

## НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 539.231:535.016

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

© 2020 г. А. В. Буташин<sup>1</sup>, А. Э. Муслимов<sup>1,\*</sup>, А. Ш. Асваров<sup>1,2</sup>, В. М. Каневский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

\*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 01.10.2020 г.

Изучены особенности формирования на сапфировых подложках нанопористых пленок соединений  $Al_2O_3$ ,  $AlN$ ,  $Ni(Fe + Al)_2O_4$ , полученных термическим распылением металлов на подложку с последующими их обжигами в соответствующей газовой среде. Такой процесс синтеза предполагает взаимодействие твердой фазы металла с активной окружающей газовой средой (кислород, азот), протекание других химических реакций, диффузии и кристаллизации, и может управляться набором параметров синтеза для достижения желаемых свойств и строения пленки. Показано, что вариации толщин исходных пленок металлов, величин температуры, времени отжига и скорости нагрева образцов оказывают влияние на протекание и завершенность указанных процессов и позволяют получать пленки с требуемым строением, в частности пленки с порами, размер которых находится в диапазоне 10–200 нм.

DOI: 10.1134/S1992722320060059

#### ВВЕДЕНИЕ

Нанопористые пленки и покрытия привлекают внимание исследователей и инженеров благодаря своим свойствам, обусловленным нарушением однородности самой твердой фазы. Это, в первую очередь, “пористый кремний” с его уникальными оптическими свойствами [1], ячеистые слои анодированного алюминия [1], различные пористые металлические и оксидные структуры [2], а также полимерные трековые мембраны [3] как основа технологии матричного синтеза микро- и наноструктур. Как пористое покрытие можно рассматривать и поверхность сапфировых подложек с микрорельефом для эпитаксии на ней монокристаллических пленок  $AlN$ ,  $GaN$  при значительном рассогласовании метрики подложки и пленки [4]. Для получения пористых пленок и покрытий [1, 3, 4] широко применяют химическое и электрохимическое травление в комбинации с воздействием ионизирующих излучений или фотолитографией. Сплошные тонкие пленки различных соединений также находят все более широкое применение в микро- и оптоэлектронике, электротехнике, информатике и сенсорике; разработаны и методы получения функциональных тонких пленок требуемого состава и строения [5].

Среди этих методов одним из самых простых представляется тот, который предполагает термическое

распыление металла на подложку и их последующий обжиг в соответствующей газовой среде: так, с использованием химических реакций в твердой фазе могут быть получены поликристаллические пленки соединений  $ZnO$  [2],  $Fe_2O_3$  [6] и  $Al_2O_3$  [7]. Очевидно, что для описания и интерпретации процессов синтеза поликристаллических или аморфных пленок таким способом могут быть применены методы термохимии поверхности металлов и сплавов [8].

В настоящей работе изучены особенности формирования на сапфировых подложках нанопористых пленок соединений  $Al_2O_3$ ,  $AlN$ ,  $Ni(Fe + Al)_2O_4$ , полученных термическим распылением металлов на подложку с последующими их обжигами в соответствующей газовой среде. Такой процесс синтеза предполагает взаимодействие твердой фазы металла с кислородом воздуха, значительную неоднородность в строении и составе пленки, которые определяются типом и скоростью химических реакций, диффузии и кристаллизации. Вариации толщин исходных пленок металлов, величин температуры, времени отжига и скорости нагрева образцов оказывают влияние на протекание и завершенность указанных процессов и позволяют получать пленки с требуемым строением, в частности пленки с порами, размер которых находится в диапазоне 10–200 нм.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты по формированию тонких пленок алюминия и их последующей нитридации на (0001) сапфировых подложках ( $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) проводили в едином вакуумном цикле в вакуумной камере с безмасляной откачкой ( $P_{\text{ост}} \sim 2 \times 10^{-4}$  Па), снабженной двумя независимыми резистивными платиновыми нагревателями для распыляемого металла и подложки, а также окнами для наблюдения. После размещения подложки и частиц особо чистого алюминия (чистота 99.999%) на соответствующих нагревателях камеру вакуумировали и термическим распылением на ненагретую подложку наносили слой металла толщиной 10–50 нм. Затем камеру заполняли особо чистым азотом (генератор азота ГЧА-18-КД), и нагревали подложку со слоем алюминия до температуры 1200°C с различной скоростью нарастания температуры.

