

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДВУХСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ $TiO_2/Nb_2O_5/Si$ ПРИ ВАКУУМНОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

© 2010 Д. А. Ховив, Н. А. Дивакова, С. В. Зайцев

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

Поступила в редакцию: 06.09.2010 г.

Аннотация. Изучена эволюция фазового состава двухслойной тонкопленочной структуры оксида титана и оксида ниобия на подложке монокристаллического кремния. Показано, что процесс формирования сложного оксида происходит при охлаждении системы, нагретой до температуры 1100 °С. Представлены результаты *in situ* измерений в вакуумной камере дифрактометра в процессе нагрева.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид титана, оксид ниобия, дифрактометрия, вакуумный отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение механизмов формирования сложных оксидных структур является одной из наиболее интересных и перспективных задач современной физико-химии тонких пленок. Тонкопленочные оксиды металлов и полупроводников широко используются в таких областях, как микро- и нанoeлектроника; тонкие слои являются основой любой современной технологии в производстве интегральных схем. Особенность тонкопленочного состояния практически во всех известных случаях изменяет характеристики материала по сравнению с его обычными свойствами [1, 2]. Синтез гетероструктуры на основе оксида титана и оксида ниобия с заданными свойствами в зависимости от условий формирования и конфигурации межфазных границ позволит создать новый материал для нужд областей современного производства, где применяются тонкопленочные прозрачные проводящие оксиды [3].

В данной работе в качестве объекта исследования выступила тонкопленочная система TiO_2/Nb_2O_5 на подложке из монокристаллического кремния. Наиболее значимым свойством такой структуры является то, что процесс формирования сложного оксида в данной конфигурации межфазных границ протекает от поверхности в объем пленки. Этот факт позволяет одновременно наблюдать эволюцию двух оксидов непосредственно в процессе нагрева методом рентгеновской дифрактометрии [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $TiO_2/Nb_2O_5/Si$

Формирование тонких пленок оксида ниобия и оксида титана производилось методом реактивного ВЧ-распыления мишени ниобия или титана, соответственно, (чистота не менее 99,9%) в атмосфере высокочистого кислорода на экспериментальной установке напыления оксидных эпитаксиальных пленок «ПЛАЗМА-50СЭ». В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). В процессе напыления фиксировались такие параметры, как предельное остаточное давление газов в камере ($\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ Торр), давление кислорода в процессе напыления ($\sim 15 \cdot 10^{-2}$ Торр), поток кислорода в камеру, температура подложки, расстояние между мишенью и подложкой, а также ряд других параметров, характерных для этой установки, в частности, мощность и реактивное сопротивление на выходе ВЧ-генератора. Подобный контроль параметров нанесения пленки позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов опыта. Время напыления составило от 1 до 3 часов.

2. ВАКУУМНЫЙ ОТЖИГ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Система Ti — Nb — O представляет собой гетероструктуру на монокристаллическом кремнии,

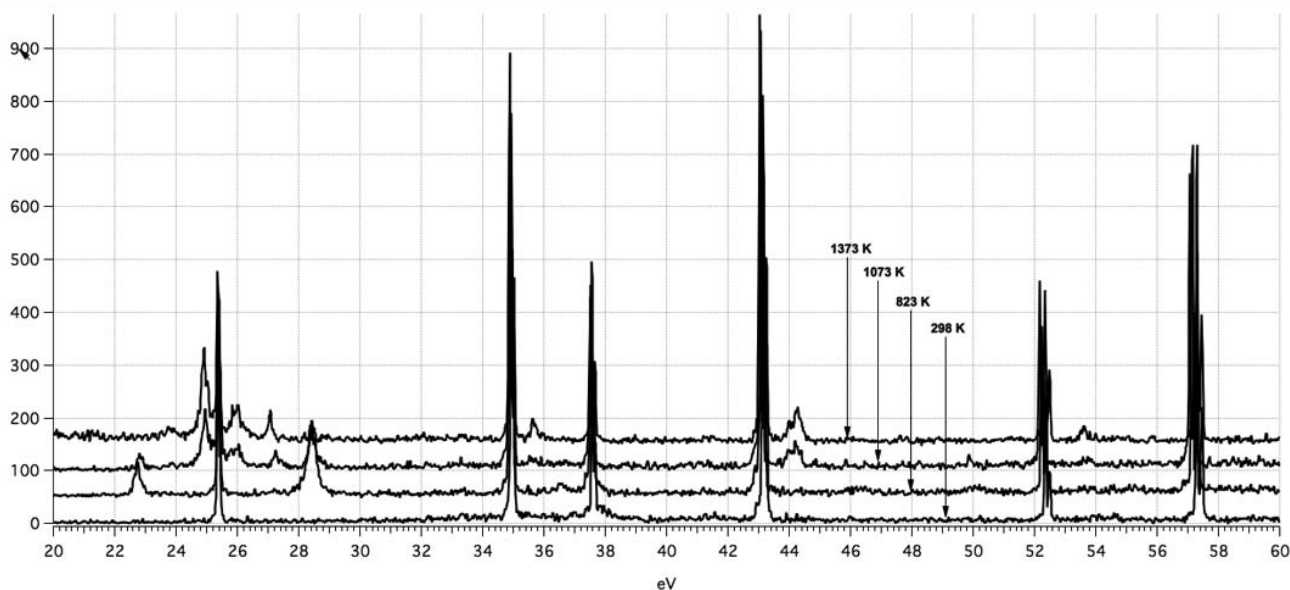


Рис. 1. Данные РФА, полученные непосредственно в ходе эксперимента от 298 К до 1373 К (самые интенсивные и повторяющиеся на всех спектрах пики относятся к керамическому держателю образцов в вакуумной камере)

полученную методом послойного ВЧ-распыления. Таким образом была создана серия образцов, представляющих собой систему $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$. Толщина образцов составила 10—100 нм для двух слоев. В качестве первого слоя на подложку монокристаллического кремния методом ВЧ — распыления был нанесен оксид ниобия, а затем на полученную тонкую пленку был нанесен оксид титана равной толщины.

