

УДК 539.26

## ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ ( $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ )<sub>34</sub>( $\text{SiO}_2$ )<sub>66</sub>– $\text{ZnO}$ ( $\text{SnO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ )

© 2019 г. Ю. Е. Калинин<sup>1</sup>, А. В. Ситников<sup>1</sup>, И. В. Бабкина<sup>1</sup>\*, М. А. Каширин<sup>1</sup>,  
В. А. Макагонов<sup>1</sup>, О. В. Жилова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

\*E-mail: ivbabkina@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Многослойные пленки [( $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ )<sub>34</sub>( $\text{SiO}_2$ )<sub>66</sub>/ $\text{ZnO}$ ]<sub>112</sub>, [( $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ )<sub>34</sub>( $\text{SiO}_2$ )<sub>66</sub>/ $\text{SnO}_2$ ]<sub>32</sub> и [( $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ )<sub>34</sub>( $\text{SiO}_2$ )<sub>66</sub>/ $\text{In}_2\text{O}_3$ ]<sub>92</sub> с толщиной слоев порядка 1 нм получены методом ионно-лучевого распыления двух мишеней на вращающуюся подложку. Исследованы фазовые превращения при термической обработке пленок. В пленках с прослойками  $\text{ZnO}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  образуются соединения с бором:  $\text{Co}_2\text{FeO}_2(\text{BO}_3)$  и  $\text{InVO}_3$  соответственно. Состав образующихся соединений зависит от используемого оксидного полупроводника и соотношения толщин слоев.

DOI: 10.1134/S0367676519090114

### ВВЕДЕНИЕ

Твердофазные реакции в тонких пленках были и остаются объектом интенсивных исследований [1, 2]. Интерес исследователей к их изучению вызван прежде всего тем, что тонкие слои являются основой современной микроэлектроники. Твердофазные реакции в тонких пленках протекают при значительно меньших температурах, чем в массивных образцах. Продуктами твердофазных реакций могут быть не только соединения сегнетоэластиков, но и твердые растворы реагентов, возникающие в результате перемешивания слоев [3, 4]. Поиски оптимальных температур и времени термообработки, при которых протекают эти реакции, осуществляют исключительно опытным путем. Процессы, протекающие в твердофазных материалах, имеют ряд важных отличий от процессов, протекающих в жидкостях или газах. Эти отличия связаны, прежде всего, с существенно (на несколько порядков) более низкой скоростью диффузии в твердых телах, что препятствует усреднению концентрации компонентов в системе и, таким образом, приводит к пространственной локализации протекающих процессов, их изучение важно для понимания механизмов протекания этих реакций.

Во-вторых, твердофазные реакции в пленочных наноструктурах могут быть основным фактором, нарушающим работу электронных устройств, основой которых являются многослойные тонкопленочные элементы (ТПЭ). Фактором, нарушающим микроструктуру и фазовый состав ТПЭ и

тем самым работоспособность устройств микроэлектроники на их основе, являются химические межслойные взаимодействия. Поэтому исследование твердофазных реакций (ТФР) в тонкопленочных объектах позволяют минимизировать потери от межслойных химических взаимодействий в устройствах микроэлектроники. В-третьих, твердофазные реакции в системе реагентов приводят к образованию сплавов и соединений, по своим свойствам отличающихся от свойств исходных элементов. Это обстоятельство все в большей степени используется при разработке новых технологий синтеза материалов.

Поскольку широкозонные оксидные полупроводники (ШОП)  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  являются перспективными материалами для создания элементной базы “прозрачной электроники”, исследование многослойных структур с их слоями представляет особый интерес. Топология функциональных элементов на основе оксидных полупроводников предусматривает наличие областей, в которых образуются контакты как минимум трех соединений с различным элементным составом, например, широкозонный полупроводник, оксид кремния и металл. В этом случае возможно протекание ТХР с взаимным влиянием соприкасающихся фаз. Наличие бора в подложке, который имеет высокий коэффициент диффузии при температуре технологических процессов, также усложняет анализ возможных химических превращений в процессе твердофазных химических реакций.

