

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК СО, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ CVD ИЗ ДИИМИНАТА КОБАЛЬТА, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ
УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ**

*Р.Р. Хайруллин***, студент, С.И. Доровских***, инженер*

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*

***ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

****ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел: 8-952-802-43-27

E-mail: hairullin@list.ru

Тонкие пленки кобальта, сплавов на кобальтовой основе, а также многослойные Co / X композиции, где X – другой металл или диэлектрик, являются предметом интенсивных научных исследований и вызывают большой интерес в связи с возможностью их применения в устройствах хранения данных и различных датчиках [1].

В настоящее время существует множество методов получения металлических пленок, среди которых выделяется метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Данный метод является перспективным для производства, так как позволяет получать пленки высокой чистоты, с высокой однородностью толщины и состава, минимальными повреждениями подложки, высокими скоростями осаждения и возможностью нанесения на изделия сложной формы [2].

Свойства пленок, получаемых методом CVD, существенно зависят от параметров осаждения, причем характер данной зависимости определяется как материалом пленок, так и типом предшественника (металлоорганического соединения, из которого получают пленки) [3]. Влияние условий CVD-осаждения на свойства пленок Co уже изучалось [4]. Однако практически отсутствуют исследования для пленок Co, полученных из диимината кобальта $\text{Co}(\text{N}'\text{acN}'\text{ac})_2$, применяемого в качестве предшественника. Дииминаты металлов обладают рядом преимуществ: отсутствием кислорода, высокой летучестью, стабильностью, чистотой разложения и практическим выходом [5].

Таким образом, для получения пленок Co методом CVD из $\text{Co}(\text{N}'\text{acN}'\text{ac})_2$ с требуемыми эксплуатационными характеристиками необходимо знать зависимость их структуры, фазового и химического состава от условий осаждения. В данной работе представлены результаты влияния температуры подложки и температуры испарителя на структурные параметры, морфологию поверхности, фазовый и элементный состав тонких пленок Co, полученных методом химического осаждения из газовой фазы.

Материалы и методика эксперимента

Тонкие пленки Co наносили методом CVD на подложки Si (100). Предшественником служил дииминат кобальта $\text{Co}(\text{N}'\text{acN}'\text{ac})_2$. Длительность осаждения всех исследованных образцов составляла 4 часа, в качестве газа-носителя использовали Ar (скорость подачи 1л/ч), а в качестве газа-реактанта - H_2 (скорость подачи 4 л/ч), давление в камере осаждения составляло 1 атмосферу. Были исследованы 2 партии образцов. В первой партии была зафиксирована температура испарителя, равная $T_{\text{исп}} = 120^\circ\text{C}$, при этом температура подложки варьировалась в пределах $T_{\text{подл}} = 310 \div 420^\circ\text{C}$. Во второй партии температура испарителя была увеличена и зафиксирована на 130°C , а температура подложки изменялась от 300 до 340°C .

Структурные исследования проводили на дифрактометре DRON-SEIFERT-RM4 (Cu, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). Химический состав металлических пленок определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфологию поверхности металлических пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver HV и растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL-JSM 6700 F. Все измерения выполняли в атмосферных условиях при комнатной температуре.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа образцы пленок Co, осажденные при температуре испарителя $T_{\text{исп}} = 120^\circ\text{C}$ и при различных температурах подложки, характеризуются лишь одним дифракционным пиком, расположенным между $2\theta = 44,2 - 44,7^\circ$ (Рис. 1, а). Асимметричное уширение данного пика можно рассматривать как суперпозицию отдельных отражений, соответствующих α -Co и β -Co. Детальный анализ дифракционной картины показывает, что данный дифракционный пик включает в себя отражение от β -Co (111), имеющего ГЦК – решётку, на угле $2\theta = 44,3^\circ$, а также отражение от α -Co (002), характеризующегося ГПУ-решёткой, на угле $2\theta = 44,6^\circ$. Исходя из этого, трудно однозначно определить фазовый состав изучаемых пленок Co.

Как видно из рис. 1,а, интенсивность дифракционного пика на угле $2\theta = 44.2 - 44.7^\circ$ зависит от температуры подложки. Пленки Co, осажденные при $T_{\text{подл}} = 310^\circ\text{C}$, характеризуются отсутствием

отражения от фазы Co. Данный пик появляется лишь при повышении температуры подложки до $T_{\text{подл}} = 330^{\circ}\text{C}$. При последующем увеличении температуры осаждения он становится более интенсивным и достигает максимума при $T_{\text{подл}} = 350^{\circ}\text{C}$. Однако дальнейший рост температуры способствует уменьшению интенсивности отражения вплоть до его потери при $T_{\text{подл}} = 420^{\circ}\text{C}$.

