

УДК 539.26

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ ($\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$)₃₄(SiO_2)₆₆– ZnO (SnO_2 , In_2O_3)

© 2019 г. Ю. Е. Калинин¹, А. В. Ситников¹, И. В. Бабкина¹*, М. А. Каширин¹,
В. А. Макагонов¹, О. В. Жилова¹

¹Федеральное 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 $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}]_{112}$, $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{SnO}_2]_{32}$ и $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{In}_2\text{O}_3]_{92}$ с 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 ZnO и In_2O_3 образуются соединения с бором: $\text{Co}_2\text{FeO}_2(\text{BO}_3)$ и 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) ZnO , SnO_2 и In_2O_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 ₄₀ Fe ₄₀ B ₂₀) ₃₄ (SiO ₂) ₆₆ /ZnO] ₁₁₂	0.25	0.8	1.2
	0.31	1.3	1.6
[(Co ₄₀ Fe ₄₀ B ₂₀) ₃₄ (SiO ₂) ₆₆ /SnO ₂] ₃₂	0.23	2.0	5.4
	0.44	6.4	6.7
[(Co ₄₀ Fe ₄₀ B ₂₀) ₃₄ (SiO ₂) ₆₆ /In ₂ O ₃] ₉₂	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 [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/ZnO]₁₁₂, [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/SnO₂]₃₂ и [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/In₂O₃]₉₂ с наноразмерными толщинами слоев.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные пленки [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/ZnO]₁₁₂, [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/SnO₂]₃₂ и [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/In₂O₃]₉₂ были получены методом ионно-лучевого распыления керамических мишеней ZnO (In₂O₃, SnO₂) и составной мишени, которая представляла собой пластину сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀ размером 280 × 80 × 15 мм и 13 навесок кварца (SiO₂) 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 (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆ 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.

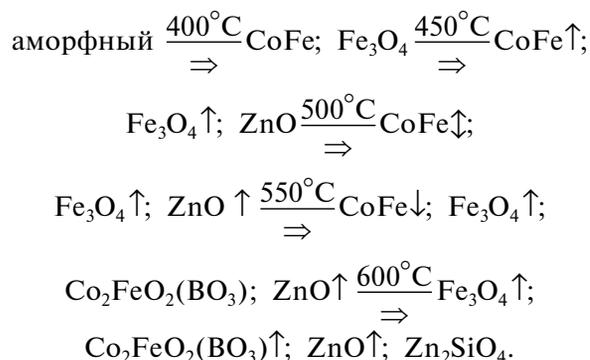
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии пленки SnO₂ и [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/SnO₂]₃₂ имели аморфную структуру. Кристаллизация SnO₂ 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 In₂O₃, ZnO при ионно-лучевом осаждении в исходном состоянии имеют кристаллическую структуру с кубической и гексагональной решеткой группы симметрии I213 и P6₃mc, соответственно.

Многослойные пленки [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/ZnO]₁₁₂, [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/SnO₂]₃₂ и [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/In₂O₃]₉₂ 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 [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/ZnO]₁₁₂ 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:



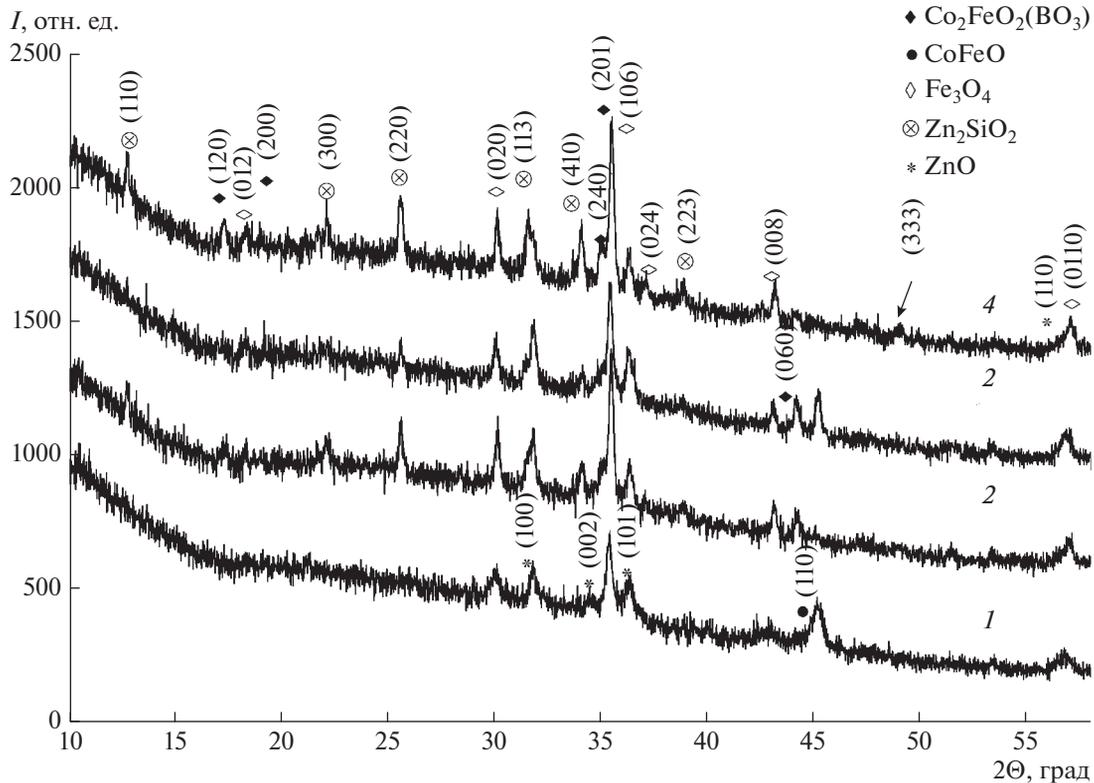
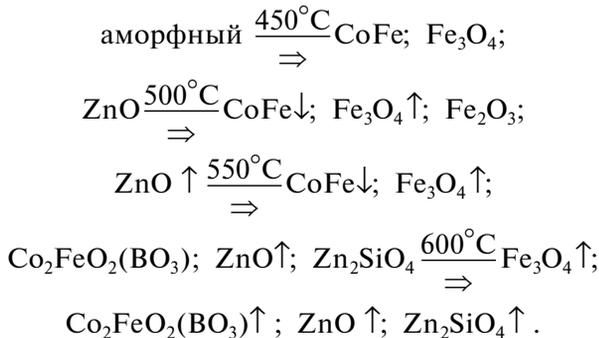


