

УДК 539.269

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$

© 2020 г. И. В. Бабкина¹, *, М. Н. Волочаев², О. В. Жилова¹, Ю. Е. Калинин¹,
М. А. Каширин¹, А. В. Ситников¹, М. В. Чехонадских¹, Л. И. Янченко¹

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

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

*E-mail: ivbabkina@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 15.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Изучены термическая стабильность и фазовые превращения тонкопленочной многослойной гетерогенной системы $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$, осажденной методом ионно-лучевого распыления. Всего было получено 85 слоев, каждый из которых состоит из прослойки композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ и полупроводниковых прослоек ZnO и In_2O_3 . Структура образцов исследована методом рентгеновской дифракции в исходном состоянии и после термической обработки. Образцы являются стабильными вплоть до 500°C. В процессе отжига образуются следующие фазы: Zn_2SiO_4 , InVO_3 , CoFe и In_2O_3 .

DOI: 10.31857/S0367676520090057

ВВЕДЕНИЕ

Широкозонные оксидные полупроводники являются основными функциональными материалами, используемыми в прозрачной электронике. Поэтому изучение возможных твердотельных реакций, протекающих между полупроводниковыми, диэлектрическими и металлическими фазами при создании электронных приборов является актуальной задачей [1–4]. Модельным объектом для выявления процессов образования соединений в местах контакта оксидных широкозонных полупроводников с металлом и диэлектрическими соединениями выступает многослойная пленка с нанометровыми толщинами слоев.

Проведенные ранее исследования твердофазных химических превращений в 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 $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{In}_2\text{O}_3]_{92}$ показали, что продукты реакции зависят от состава и соотношения толщин прослоек оксидов металла и композита [5]. С другой стороны, в функциональных элементах прозрачной электроники возможен контакт различных полупроводниковых соединений с металлическими и диэлектрическими слоями, например, в нашем случае наногранула

сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ имеет общую границу с ZnO и In_2O_3 одновременно, что при твердофазных химических реакциях может порождать конкурирующие превращения. Подобную ситуацию невозможно рассмотреть, исследуя двухслойные системы.

С учетом вышесказанного, в работе поставлена цель — выявить закономерности изменения структуры и фазового состава для пленок $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ содержащих прослойки нескольких полупроводниковых соединений в исходном состоянии и после термической обработки в интервале температур от 200 до 650°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойная пленка $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ получена методом ионно-лучевого распыления трех мишеней с послойным осаждением на поверхность кремниевой подложки (100) закрепленной на вращающейся карусели по методике, описанной в [6]. В качестве мишеней использовали керамические пластины ZnO, In_2O_3 и пластины сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ размером $280 \times 80 \times 15 \text{ мм}^3$ с 13 навесками кварца (SiO_2) размером

Таблица 1. Толщина пленки и прослоек многослойной структуры $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$

Толщина образца, нм	По слоям, нм		
	CoFeB–SiO ₂	ZnO	In ₂ O ₃
385	3.0	0.9	0.7
428	3.0	0.9	1.2

$80 \times 10 \times 2 \text{ мкм}^3$. Параметры исследуемых пленок представлены в табл. 1.

Анализ элементного состава пленки композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ проводили энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford INCA Energy 250. Структуру исследовали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser (источник $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) Идентификацию кристаллических фаз проводили при помощи программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF 2012. Поперечное сечение многослойной структуры исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Hitachi HT7700). Температурную обработку пленок проводили в вакуумной камере при остаточном давлении газа $5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Такое остаточное давление с одной стороны подавляет процесс окисления исследуемых структур в процессе отжига, с другой стороны – препятствует восстановлению оксидов металлов в процессе твердофазных химических реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения рентгеновской дифракции в области малых брэгговских углов ($1^\circ - 7^\circ$) подтвер-

ждает наличие многослойности пленок [7, 8]. По угловым положениям дифракционных пиков был рассчитан период структуры (d) пленки $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$. Расчетные значения d исследуемых пленок коррелируют с данными, полученными из технологических параметров процесса напыления и с измерениями толщин слоев, проведенными в процессе осаждения (см. табл. 1).