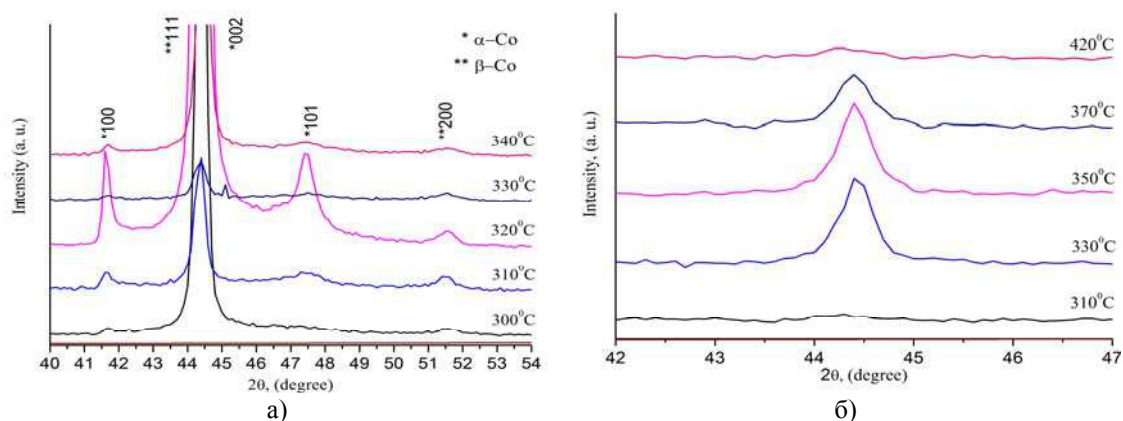


Рис. 1. Дифрактограммы образцов пленок Co, осажденных при различных температурах подложки и при $T_{\text{исп}} = 120$ (а) и 130°C (б)

Повышение температуры испарителя до $T_{\text{исп}} = 130^{\circ}\text{C}$ приводит к некоторым изменениям кристаллической текстуры пленок Co (Рис. 1, б). Дифракционная картина для образцов Co, осажденных при температурах $T_{\text{подл}} = 300 - 340^{\circ}\text{C}$, содержит дополнительные пики α -Co (100) ($2\theta = 41.7^{\circ}$), α -Co (101) ($2\theta = 47.6^{\circ}$) и β -Co (200) ($2\theta = 51.7^{\circ}$). Интенсивность данных дифракционных пиков также определяется температурой подложки. С увеличением $T_{\text{подл}}$ от 300 до 320°C интенсивность пиков повышается. Однако дальнейший рост температуры подложки до $T_{\text{подл}} = 330$ и 340°C приводит к постепенному их ослаблению. Стоит отметить, что пленки Co, полученные при температуре подложки $T_{\text{подл}} = 320^{\circ}\text{C}$, характеризуются наиболее ярко выраженной текстурой (максимальная высота дифракционных пиков), что говорит о высокой степени структурной упорядоченности данных пленок.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения в исследованных пленках Co представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что размер ОКР пленок, осажденных при $T_{\text{исп}} = 120^{\circ}\text{C}$, слабо зависит от температуры подложки в диапазоне температур от 300 до 350°C . Однако с увеличением температуры свыше $T_{\text{подл}} = 350^{\circ}\text{C}$ размер ОКР начинает уменьшаться. Аналогичный характер зависимости размеров ОКР от температуры подложки наблюдается для пленок, осажденных при $T_{\text{исп}} = 130^{\circ}\text{C}$. При этом сопоставление образцов из первой и второй партий позволяет сделать вывод, что при увеличении температуры испарителя от 120 до 130°C уменьшается температурный диапазон, при котором пленки характеризуются постоянным размером ОКР.

Микронапряжения в пленках Co, осажденных при $T_{\text{исп}} = 120^{\circ}\text{C}$, снижаются с ростом температуры подложки, в то время как в пленках, полученных при $T_{\text{исп}} = 130^{\circ}\text{C}$, они остаются постоянными в пределах погрешности измерений (Таблица 1). Стоит отметить, что увеличение температуры испарителя от 120 до 130°C приводит к трехкратному уменьшению микронапряжений.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что температура подложки существенно влияет на элементный состав пленок Co. Как видно из таблицы 1, наряду с атомами Co в исследованных пленках присутствуют атомы углерода, кислорода и азота. В случае $T_{\text{исп}} = 120^{\circ}\text{C}$ увеличение температуры подложки от 310 до 420°C приводит к двукратному уменьшению содержания кобальта от 91,4 до 44,2% и к значительному повышению содержания углерода. Данное изменение химического состава объясняет исчезновение дифракционного пика на угле $2\theta = 44.2 - 44.7^{\circ}$ в пленках Co, нанесенных при $T_{\text{подл}} = 420^{\circ}\text{C}$.