Рис. 1. Дифрактограммы пленок [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/ZnO]₁₁₂ толщиной 0.31 мкм после отжига при температурах: 1 – 450, 2 – 500, 3 – 550, 4 – 600°C в течение 30 мин.

Последовательность фазовых превращений для образца толщиной 0.31 мкм:

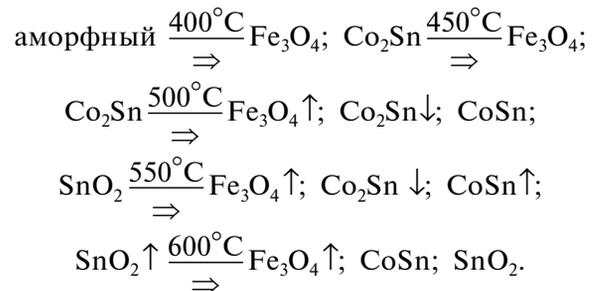


Кристаллическая структура и пространственная группа симметрии выявленных фаз представлена в табл. 2.

В данном случае мы видим образование двух сложных соединений Zn₂SiO₄ и Co₂FeO₂(BO₃), 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 (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆.

Анализ дифрактограмм пленок [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/SnO₂]₃₂ 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:

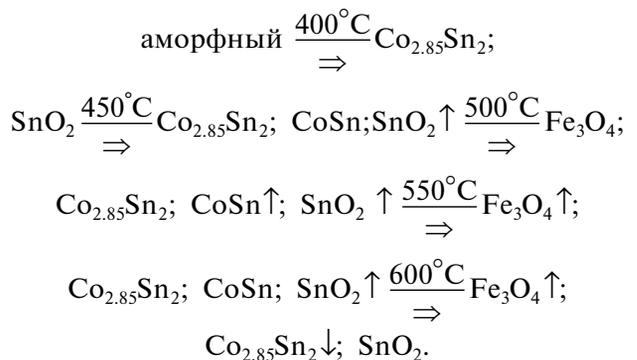


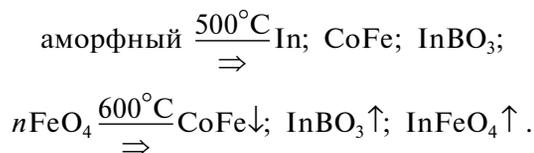
Таблица 2. Кристаллическая структура, пространственная группа симметрии и параметры кристаллической решетки выявленных фаз

Соединение	Структура	Группа симметрии	Параметры решетки, Å
ZnO	Гексагональная	$P6_3mc$	$a = 3.249$ $c = 5.204$
SnO ₂	Тетрагональной	$P42/mnm$	$a = 4.724$ $c = 3.187$
In ₂ O ₃	Кубическая	$I213$	$a = 10.068$
SiO ₂	Гексагональная	$R-31c$	$a = 8.123$ $c = 7.051$
Fe ₃ O ₄	Орторомбическая	$Pmc21$	$a = 5.934$ $b = 5.925$ $c = 16.752$
Co ₂ FeO ₂ (BO ₃)	Орторомбическая	$Pbam$	$a = 9.325$ $b = 12.268$ $c = 3.031$
Zn ₂ SiO ₄	Ромбоэдрическая	$R3$	$a = 13.938$ $c = 9.310$
Co ₂ Sn	Гексагональная	$P63/mmc$	$a = 4.097$ $c = 5.180$
CoSn	Гексагональная	$R6/mmm$	$a = 5.279$ $c = 4.258$
Co _{2.85} Sn	Орторомбическая	$Pnma$	$a = 7.059$ $b = 5.213$ $c = 8.189$
InBO ₃	Ромбоэдрическая	$R-3c$	$a = 4.822$ $c = 15.438$
InFeO ₄	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 SiO₂, так как SiO₂ не образует с SnO₂ твердых растворов и соединений [6]. С другой стороны, обнаружены соединения Co₂Sn, CoSn и Co_{2.85}Sn₂, 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 В₂O₃ [7]. Причем в пленках толщиной 0.44 мкм наблюдается большая концентрация олова в соединении (Co_{2.85}Sn₂), чем у более тонких. Это связано с увеличением относительной толщины слоя SnO₂ (см. табл. 1).

Дифрактограмма пленок [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/In₂O₃]₉₂ 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-

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 InVO_3 . С металлической фазой In взаимодействует с образованием сложного оксида InFeO_4 . Вплоть до термической обработки 600°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°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.