствием для проведения трансмиссионных измерений в связи с практически полным поглощением мессбауэровского излучения на резонансе ^{57}Fe в материале подложки. По-

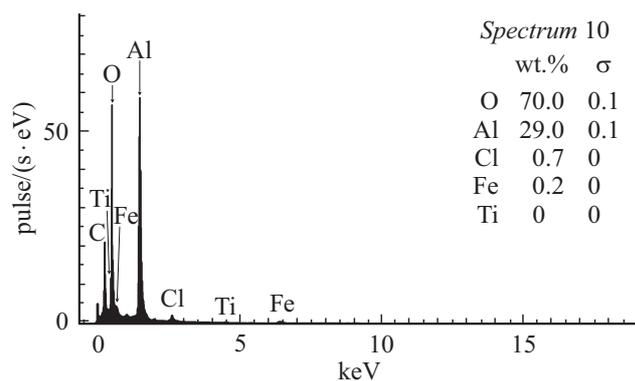


Рис. 2. Масс-спектры полученного образца.

этому была предпринята попытка измерения спектра с использованием проточной камеры для регистрации электронов внутренней конверсии типа SEMDU-4. Однако в связи с малой толщиной исследуемой пленки измерения, проведенные в течение 54 h, не позволили получить статистически значимые результаты и определить фазовое и магнитное состояние образца.

Для проведения трансмиссионных измерений была выполнена шлифовка сапфировой подложки со стороны, противоположной имеющейся пленке, и ее толщина была уменьшена до 1 mm, что обеспечивало около 25% пропускания мессбаэровской линии излучения источника и позволяло за несколько суток измерений накопить спектр, достаточный для оценки параметров линий резонансного поглощения.

Измерения проводились в течение 74 h при температуре 300 K в геометрии с перемещаемым образцом и неподвижным источником (источник ^{57}Co в матрице Rh, активность 40 mCi, детектор сцинтилляционный с кристаллом NaI(Tl) толщиной 0.1 mm, энергия гамма-квантов 14.4 keV). Измерения осуществлялись при „треугольном“ режиме работы модулятора (с постоянным ускорением) с числом точек мессбаэровского спектра 1024. Спектры прямого и обратного хода суммировались. Погрешности суммирования составили менее 0.5 канала. На рис. 3 представлен трансмиссионный мессбаэровский спектр исследуемого образца.

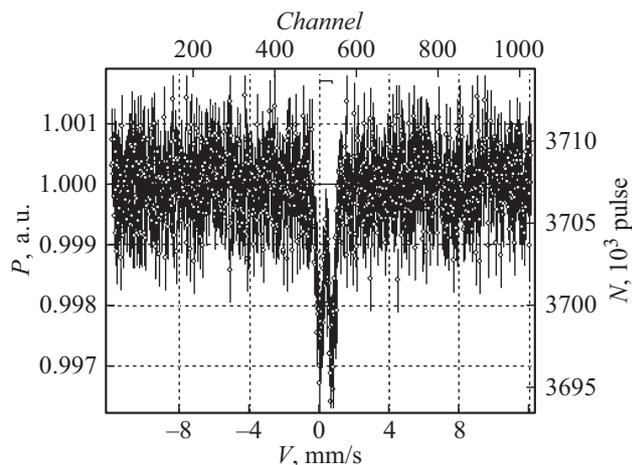


Рис. 3. Трансмиссионный мессбауэровский спектр исследуемого образца.

На трансмиссионном ^{57}Fe мессбауэровском спектре исследуемого образца наблюдаются уширенные дублетные линии. Величина ширины линии дублета $G \approx 0.70 \pm 0.02 \text{ mm/s}$. Величина изомерного сдвига дублета составляет $\delta \approx 0.37 \pm 0.02 \text{ mm/s}$ и соответствует ионам Fe^{3+} [7]. Величина квадрупольного расщепления $\Delta \approx 0.67 \pm 0.02 \text{ mm/s}$. Параметры дублета по значениям близки к параметрам, наблюдаемым для наночастиц гематита [8–11]. Появление парамагнитного дублета в гематите при температурах ниже температур магнитных фазовых переходов обусловлено возникновением суперпарамагнитной релаксации [12]. Суперпарамагнетизм в гематите проявляется при размерах кристаллитов $< 200 \text{ nm}$ и вследствие высокой частоты релаксации магнитных моментов Fe^{3+} приводит к схлопыванию зеемановской структуры мессбауэровского спектра [13]. Таким образом, с большой долей вероятности можно предположить, что наблюдаемый дублет на мессбауэровском спектре образца соответствует $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в суперпарамагнитном состоянии.

На основании проведенных исследований выявлено, что с помощью использованной авторами технологии на поверхности сапфировой подложки получены однородные пленки оксида железа (Fe_2O_3) толщиной порядка нескольких микрометров. Оксиды железа всегда являются

основой магнитных процессов, которые позволяют применять их в различных магнитных устройствах.

Проведены исследования воздействия лазерного облучения на пленкообразующий раствор, получены и исследованы пленки оксида железа (Fe_2O_3). Данные исследования позволили предположить, что с помощью лазерного облучения пленкообразующих растворов можно формировать различные пленки. В частности, авторами получены пленки диоксида титана (TiO_2) и оксида марганца (MnO_2) на сапфировой и стеклянной подложках, которые могут быть использованы в качестве чувствительных материалов газовых сенсоров для оповещения о пожаре, обнаружения концентраций опасных, токсичных и вредных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 14.587.21.0025, уникальный идентификатор проекта RFMEF158716X0025).

Список литературы

- [1] *Dobrovinskaya E.R., Lytvynov L.A., Pishchik V.V.* Sapphire: material, manufacturing, applications. Berlin: Springer, 2009. 481 p.
- [2] *Malyukov S.P., Klunnikova Y.V., Sayenko A.V.* // J. Russ. Laser Res. 2015. V. 36. N 3. P. 276–280.
- [3] *Malyukov S.P., Klunnikova Y.V.* // Advanced Materials: studies and applications. Nova Sci. Publ., 2015. P. 65–75.
- [4] *Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залеский С.С., Анаников В.П.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. N 7. С. 648–685.
- [5] *Кашин А.С., Анаников В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2551–2556.
- [6] *Kitaev V.V., Rogozev B.I., Christich S.V., Sarychev D.A.* // Int. Conf. „Mössbauer spectroscopy and its applications“. St. Petersburg, 2002. P. 211.
- [7] *Menil F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. N 7. P. 763–789.
- [8] *Kündig W., Bömmelf H., Constabaris G., Lindqutst R.H.* // Phys. Rev. 1966. V. 142. N 2. P. 327–333.
- [9] *Liu M., Li H., Xiao L., Yu W., Lu Y., Zhao Z.* // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 294. N 3. P. 294–297.
- [10] *Rancourt D.G., Julian S.R., Daniels J.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 1985. V. 49. N 3. P. 305–316.
- [11] *Hansen M.F., Koch C.B., Mørup S.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 2. P. 1124–1135.
- [12] *Bedanta S., Kleemann W.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. N 1. P. 013001.
- [13] *Mørup S., Brok E., Frandsen C.* // J. Nanomater. 2013. V. 2013. P. 720629 (1–8).