

СИНТЕЗ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНОГО ОКСИДА $TiNbO_4$

© 2010 Д. А. Ховив, Н. А. Дивакова, А. Н. Харин

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 15.03.2010 г.

Аннотация. В работе изучен процесс формирования сложного оксида $TiNbO_4$ в тонкопленочном состоянии на подложке из монокристаллического кремния в условиях взаимодействия пары металл-оксид при фотонном отжиге в вакууме. Представлены данные рентгенофазового анализа и предложена модель формирования оксида сложного состава $TiNbO_4$.

Ключевые слова: тонкие пленки, титан, ниобий, оксиды, рентгенофазовый анализ, ниобат титана.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам формирования оксидов металлов и полупроводников обусловлен возможностью их широкого использования в таких перспективных областях как микро- и наноэлектроника [1—3]. Физические и электрохимические свойства ряда полупроводниковых материалов: SiO_2 , TiO_2 и SnO_2 можно модифицировать путем легирования их другими катионами. Так легирование TiO_2 цинком или алюминием делает поверхность оксида проводящей, а ниобием улучшает его каталитические свойства в процессах очистки воды от органических загрязнений [4—5].

Цель настоящей работы — исследование закономерности формирования сложного оксида $TiNbO_4$ при последовательном формировании слоев оксид — металл.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования — тонкопленочные гетерофазные структуры на основе металлов титана и ниобия: $Ti/Nb_2O_5/Si$ и $Nb/TiO_2/Si$. Наиболее значимым свойством подобных гетероструктур является то, что в зависимости от последовательности межфазных границ и условий синтеза на базе одних и тех же материалов возможно формирование материалов с различными диэлектрическими, полупроводниковыми и оптоэлектронными свойствами.

В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100).

Осаждение тонких пленок металлов толщиной 100 нм осуществляли в вакуумной установке магнетронным методом напыления на подложку без

предварительного нагрева. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать толщину, состав и структуру напыляемых материалов, условия их взаимодействия с подложкой и между собой. Остаточное давление в рабочей камере перед напуском аргона марки ВЧ составляло $0,33 \cdot 10^{-5}$ Па, разряд возбуждали при давлении $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па. Материалом катода служили пластины, изготовленные из поликристаллического титана или ниобия, с содержанием примеси не более 0,01 ат. %.

Процесс оксидирования тонких пленок металлов проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода со средним расходом — 40 л/час при температуре 773 и 723 К для пленок Nb и Ti соответственно.

После формирования гетероструктур проводили фотонный отжиг в вакууме при температуре 773 К в течение 1 ч. Остаточное давление в рабочей камере поддерживали не хуже чем $0,5 \cdot 10^{-5}$ Па.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре СУР-01 «Реном».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ФОРМИРОВАНИЕ

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $Ti/Nb_2O_5/Si$

На рис. 1 представлена дифрактограмма тонкой пленки Nb, из которой следует, что на подложке формируется мелкодисперсная пленка, которая расшифровывается как Nb_6O тетрагональной структуры.

После процесса оксидирования тонкая пленка представляет собой оксид ниобия Nb_2O_5 тетрагональной структуры (рис. 2).

Термодинамически возможной реакцией, протекающей при нанесении на поверхность оксида Nb_2O_5 тонкой пленки металлического титана, яв-

ляется восстановление ниобия из оксида титаном в соответствии с реакцией (1):



Однако анализ приведенной на рис. 3 дифрактограммы показывает, что оксид ниобия сохраняет свою структуру Nb_2O_5 , а пленка титана находится в мелкодисперсном состоянии и частично вступает во взаимодействие с оксидом ниобия по приведенной выше реакции с образованием нестехиометричной фазы оксида титана $\text{TiO}_{0,5}$.

После фотонного отжига в условиях глубокого вакуума, как видно из дифрактограммы на рис. 4, процесс развивается, и уже весь титан находится в фазе Ti_5O_9 . При этом в составе образца остается оксид ниобия Nb_2O_5 тетрагональной структуры.