**Таблица 1.** Состав, толщина пленки и прослоек многослойных структур

Пленка	Толщина бислоя, мкм	Толщина п.п., нм	Толщина композита, нм
[(Co <sub>40</sub> Fe <sub>40</sub> B <sub>20</sub> ) <sub>34</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>66</sub> /ZnO] <sub>112</sub>	0.25	0.8	1.2
	0.31	1.3	1.6
[(Co <sub>40</sub> Fe <sub>40</sub> B <sub>20</sub> ) <sub>34</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>66</sub> /SnO <sub>2</sub> ] <sub>32</sub>	0.23	2.0	5.4
	0.44	6.4	6.7
[(Co <sub>40</sub> Fe <sub>40</sub> B <sub>20</sub> ) <sub>34</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>66</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>92</sub>	0.57	1.8	2.7

С учетом вышесказанного в работе поставлена цель исследовать влияние термообработки на последовательность протекания твердофазных реакций и изменения фазового состава в многослойных пленках [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO]<sub>112</sub>, [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/SnO<sub>2</sub>]<sub>32</sub> и [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>92</sub> с наноразмерными толщинами слоев.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные пленки [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO]<sub>112</sub>, [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/SnO<sub>2</sub>]<sub>32</sub> и [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>92</sub> были получены методом ионно-лучевого распыления керамических мишеней ZnO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>) и составной мишени, которая представляла собой пластину сплава Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> размером 280 × 80 × 15 мм и 13 навесок кварца (SiO<sub>2</sub>) размером 80 × 10 × 2 мм, равномерно расположенных на поверхности металла по методике, описанной в [5]. Пленки осаждались на кремниевую подложку ориентации (100). Параметры исследуемых пленок представлены в табл. 1.

Анализ элементного состава пленки композита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub> проводили энергодисперсионной рентгеновской приставкой Oxford INCA Energy 250 на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV. Структуру исследовали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1.54 \text{ \AA}$ ) с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012. Температурную обработку проводили в вакуумной камере при остаточном давлении газа  $5 \cdot 10^{-2}$  Торр.

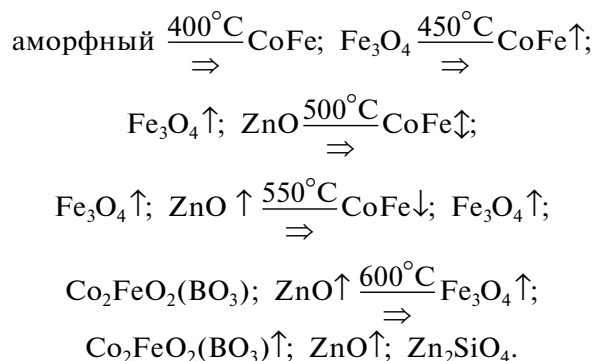
### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии пленки SnO<sub>2</sub> и [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/SnO<sub>2</sub>]<sub>32</sub> имели аморфную структуру. Кристаллизация SnO<sub>2</sub> наблюдалась при термической обработке пленки при 400°C в течение 30 мин с образованием оксида олова тетрагональной кристаллической структуры группы симметрии *P42/mnm*. Композит кристаллизуется

при отжиге 500°C в течение 30 мин с образованием сплава CoFe кубической структуры группы симметрии *Pm-3m*. Пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO при ионно-лучевом осаждении в исходном состоянии имеют кристаллическую структуру с кубической и гексагональной решеткой группы симметрии *I213* и *P6<sub>3</sub>mc*, соответственно.

Многослойные пленки [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO]<sub>112</sub>, [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/SnO<sub>2</sub>]<sub>32</sub> и [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>92</sub> в исходном состоянии имели аморфную структуру. Рентгенографические исследования в диапазоне углов  $2\theta = 1^\circ - 10^\circ$  выявили наличие интерференционных максимумов, положение которых коррелирует с толщинами бислоев исследуемых образцов. Это подтверждает наличие слоистой структуры пленок. Особенности на кривых малоугловой рентгеновской дифракции пропадают при термической обработке пленок, когда начинается их кристаллизация, что может быть связано с разрушением многослойной структуры исследуемых образцов.