Однако в случае $T_{\text{исп}} = 130^{\circ}\text{C}$ степень влияния температуры подложки на элементный состав пленок уменьшается. Так, увеличение температуры подложки от 300 до 330°C сопровождается ростом содержания кобальта от 84,8 до 93,5%. Дальнейшее повышение температуры подложки до 340°C приводит к обратному снижению содержания кобальта в пленках до 90,9%.

Таблица 1

Элементный состав, размер ОКР и микронапряжения σ пленок Co, полученных при различных температурах испарителя $T_{\text{исп}}$ и подложки $T_{\text{подл}}$.

$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	Элементный состав	ОКР, нм	σ , ГПа
Первая партия				
120	310	Co 91.4%, C 8.3 %, O 0.3%	17	1,7
120	330	Co 89.9%, C 9.5%, O 0.6%	15	1,4
120	350	Co 84.1%, C 11.6%, O 4.3%	19	1,2
120	370	Co 80.0%, C 18.9%, O 1.1%	13	1,4
120	420	Co 44.2%, C 55.7%, O 0.1%	11	0,8
Вторая партия				
130	300	Co 84.8%, C 14.2%, O 0.1%, N 0.9 %	35	0,4
130	310	Co 86.5%, C 12. 6%, O 0.2%, N 0.7 %	26	0,5
130	320	Co 92.3%, C 7. 2%, O 0.5%	33	0,2
130	330	Co 93.5%, C 6.0%, O 0.5%	26	0,4
130	340	Co 90.9%, C 8.8%, O 0.3%	20	0,3

Согласно исследованиям с помощью РЭМ и АСМ выявлено влияние температур подложки и испарителя на морфологию поверхности пленок Co. Пленки Co, полученные при $T_{\text{исп}} = 120^\circ\text{C}$ и $T_{\text{подл}} = 310 - 350^\circ\text{C}$, характеризуются мелкозернистым рельефом (Рис. 2, а, б). Однако дальнейшее повышение температуры подложки до $T_{\text{подл}} = 370^\circ\text{C}$ приводит к возникновению «сетчатой» структуры на поверхности исследуемых пленок. Как видно из рис. 2 (в, г), наличие зеренной структуры у пленок Co менее выражено. Увеличение температуры подложки до $T_{\text{подл}} = 420^\circ\text{C}$ способствует уменьшению, как толщины «сетки», так и среднего размера зерна данных пленок.

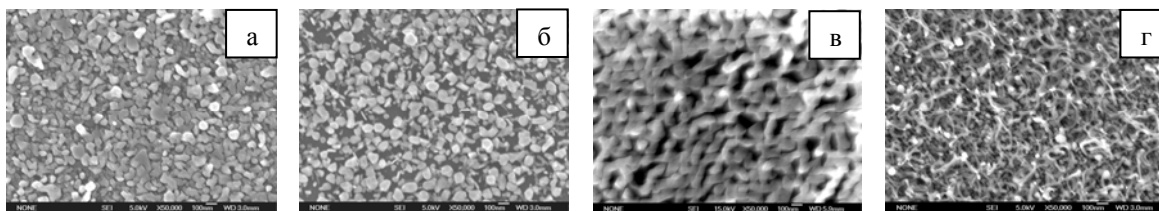


Рис. 2. РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок Co, полученных при температуре испарителя $T_{\text{исп}} = 120^\circ\text{C}$ и температуре подложки $T_{\text{подл}} = 310$ (а), 350 (б), 370 (в) и 420°C (г)

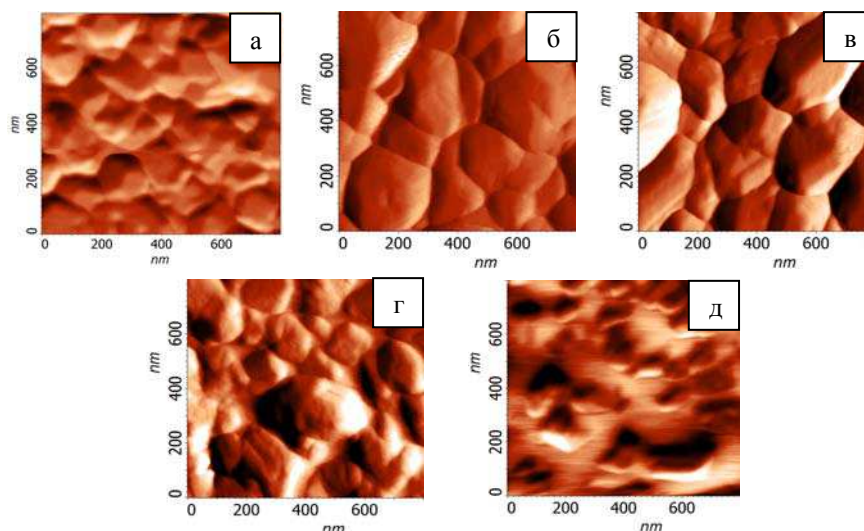


Рис. 3. АСМ-изображения морфологии поверхности пленок Co, полученных при температуре испарителя $T_{\text{исп}} = 130^\circ\text{C}$ и температуре подложки $T_{\text{подл}} = 300$ (а), 310 (б), 320 (в), 330 (г) и 340°C (д)