Кроме того, были получены микрофотографии ПЭМ поперечного сечения $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ в исходном состоянии. Анализ данных снимков подтвердил периодическое расположение слоев. Для исследованного образца толщины слоев составили: $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66} - 3 \text{ нм}$, ZnO – 1.5 нм и In₂O₃ – 1 нм. При такой толщине слой композита представляет собой моногранульный слой из металлических гранул сферической формы, разделенных диэлектрическими прослойками SiO₂. Слои композита разделены двойным слоем оксидов индия и цинка. На приведенных фотографиях слой In₂O₃ имеет значительный темный контраст, в то время как слой ZnO по фазовому контрасту неотличимы от прослойки SiO₂ в композите.

На электронограмме (рис. 1б) можно наблюдать гало, характерное для пленок с аморфной структурой, что, как будет видно из дальнейшего обсуждения, согласуется с результатами рентгеновской дифракции. Стоит отметить, что структура однослойных пленок ZnO и In₂O₃, полученных аналогичным методом, была кристаллической [9]. Можно предположить, что наличие аморфной структуры композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ приводит к аморфизации полупроводниковых прослоек.

Для исследования фазового состава пленок были выбраны два образца с различными толщинами прослоек и пленки. Рентгеновская дифракция на пленках $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ в исходном состоянии показала рентгеноаморфную структуру образцов (рис. 2).

Для изучения термической стабильности образцов была выполнена серия отжигов в течение 30 мин при температурах 200–645°C с шагом 50°C. После каждого отжига проводили рентгенодифракционное исследование, результаты которого представлены на рис. 2. По наблюдаемым зависимостям можно утверждать, что отжиг, проводимый ниже 400°C не приводит к кристаллизации образцов. Выше температуры 450°C начинается процесс кристаллизации отдельных фаз. Интенсивная и хорошо разрешенная линия на дифрактограммах рис. 3 принадлежит (110) рефлексу фазы CoFe с кубической решеткой и пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$. Наблюдается появление и рост интенсивности дифракционных макси-

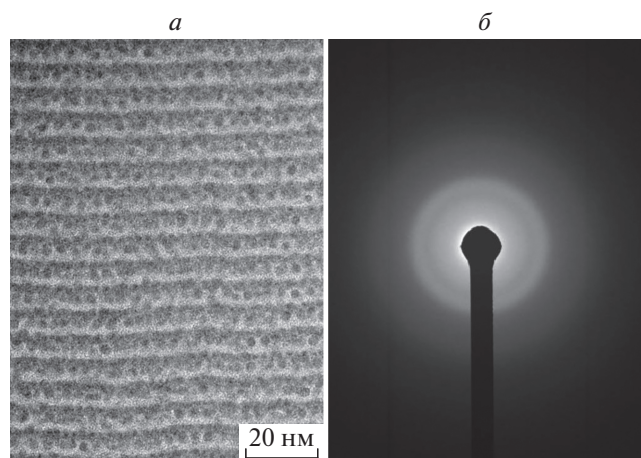


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ поперечного сечения (*a*) и электронограмма (*б*) многослойной структуры $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$.