Анализ дифрактограмм пленок [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO]<sub>112</sub> после термической обработки показал (рис. 1), что процесс кристаллизации в них начинается при отжиге 400–450°C в течение 30 мин и зависит от толщины прослоек. Так, более тонкие пленки имеют меньшую стабильность аморфной фазы. Изменение продуктов реакции удобно представлять в виде линейной диаграммы, где указывается температура обработки, выявленные кристаллические фазы и относительное изменение их концентрации в объеме образца ( $\uparrow$  – увеличение) ( $\downarrow$  – уменьшение). Так, превращения в пленке толщиной 0.25 мкм:



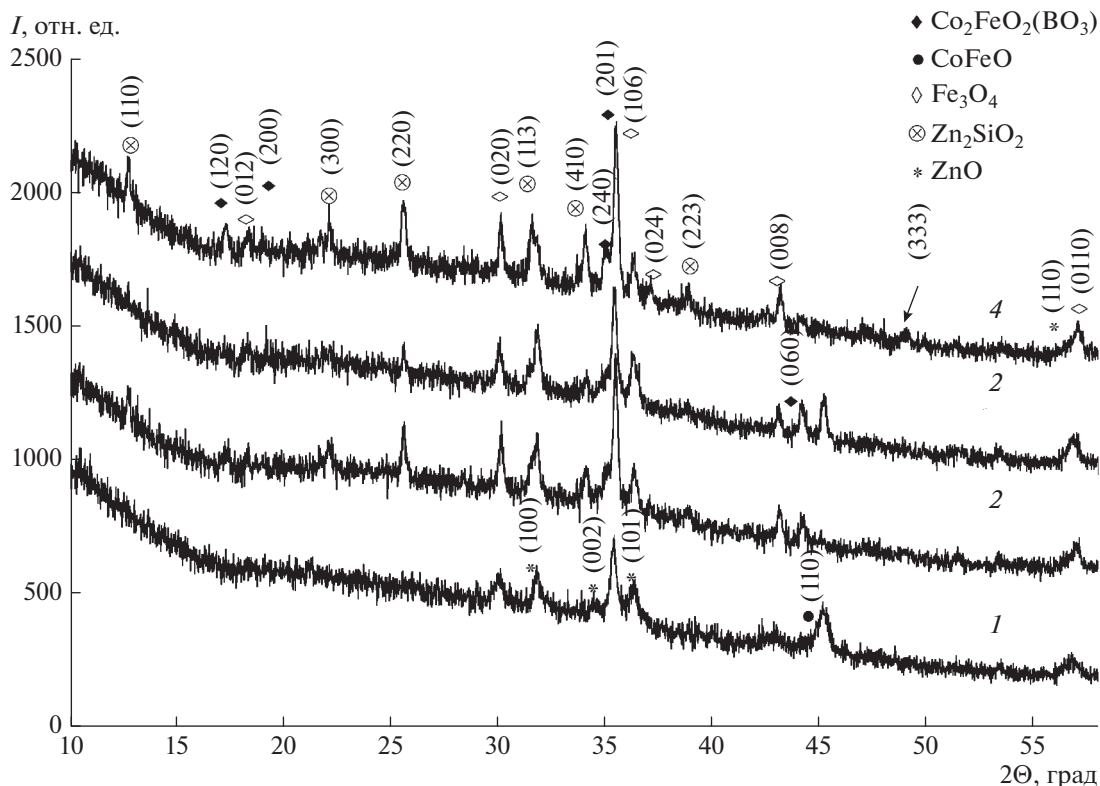
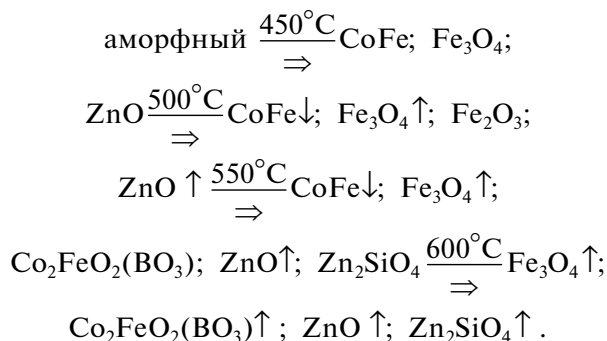


Рис. 1. Дифрактограммы пленок [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO]<sub>112</sub> толщиной 0.31 мкм после отжига при температурах: 1 – 450, 2 – 500, 3 – 550, 4 – 600°C в течение 30 мин.