Для экспериментов по оксидации металлических пленки Al и многослойные структуры, содержащие слои Fe, Al и Ni, наносили методом магнетронного распыления. Установка магнетронного распыления была оснащена турбомолекулярным насосом, обеспечивающим предельное остаточное давление не хуже  $1 \times 10^{-3}$  Па, и тремя планарными магнетронными узлами для распыления мишеней. Распыление металлических мишеней Al, Fe и Ni (чистота 99.99%) проводили в атмосфере аргона чистотой 99.999% при рабочем давлении 0.5 Па в режиме стабилизации мощности разряда (110 Вт). В качестве подложек использовали пластины собственного производства размером  $\sim 10 \times 10 \times 0.5$  мм, вырезанные из стандартных сапфировых подложек под эпитаксию ориентаций C (0001). Скорость напыления металлов и среднюю толщину слоев контролировали кварцевым измерителем КИТ 5. Последующий обжиг металлических пленок на воздухе осуществляли в диапазоне температур 550–1400°C в течение 20–60 мин с использованием трубчатой печи (Nabertherm).

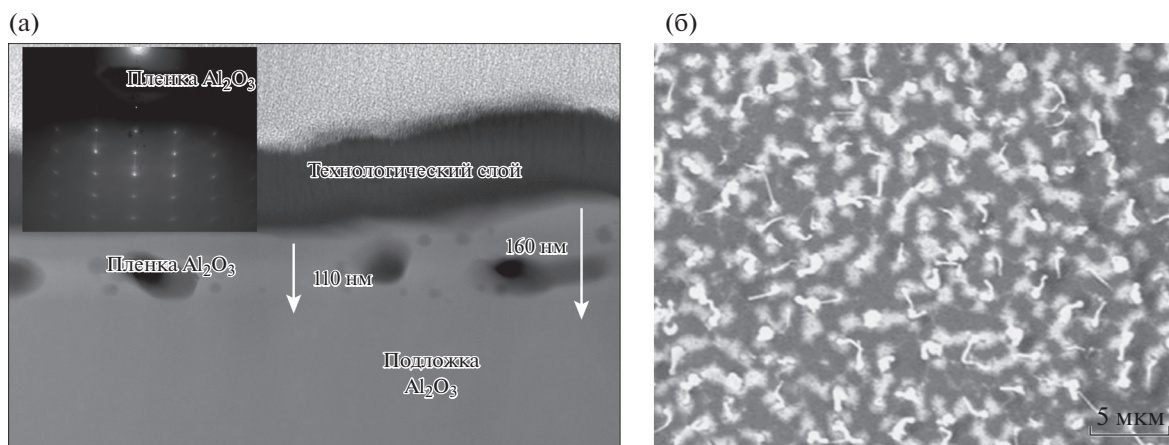
Фазовый, химический и морфологический анализ полученных пленок проводили методами рентгеновской дифракции (дифрактометр X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии “на отражение” по Брэггу–Брентано на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1/5418 \text{ \AA}$ ) с  $\beta$ -фильтром Ni), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп Scios), растровой электронной микроскопии (РЭМ, электронный микроскоп JEOL) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Микротвердость пленок оксида алюминия на сапфире определяли с использованием сканирующего нанотвердомера НаноСкан-3D (ТИСНУМ, г. Троицк). Измерения намагниченности проводили в вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore, мо-

дель 7407, в полях до 15 кЭ при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии эпитаксиальных пленок AlN и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных на сапфире в процессах твердофазной эпитаксии, показали, что при медленном нагреве (50°C/ч) металлической пленки в соответствующей газовой среде ( $\text{N}_2$  или воздух) формируются сплошные пленки без пор [9, 10]. В условиях сравнительно быстрого разогрева печи с образцом ( $\geq 300^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) до температуры твердофазного синтеза в эпитаксиальных структурах нитрида и оксида алюминия формируется как закрытая, так и открытая пористость. На рис. 1а представлено ПЭМ-изображение поперечного среза эпитаксиальной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной  $\sim 110$ –160 нм, полученной при быстром разогреве (300°C/ч) тонкой пленки алюминия на сапфире на воздухе до температуры 1400°C и последующем отжиге при данной температуре в течение 1 ч. Можно видеть, что в сформированной оксидной пленке присутствуют поры с линейными размерами до 200 нм. Строение поверхности эпитаксиальной пленки AlN, полученной при быстром нагревании композита ( $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) до температуры 1200°C в среде сверхчистого азота, также указывает на пористый характер ее структуры (рис. 1б).