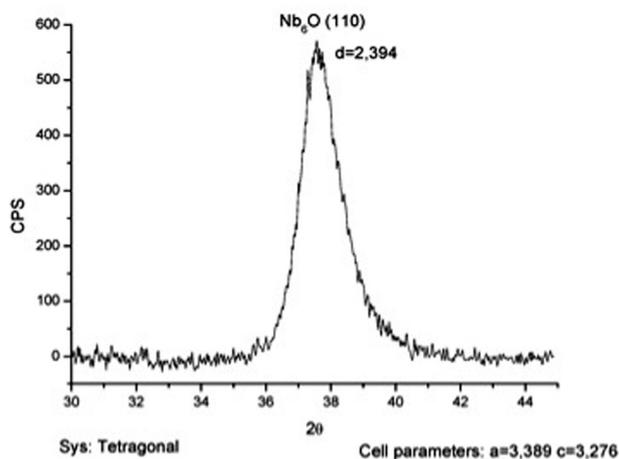


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пленки ниобия, осажденной методом магнетронного распыления на Si (001) без предварительного нагрева

Таким образом, после фотонного отжига гетероструктуры $\text{Ti}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ пленка представляет собой смесь оксидов титана и ниобия: Ti_5O_9 , и Nb_2O_5 . Присутствие последнего оксида возможно связано с нехваткой количества титана для восстановления всего ниобия, а восстановленный ниобий, очевидно, находится в аморфном состоянии и поэтому не обнаруживается методом рентгенофазового анализа. В результате в конечном образце в этом случае наблюдается гетерофазная смесь двух оксидов Ti_5O_9 , и Nb_2O_5 .

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{Nb}/\text{TiO}_x/\text{Si}$

На рис. 5 представлена дифрактограмма тонкой пленки Ti, сравнение единственной интенсивной

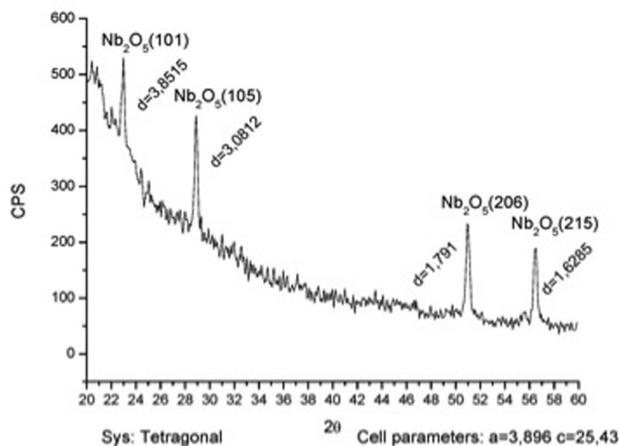


Рис. 2. Дифрактограмма тонкой пленки ниобия после оксидирования в потоке кислорода при температуре 773 К

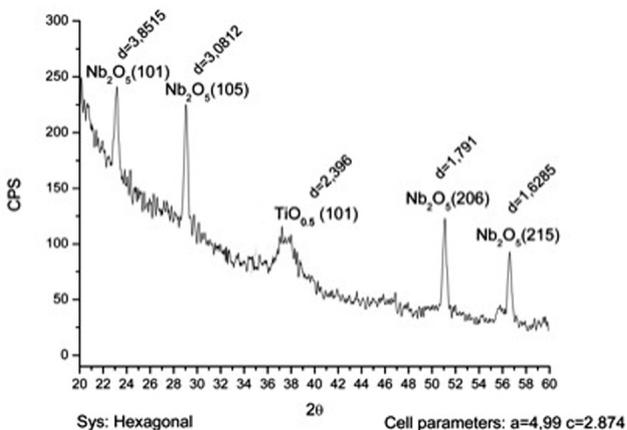


Рис. 3. Дифрактограмма гетероструктуры $\text{Ti}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$, полученной при нанесении титана методом магнетронного распыления на оксид ниобия без предварительного нагрева