Последовательность фазовых превращений для образца толщиной 0.31 мкм:

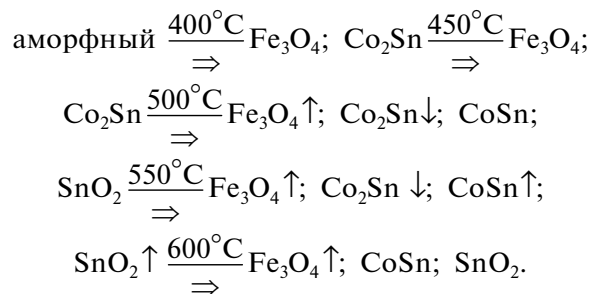


Кристаллическая структура и пространственная группа симметрии выявленных фаз представлена в табл. 2.

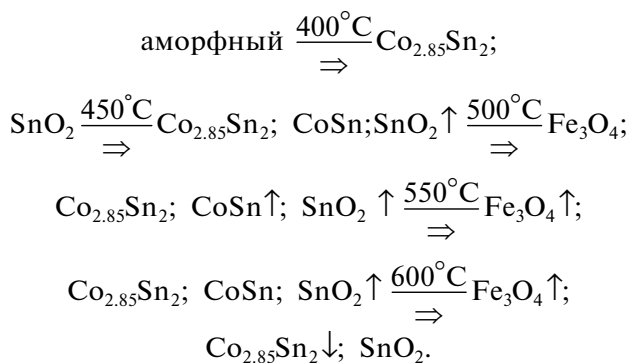
В данном случае мы видим образование двух сложных соединений Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Co<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>), первое из которых связано с взаимодействием оксидов цинка и диэлектрической матрицы композита, второе образуется при окислении металлической фазы композита и бора. Не наблюдаются соединения оксида цинка и металлическая фаза нанокompозита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>.

Анализ дифрактограмм пленок [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/SnO<sub>2</sub>]<sub>32</sub> после термической обработки показал (рис. 2), что процесс кри-

сталлизации в них начинается при отжиге 400°C в течение 30 мин. Последовательность фазовых превращений для образца толщиной 0.23 мкм:



Последовательность фазовых превращений для образца толщиной 0.44 мкм:



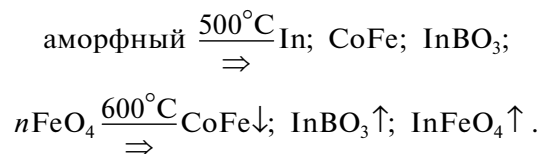
**Таблица 2.** Кристаллическая структура, пространственная группа симметрии и параметры кристаллической решетки выявленных фаз

Соединение	Структура	Группа симметрии	Параметры решетки, Å
ZnO	Гексагональная	$P6_3mc$	$a = 3.249$ $c = 5.204$
SnO <sub>2</sub>	Тетрагональной	$P4_2/mnm$	$a = 4.724$ $c = 3.187$
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	$I213$	$a = 10.068$
SiO <sub>2</sub>	Гексагональная	$R-31c$	$a = 8.123$ $c = 7.051$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Орторомбическая	$Pmc21$	$a = 5.934$ $b = 5.925$ $c = 16.752$
Co <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	Орторомбическая	$Pbam$	$a = 9.325$ $b = 12.268$ $c = 3.031$
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ромбоэдрическая	$R3$	$a = 13.938$ $c = 9.310$
Co <sub>2</sub> Sn	Гексагональная	$P6_3/mmc$	$a = 4.097$ $c = 5.180$
CoSn	Гексагональная	$R6/mmm$	$a = 5.279$ $c = 4.258$
Co <sub>2.85</sub> Sn	Орторомбическая	$Pnma$	$a = 7.059$ $b = 5.213$ $c = 8.189$
InBO <sub>3</sub>	Ромбоэдрическая	$R-3c$	$a = 4.822$ $c = 15.438$
InFeO <sub>4</sub>	Ромбоэдрическая	$R-3m$	$a = 3.382$ $c = 25.557$
CoFe	Кубическая	$Pm-3m$	$a = 2.857$
In	Тетрагональная	$I4/mmm$	$a = 3.252$ $c = 4.951$