Кроме этого, были проведены исследования механических свойств нанопористых пленок оксида алюминия на сапфире, полученных методом твердофазной эпитаксии, путем снятия кривых механического нагружения и разгружения (рис. 2). Отличительной особенностью кривых являлось присутствие особенностей типа “*pop-in*”-эффектов [11, 12]. При этом была обнаружена первая *pop-in*-ступенька, длина (8–18 мн) и положение (120–150 нм) которой зависели от области снятия кривой на образце, и вторая с меньшей длиной (5–8 нм). Изменение положения первой *pop-in*-ступеньки на кривых нагружения соответствует значительной неоднородности по толщине пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на сапфире (рис. 1а) и отображает локальную границу раздела пленка–подложка. Различная длина первой *pop-in*-ступеньки на кривых отражает различную толщину дефектного переходного слоя на границе раздела пленка–подложка, в котором, по всей видимости, сосредоточена вся пластическая деформация. Кроме того, значительно изменяется угол наклона кривой при переходе от пленки к подложке сапфира, что говорит о меньшей механической твердости пористой пленки. Наблюдаемая при погружении на глубину свыше 220 нм *pop-in*-ступенька связана с достижением максимального напряжения сдвига под индентором, которое вызывает начало



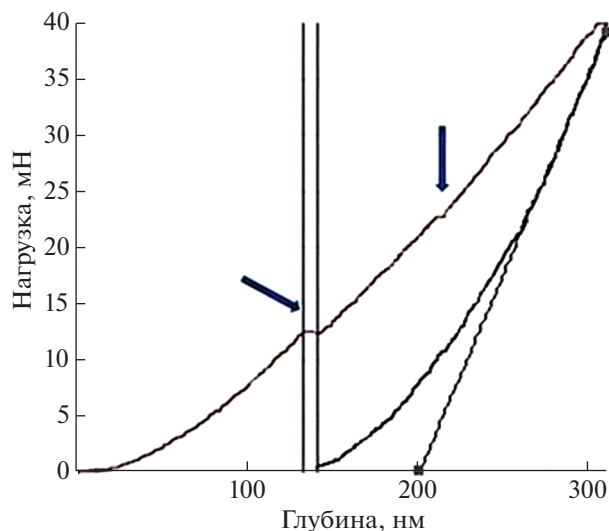
**Рис. 1.** ПЭМ-изображение сапфировой подложки с нанопористой пленкой оксида алюминия после обжига композита (Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на воздухе при 1400°C в течение 1 ч и скорости нагрева ~300°C/ч (на вставке – электронограмма от поверхности пленки, снятая на отражение) (а); РЭМ-изображения поверхности пленки AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученной при нагреве до температуры 1200°C со скоростью нагрева ~300°C/ч и выдержке в течение 1 ч (б).

пластической деформации в подложке сапфира путем зарождения внутризеренных дислокаций после первоначального упругого участка кривой. Отметим, что угол кривой разгрузки с осью абсцисс близок к 50°–60°, что говорит о значительных проявлениях упругой деформации в объеме сапфира.

При синтезе пленки феррита-шпинели Ni(Fe+Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> использовали более сложный многослойный прекурсор, в котором нижний слой Fe и верхний слой Ni были разделены тонкой прослойкой Al (рис. 3). Отжиг прекурсора на воздухе при 750°C в течение 5 ч привел к окислению компонентов и образованию соединения Ni(Fe + Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели, а также легированных оксидов никеля и железа (NiO:Fe, FeO:Ni, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ni). Рентгенограмма (рис. 4) свидетельствует о преимущественном содержании в синтезированной пленке фазы феррита со структурой шпинели. Из-за существенной флуоресценции, наблюдаемой на рентгенограмме (рис. 4), которая была обусловлена сильным поглощением материалом пленки первичного рентгеновского излучения CuK<sub>α</sub>, более детальная оценка фазового состава была затруднена [13]. Об образовании пленки соединения на основе никелевого феррита-шпинели свидетельствуют также его ферромагнитные свойства (рис. 5). Однако величины намагниченности насыщения и коэрцитивного поля у полученной пленки Ni(Fe+Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> были значительно выше аналогичных параметров, полученных ранее в пленках NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [14], что свидетельствует о присутствии в синтезированной пленке значительной доли фазы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Помимо этого, пленка характеризуется отсутствием ярко выраженной маг-

нитной анизотропии, присущей эпитаксиальным пленкам NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Электронная микроскопия поперечных срезов полученной пленки никелевого феррита-шпинели (рис. 6) показывает значительное отличие ее строения от пленок NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученных из многослойных прекурсоров металлов с толщиной различных слоев 1–2 нм [14]. На рис. 6а обращает на себя внимание перемещение значительных масс железа от подложки выше слоев никеля, образование крупных пустот, а также наличие слоя алюминия (очевидно в виде оксида) на том же



**Рис. 2.** Кривые механического нагружения и разгрузки полученных нанопористых пленок оксида алюминия на сапфире. Стрелками указаны ступеньки, обусловленные pop-in-эффектом.