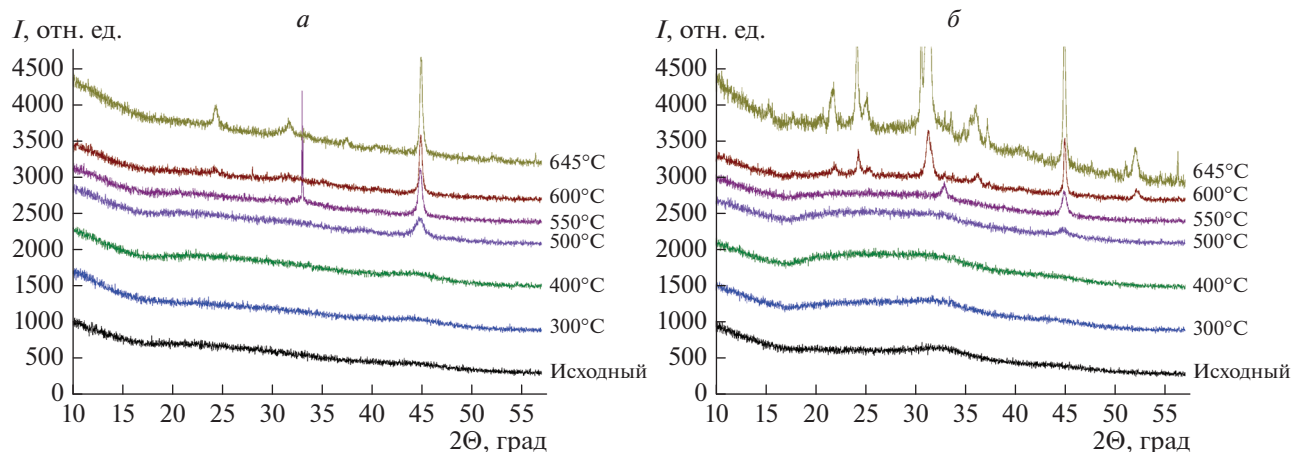


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ толщиной 385 (а) и 428 (б) нм, до и после термообработки в интервале температур 250–645°C.

мумов соединений InBO_3 , Zn_2SiO_4 , In_2O_3 . Предполагаем, что InBO_3 формируется в результате взаимодействия двух оксидов B_2O_3 и In_2O_3 , поскольку является единственным известным соединением в данной системе [10]. Об окислении бора судить исходя из термодинамических характеристик: стандартная энергия Гиббса для B_2O_3 $\Delta G = -1193$ кДж/моль [11], что значительно меньше энергии Гиббса других возможных соединений данной системы. Недостаток В ограничивает полный переход оксида индия в соединение InBO_3 и как следствие, наличие отдельной фазы In_2O_3 . К образованию соединения Zn_2SiO_4 могло привести взаимодействие оксидов ZnO и SiO_2 , что также энергетически выгодно: $\Delta G = -954$ кДж/моль. Соединения CoFe и In_2O_3 сформировались из фаз, содержащихся в многослойной структуре и кристаллизовавшихся при термической обработке.

Дифрактограммы трехкомпонентных многослойных систем сравнивали с результатами термообработки полученных ранее образцов двухкомпонентных систем [5], отожженных при 600°C. Было установлено наличие общих соединений (Zn_2SiO_4 , InBO_3 , CoFe , In_2O_3) образующихся как в двухкомпонентных, так и в трехкомпонентных системах. В отличие от двухкомпонентных систем, фазы оксида цинка и оксида железа в системе $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ не выявлены.

Можно предполагать, что в изученных образцах присутствует несколько аморфных фаз: композит (металлические гранулы сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и диэлектрическая фаза α - SiO_2) и отдельные слои полупроводниковых прослоек, структура которых близка к аморфной в силу малости (1–3 нм) слоев, каждый из которых вносит свой вклад в результирующую зависимость.

Наличие тонких прослоек ZnO и In_2O_3 нанометровой толщины должно сказываться на протекании химических превращений и кристаллизации образца со слоями композита в процессе термического нагрева. Действительно, если предположить, например, что в процессе нагрева в слое In_2O_3 зарождаются кристаллиты оксида индия, то их размеры в направлении перпендикулярном плоскости пленки не должны превышать толщины слоя ($h \sim 1$ нм). Увеличение размера нанокристаллов возможно за счет атомов, входящих в состав композиционной прослойки. Так как в пленках $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ слои композита в исходном состоянии не содержат ато-