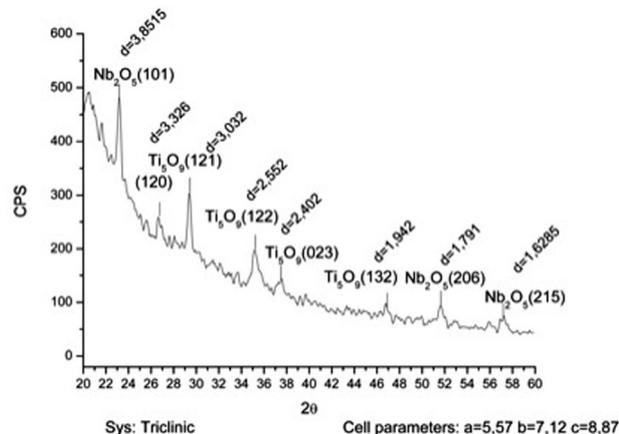


Рис. 4. Дифрактограмма гетероструктуры $\text{Ti}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ после фотонного отжига при температуре 773 К в течение 1 ч

линии с табличными данными показывает, что мелкодисперсная тонкая пленка титана имеет гексагональную структуру и расшифровывается как Ti, с параметрами решетки: $a = 2,92$ $c = 4,67$ Å.

Оксидирование пленки Ti в потоке кислорода формирует монооксид TiO, имеющий тетрагональную сингонию. Параметры решетки в этом случае: $a = 5,33$ $c = 6,64$ Å (рис. 6).

Дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si, полученной при нанесении ниобия на оксид титана представлена на рис. 7. Пики, соответствующие кубическому ниобию и оксиду титана TiO тетрагональной структуры, имеют близкие значения угла отражения, что осложняет интерпретацию картины дифракции.

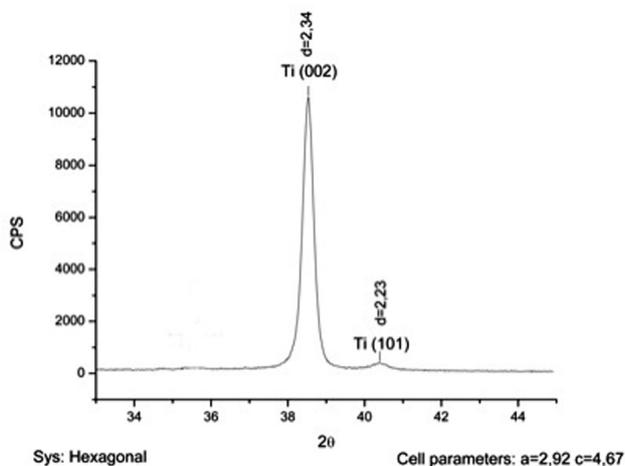


Рис. 5. Дифрактограмма тонкой пленки титана, осажденной методом магнетронного распыления на Si (001) без предварительного нагрева

На рис. 8 приведена дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si прошедшей термическую обработку в вакууме. Анализ показывает, что пленка является многофазной и содержит $TiNbO_4$, TiO и Ti_3O_5 .

Термодинамические расчеты показывают, что реакция восстановления титана ниобием невозможна. Результат, представленный на рис. 8, позволяет предположить, что в процессе эксперимента (напыления, отжига и т.д.) даже в исходных пленках чистых металлов содержится кислород (растворенный в мишени, сорбированный и т.д.), поэтому ранее полученный монооксид титана частично доокисляется до фазы, которая расшифровывается, как Ti_3O_5 моноклинной структуры. При

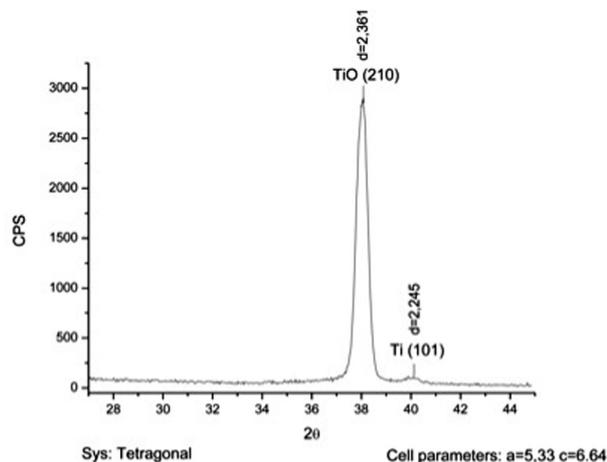


Рис. 6. Дифрактограмма тонкой пленки титана после оксидирования в потоке кислорода при температуре 723 К