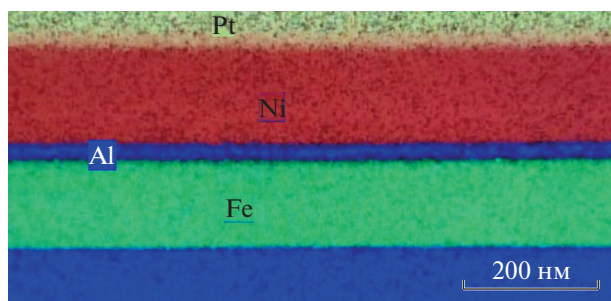


Рис. 3. ЭДС-карта распределения Al, Ni, Fe в исходной многослойной структуре Ni/Al/Fe/сапфир.

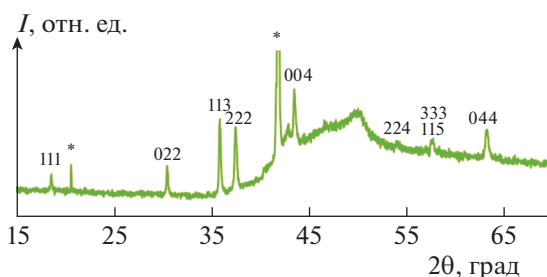


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма композита Al–Ni–Fe/сапфир, подвергнутого отжигу на воздухе при 750°C в течение 5 ч. Обозначения: индексы – отражения феррита со структурой шпинели; \* – отражения подложки; I – интенсивность.

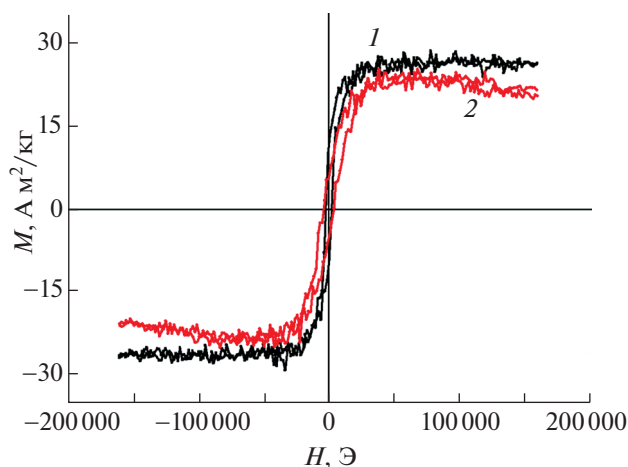


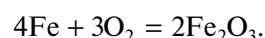
Рис. 5. Кривые намагничивания пленки феррита-шпинели Ni(Fe+Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, измеренные в магнитном поле, приложенном параллельно (1) и перпендикулярно (2) плоскости пленки.

расстоянии от подложки (рис. 6б), что и в исходном прекурсор (рис. 3). Обращает на себя внимание и полное окисление многослойного прекурсора (рис. 6в).