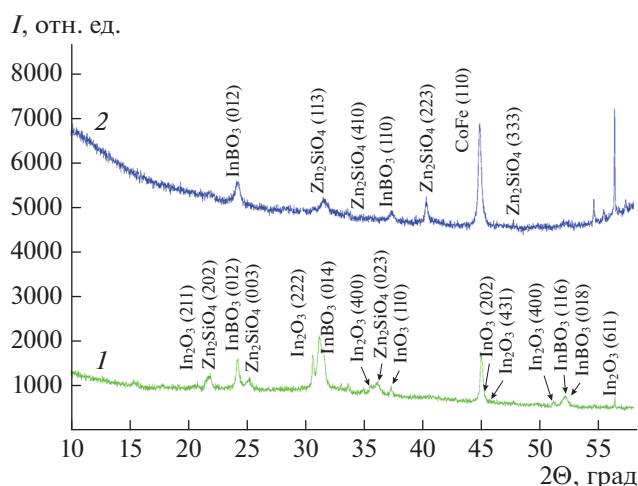


Рис. 3. Дифрактограммы тонких пленок $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3]_{85}$ полученных на вращающуюся подложку после термообработки при 645°C: 1 – образец толщиной 428 нм; 2 – образец толщиной 385 нм.

мов In и Zn, то преимущественно будет происходить межслоевая кристаллизация с образованием сложных по составу оксидных соединений (Zn_2SiO_4 , $InVO_3$).

ВЫВОДЫ

Пленки, полученные в результате послойного нанесения композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$, оксида цинка ZnO и оксида индия In_2O_3 с толщиной слоев порядка 1 нм имеют многослойную структуру. В исходном состоянии все прослойки пленки $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/ZnO/In_2O_3]_{85}$ являются аморфными. Фазовые структурные превращения наблюдались при отжигах выше $500^\circ C$ и заключались в образовании соединений Zn_2SiO_4 , $InVO_3$, CoFe, In_2O_3 и разрушении периодичности слоев.

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за проведение электронно-микроскопических исследований образцов. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках проектной части государственного задания (№ FZGM-2020-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li M., Wang Ya., Wang Y., Wei X.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 17. P. 15442.
2. *Yu S., Liu Y., Zheng H. et al.* // *Opt. Lett.* 2017. V. 42. P. 3020.
3. *Быкова Л.Е., Мягков В.Г., Тамбасов И.А. и др.* // *ФТТ.* 2015. Т. 57. № 2. С. 366; *Bykova L.E., Myagkov V.G., Tambasov I.A. et al.* // *Phys. Sol. St.* 2015. V. 57. № 2. P. 386.
4. *Tambasov I.A., Maygkov V.G., Ivanenko A.A. et al.* // *Журн. СФУ. Сер. Матем. и физ.* 2017. Т. 10. № 4. С. 399.
5. *Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Бабкина И.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 9. С. 1223; *Kalinin Y.E., Sitnikov A.V., Babkina I.V. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. № 9. P. 1116.
6. *Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Chernoglazov K.Yu. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. Art. № 144202.
7. *Андреев А.В.* // *УФН.* 1985. Т. 145. № 1. С. 113; *Andreev A.V.* // *Sov. Phys. Usp.* 1958. V. 28. № 1. P. 70.
8. *Гудыменко А.И., Кривой С.Б., Станчу Г.В. и др.* // *Металлофиз. новейш. технол.* 2015. Т. 37. № 9. С. 1215.
9. *Бабкина И.В., Габриельс К.С., Епрынцева Т.И. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 9. С. 1282; *Babkina I.V., Gabriel's K.S., Epryntseva T.I. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. № 9. P. 1168.
10. *Li H.K., Caia G.M., Fana J.J., Jin Z.P.* // *J. Alloys Compounds.* 2012. V. 516. P. 107.
11. *Глушко В.П.* Термические константы веществ: Справочник. М.: Изд-во ВИНТИ, 1981.