Здесь мы наблюдаем полную инертность диэлектрической матрицы SiO<sub>2</sub>, так как SiO<sub>2</sub> не образует с SnO<sub>2</sub> твердых растворов и соединений [6]. С другой стороны, обнаружены соединения Co<sub>2</sub>Sn, CoSn и Co<sub>2.85</sub>Sn<sub>2</sub>, возможность синтеза которых подразумевает восстановление оксида олова. Единственным восстановителем в данной системе с энергией разрыва связи (151 ккал/моль) большей, чем у SnO (126 ккал/моль) и отрицательной энтальпией образования (–201 ккал/моль) является В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]. Причем в пленках толщиной 0.44 мкм наблюдается большая концентрация олова в соединении (Co<sub>2.85</sub>Sn<sub>2</sub>), чем у более тонких. Это связано с увеличением относительной толщины слоя SnO<sub>2</sub> (см. табл. 1).

Дифрактограмма пленок [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>92</sub> после термической обработки показала (рис. 3), что процесс кристаллизации в них начинается при отжиге 500°C в течение 30 мин.

Последовательность фазовых превращений для образца толщиной 0.57 мкм:



Здесь можно выделить ряд особенностей. Во-первых, оксид индия восстанавливается до металлического состояния в начальной стадии кри-

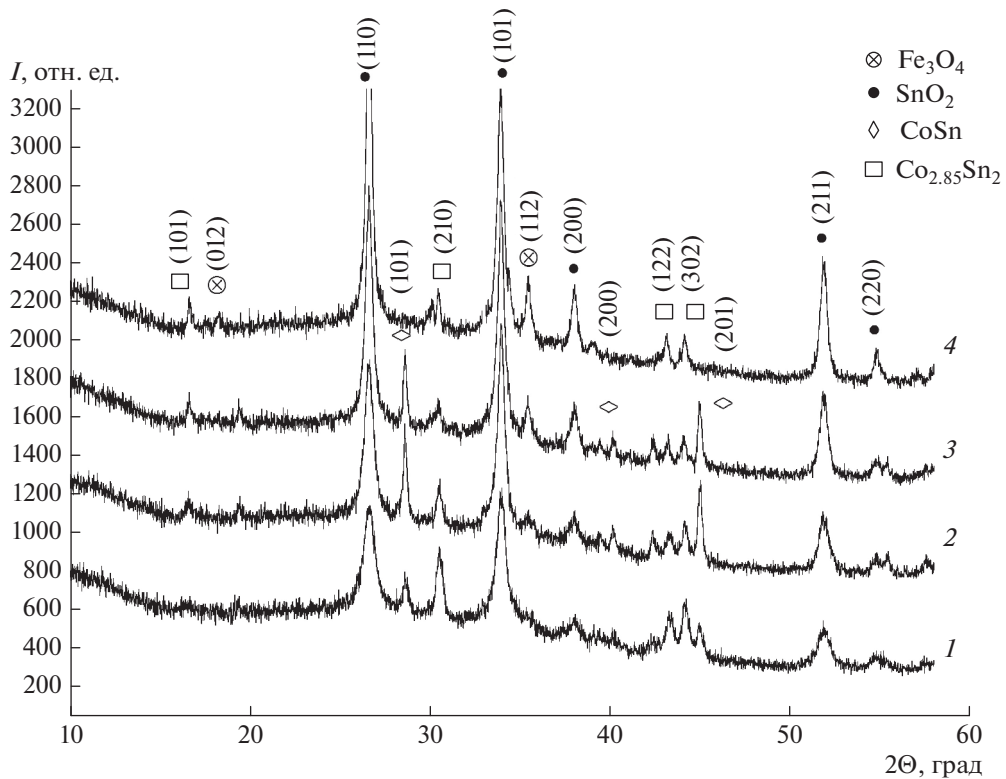


Рис. 2. Дифрактограммы пленок  $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{SnO}_2]_{32}$  толщиной 0.44 мкм после отжига при температурах: 1 – 450, 2 – 500, 3 – 550, 4 – 600°C в течение 30 мин.