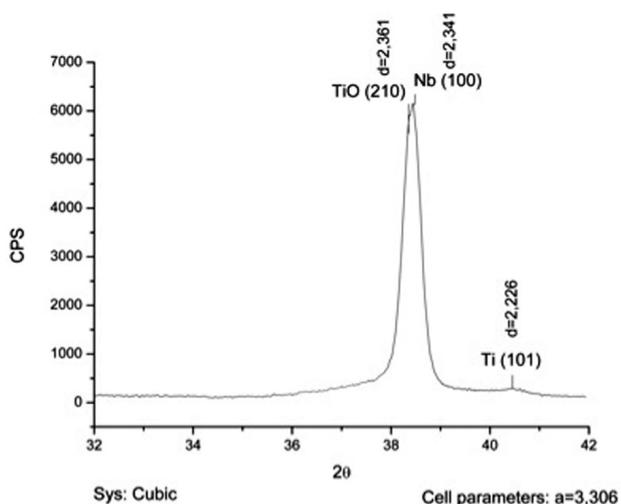


Рис. 7. Дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si, полученной при нанесении ниобия на оксид титана без предварительного нагрева

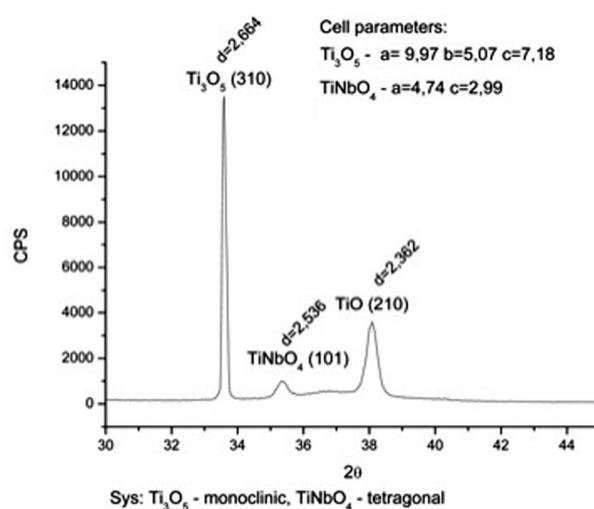


Рис. 8. Дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si после фотонного отжига при температуре 773 К в течение 1 ч

этом остается в небольших количествах фаза TiO тетрагональной сингонии и появляется фаза сложного состава TiNbO₄ тетрагональной сингонии в результате взаимодействия Nb с оксидом титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность синтеза сложного оксида TiNbO₄ при последовательном формировании слоев оксид титана — тонкая пленка ниобия на поверхности пластины монокристаллического кремния (001).

Рассмотрен механизм формирования сложного оксида TiNbO₄ в условиях взаимодействия пары металл-оксид.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuji T., Akatsuka H., Mungkung N., et al. // Vacuum. 2008. V. 83. № 1. 4. P. 124—127.
2. Rechid J., Kampmann A., Reineke-Koch R. // Thin Solid Films. 2000. V. 361—362. P. 198—202.
3. US Patent 7580594, 08/25/2009. Kyriaki E.K., Xenophon E. V. // J. Phys. Chem. 1993. № 97(6). P. 1184—1189.
4. US Patent Publication 10—316,429.
5. Ховив А. М., Ховив Д. А. и др. // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2008. Т. 72, № 4. С. 542—546.

Ховив Дмитрий Александрович — старший научный сотрудник Технопарка ВГУ; тел.: (4732) 276303; e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Hoviv Dmitry A. — senior scientific employee of Technopark VSU, tel.: 4732)276303; e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Дивакова Наталья Александровна — старший научный сотрудник Технопарка ВГУ; тел.: (4732) 276303; e-mail: nada1@mail.ru

Divakova Natalia A. — senior scientific employee of Technopark VSU, tel.: 4732)276303; e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Харин Алексей Николаевич — директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием ВГУ; тел.: (4732)207548; e-mail: a_kharin@mail.ru

Kharin Alexey N. — director of the Center of Collective using the scientific equipment VSU; tel: (4732)207548; e-mail: a_kharin@mail.ru