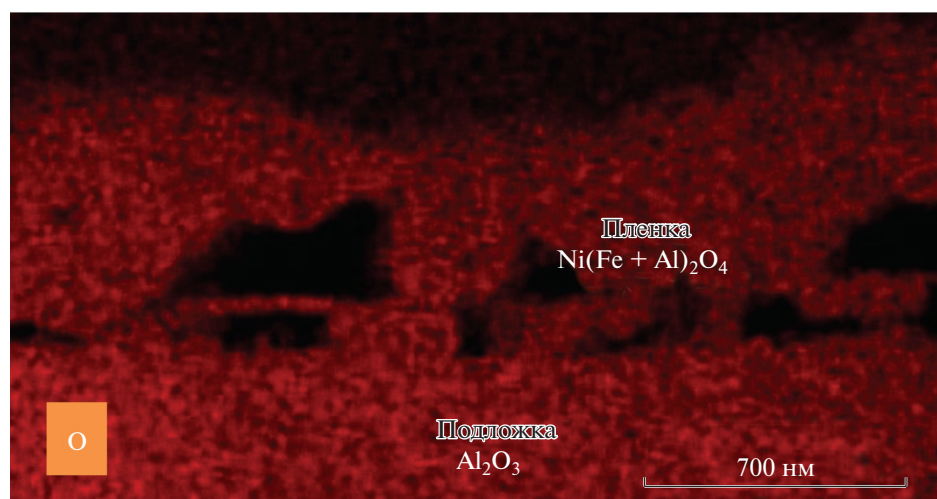
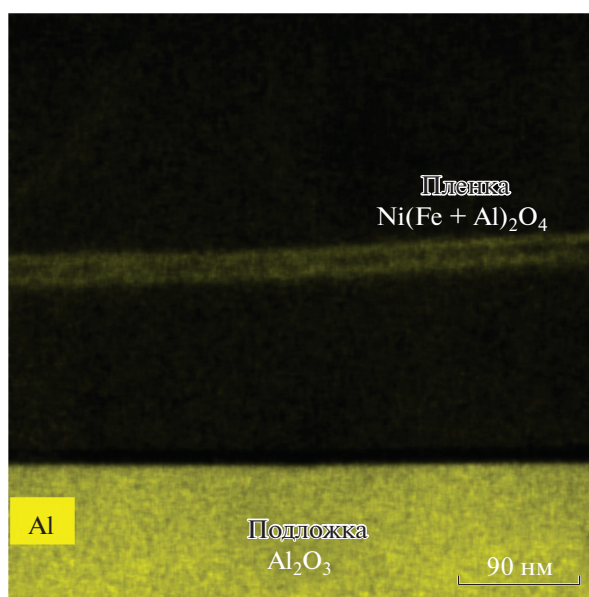
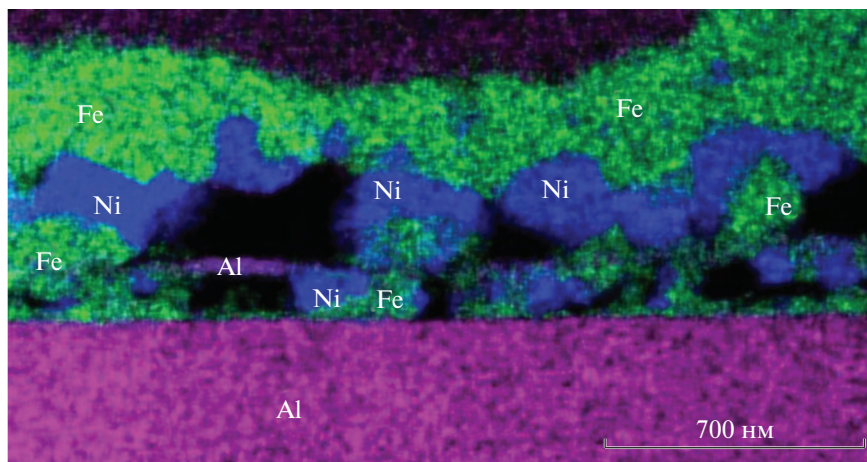
При сравнении строения всех пленок трех различных составов выявили основные факторы, ко-

торые обеспечивают получение нанопористых пленок. Наблюдаемое образование пор с размерами в нанометровом диапазоне в оксидной или нитридной пленках (рис. 1) при данных способах их синтеза из первичной металлической пленки алюминия может быть обусловлено отставанием процессов окисления или нитридации алюминия от процессов плавления и испарения металла в пространстве между сапфировой подложкой и прочной оксидной (или нитридной) пленкой на поверхности металла, а также значительным уменьшением плотности металла (до 11%) в жидкой фазе. Давление на пока еще тонкую оксидную (или нитридную) пленку приводит к образованию холмиков на ее поверхности и даже к ее прорыву. Определяющими параметрами здесь являются толщина первичной металлической пленки алюминия (более 50 нм) и высокая скорость нагрева прекурсора при синтезе пленок оксида или нитрида алюминия (~300°C/ч и более).