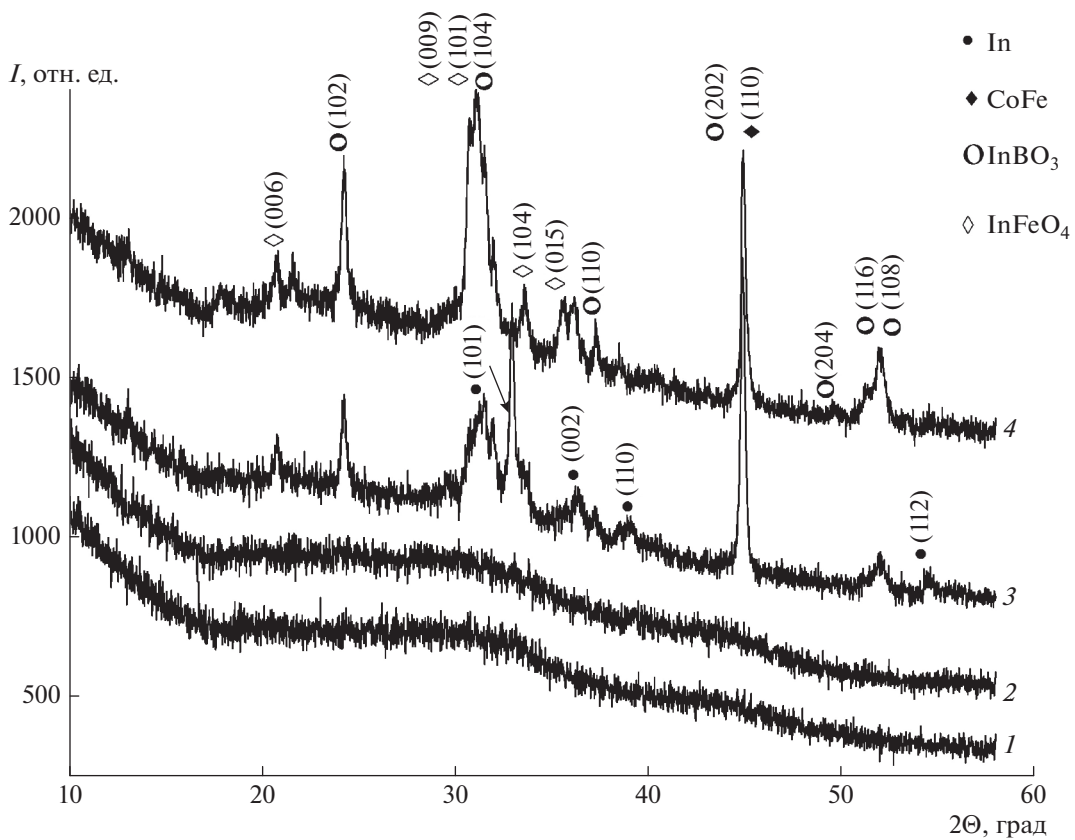


Рис. 3. Дифрактограммы пленок  $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{In}_2\text{O}_3]_{92}$  толщиной 0.57 мкм после отжига при температурах: 1 – 20, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600°C в течение 30 мин.

сталлизации. В данном случае этот процесс возможен из-за низкого значения энергии разрыва связи In–O (76 ккал/моль) [7]. В явном виде бор выступает как элемент восстановитель с образованием соединения  $\text{InVO}_3$ . С металлической фазой In взаимодействует с образованием сложного оксида  $\text{InFeO}_4$ . Вплоть до термической обработки  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 минут сохраняется металлическая фаза CoFe.

### ВЫВОДЫ

Твердофазные реакции в многослойных пленках  $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}]_{112}$ ,  $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{SnO}_2]_{32}$  и  $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{In}_2\text{O}_3]_{92}$  с наноразмерными толщинами слоев при термической обработке до  $600^\circ\text{C}$  приводят к синтезу соединений сложного состава. Большую роль в ТХР играет бор, выступая как элемент восстановитель. В зависимости от состава оксидного полупроводника может реализовываться его взаимодействие как с диэлектрической, так и металлической фазой композита. При образовании металлической фазы в зависимости от соотношения толщин слоев оксидного полу-

проводника и композита могут образовываться различные соединения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках проектной части государственного задания (№ 3.1867.2017/4.6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мягков В.Г., Жигалов В.С. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 156 с.
2. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Рыбакова А.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 6. С. 393.
3. Голубева О.Ю., Доманова О.С., Уголков В.Л., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 2. С. 246.
4. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 5. С. 1756.
5. Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Chernoglazov K.Yu. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. Art. № 144202.
6. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М.-Л.: Гос. энерг. изд-во, 1963. 378 с.
7. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.