Пленки Co, осажденные при $T_{исп} = 120^{\circ}\text{C}$, также характеризуются мелкозернистым рельефом (Рис. 3). При этом по-прежнему наблюдаются развитие «сетчатой» структуры и уменьшение среднего размера зерна пленок с ростом температуры подложки. Однако температура подложки, соответствующая появлению «сетки» на поверхности пленок, опустилась до $T_{подл} = 340^{\circ}\text{C}$ (рис. 3, д). Кроме того, средний размер зерна пленок Co начинает уменьшаться уже при $T_{подл} = 330^{\circ}\text{C}$. Стоит отметить, что средний размер зерна пленок Co, осажденных при $T_{исп} = 130^{\circ}\text{C}$ (рис. 3) почти в два раза больше, чем у пленок, полученных при $T_{исп} = 120^{\circ}\text{C}$ (рис. 2).

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что пленки Co, полученные методом химического осаждения из газовой фазы, содержат кристаллы α -Co и β -Co. Варьирование температуры подложки и температуры испарителя позволяет в широких пределах изменять микроструктуру, текстуру и химический состав пленок Co. Увеличение температуры подложки приводит к снижению содержания кобальта, уменьшению размеров областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений. Кроме того, рост температуры подложки способствует возникновению «сетчатого» рельефа на поверхности пленок и уменьшению среднего размера зерна. С увеличением температуры испарителя от 120 до 130°C снижается степень влияния температуры подложки на элементный состав и величину микронапряжений пленок Co. Однако при этом изменяется текстура пленок: появляются кристаллы новой ориентации, а также сужается интервал температур подложки, в котором исследуемые пленки характеризуются наличием зёрненной структуры.

Литература.

1. Chioncel M. F, Haycock P. W. Cobalt thin films deposited by photoassisted MOCVD exhibiting inverted magnetic hysteresis // *Chemical Vapor Deposition*. - 2006. - № 12. - P. 670–678.
2. Chioncel M.F, Nagaraja H. S. Domain structures of MOCVD cobalt thin films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2007. - № 313. – P. 135–141.
3. Сыркин В. Г. CVD-метод: химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. – 496 с.
4. Paranjape, M. A., Mane, A. U., Raychaudhuri, A. K. Metal-organic chemical vapour deposition of thin films of cobalt on different substrates: study of microstructure // *Thin Solid Films*. - 2002. - № 413. – P. 8-15.
5. Morozova, N. B.; Stabnikov, P. A.; Baidina I. A. Structure and thermal properties of volatile copper(II) complexes with β -diimine derivatives of acetylacetone and the structure of 2-(methylamino)-4-(methylimino)-pentene-2 crystals // *Journal of Structural Chemistry*. – 2007. - № 48. – P. 889-898.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАНОЧАСТИЦЫ Cu

И.В. Чепкасов, аспирант, Ю.Я. Гафнер, д.ф.-м.н., проф.

Хакасский государственный университет

655017, г. Абакан ул. Ленина, 90, тел. (3902) 22-21-63

E-mail: ilya_chepkasov@mail.ru

Изучение отдельных наночастиц и наноструктурного состояния в целом является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся областей исследований в физике, химии и технике. Однако целенаправленное применение кластеров и наночастиц в различных областях нанотехнологий возможно только на основе точного определения их физических, химических и термодинамических особенностей поведения. Из всего спектра, используемых сейчас металлических наночастиц, особое место занимают кластеры меди. Данные частицы обладают многими уникальными свойствами и относительно недороги в производстве. По своим электропроводящим свойствам медные частицы нанометрового размера могут конкурировать даже с серебром. Также огромный спектр применения наночастиц меди имеется в металлургических производствах, к примеру, уменьшение размеров частиц с 10 мкм до 10 нм в порошковой металлургии дает повышение прочности изделий в 30 раз, а добавление нанодисперстных частиц легирующего порошка меди позволяет существенно улучшить пластические характеристики порошковой стали.

Получение наночастиц меди и других металлов в довольно больших количествах с реализацией необходимых, в зависимости от сферы применения, свойств наноразмерных кластеров, предъявляет очень серьезные требования к методам их получения. Одним из перспективных способов синте-