Наблюдаемые особенности строения полученной пленки на основе никелевого феррита-шпинели могут быть объяснены значительной разницей в активности исходных металлов Ni, Fe, Al, степени их сродства к кислороду, которая увеличивается в ряду Ni–Fe–Al, а также существенными различиями в плотности металлического железа и оксидов железа [14]. Действительно, при нагревании прекурсора кислород воздуха начинает интенсивно диффундировать в металлическую многослойную пленку, и первым окисляется наиболее активный алюминий, образуя тонкий и прочный слой оксида алюминия. Затем начинает окисляться нижний слой довольно активного железа согласно реакции [15]:



Плотность оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 33% меньше плотности металлического железа, поэтому слой окисляющегося железа начинает расширяться в нормальном и тангенциальном по отношению к подложке направлениях. Механическая связь между слоями прекурсора за счет диффузии элементов, химических связей и тангенциальные напряжения приводят к образованию разрывов в пленках оксида алюминия и никеля, открывая канал для интенсивного окисления металлического железа кислородом воздуха, а нормальные напряжения (давление) выбрасывают значительную часть оксида железа на поверхность пленки через эти разрывы. Так могут образовываться пустоты внутри пленки на основе никелевого феррита-шпинели. Определяющими параметрами здесь являются толщина первичных металлических слоев компонентов никеля и железа (~200 нм), последовательность их нанесения относительно подложки и скорость нагрева прекурсора при отжиге (~300°C/ч и более).



**Рис. 6.** ЭДС-карты распределения Al, Ni, Fe (а), отдельно алюминия (б) и кислорода (в) в отожженном на воздухе при 750°C в течение 5 ч композите Al–Ni–Fe/сапфир.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере пленок соединений  $Al_2O_3$ , AlN,  $Ni(Fe + Al)_2O_4$  показано, что при формировании на сапфировых подложках термическим распылением металлов на подложку с последующими их обжигами в соответствующей газовой среде возможно получение нанопористых пленок без химического травления – за счет процессов саморганизации вещества при обжиге. Определяющими параметрами реализации такого синтеза являются толщина первичных металлических слоев компонентов никеля и железа (~200 нм), алюминия (более 50 нм), последовательность нанесения слоев различных компонентов относительно подложки и скорость нагрева прекурсора при отжиге (~300°C/ч и более). Полагаем, что данный подход может быть реализован и для получения различных по составу нанопористых пленок с уникальными оптическими и магнитными характеристиками.

Авторы выражают благодарность Н.С. Перову и Ю.В. Григорьеву за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “анализа процессов формирования пор при синтезе пленок  $Al_2O_3$ , AlN” и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-02-00515, 20-02-00373) в части “синтеза и характеристики пленок на основе феррита никеля, анализа процессов формирования пор при синтезе” с использованием оборудования ЦКП ИК РАН “Структурная диагностика материалов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrochemically Engineered Nanoporous Materials – Methods, Properties and Applications / Eds. Losic D., Santos A. 2015. V. 220. Springer Series in Materials Science. Switzerland. 364 p.
2. Asvarov A.S., Abduev A.K., Akhmedov A.K. et al. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 994. <https://doi.org/10.1134/S1063774518060032>
3. Мчедlishvili Б.В., Асадчиков В.Е., Виленский А.И. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6 (Приложение). С. S153–S161.
4. Ee Y.-Kh., Li X.-H., Biser J. et al. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1311.
5. Handbook of Crystal Growth. Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques / Ed. Kuech Th.F. 2015. V. III. Part A. Elsevier. UK. 1345 p.
6. Saleem M., Al-Kuhaili M.F., Durrani S.M.A., Bakhtiari I.A. // Phys. Scr. 2012. V. 85. P. 055802.
7. Jeurgens L.P.H., Sloof W.G., Tichelaar F.D., Mittemeijer E.J. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 1649.
8. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. 392 с.
9. Буташин А.В., Муслимов А.Э., Васильев А.Л. и др. // Прикладная физика. 2016. № 6. С. 77.
10. Буташин А.В., Муслимов А.Э., Кольмагин А.Б. и др. // Прикладная физика. 2017. № 5. С. 87.
11. Pharr G.M., Oliver W.C., Clarke D.R. // J. Electron Mater. 1990. V. 19. P. 881.
12. Chen Sh., Liu L., Wang T. // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 1089.
13. Mos Y.M., Vermeulen A.C., Buisman C.J.N., Weijma J. // Geomicrobiol. J. 2018. V. 35. P. 511.
14. Каневский В.М., Муслимов А.Э., Буташин А.В. // Поверхность. Рентген., синхр. и нейтр. исследование. 2018. № 12. С. 17.
15. Спицин В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1994. Ч. II. 624 с.