Исходную тонкопленочную двухслойную структуру на кремниевой подложке помещали в вакуумную камеру дифрактометра Thermo Techno ARL X'TRA, где непосредственно в процессе нагрева проводили измерения дифракционной картины, пошагово фиксируя температуру при нагреве и время, необходимое для съемки, что составило порядка 15 минут на каждом этапе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным рентгенофазового анализа *in situ* в процессе нагрева, приведенным на рис. 1, фазовые изменения в образце $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ происходят при температурах 550, 800, 850 и 1100 °С.

Исходный образец системы, очевидно, находится в мелкодисперсном поликристаллическом состоянии и потому практически неразличим для данного метода. В процессе нагрева образца до 550 °С происходит кристаллизация оксида ниобия Nb_2O_5 в смесь гексагональной и орторомбической структуры. В дальнейшем при температуре 800 °С

начинается процесс кристаллизации оксида титана, находящегося под слоем оксида ниобия, эволюционировавшего в centrosymmetric structure, с образованием аналогичной centrosymmetric structure. При температуре 850 °С начинается процесс взаимодействия между двумя оксидами с образованием фаз Ti_3O centrosymmetric structure и при 1100 °С — фазы NbO_2 .

В процессе охлаждения образуется фаза, идентифицирующаяся по 7 дифракционным максимумам, как TiNbO_4 centrosymmetric structure с параметрами решетки $a=b=4,743$ и $c=2,994$ Å. Дифракционная картина после математической обработки представлена на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучен процесс формирования сложного оксида TiNbO_4 в процессе эволюции двухслойной системы $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ при термическом вакуумном отжиге. Измерения *in situ* позволяют утверждать, что сложный оксид формируется в процессе охлаждения ранее нагретой системы и протекает через набор промежуточных фазовых превращений и обрывов связей ниобий — кислород и титан — кислород, что в свою очередь позволяет предположить механизм формирования оксида TiNbO_4 посредством мостиковых связей титан-кислород-ниобий, как наиболее вероятный, но требующий дополнительного доказательства, модели.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические

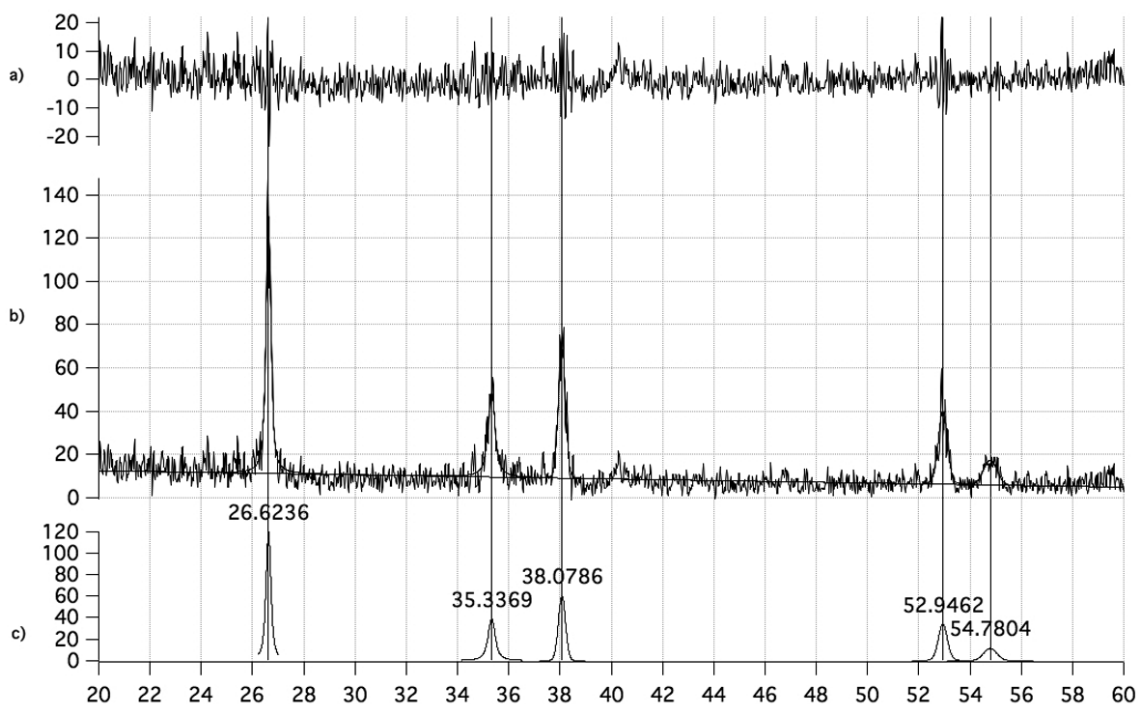


Рис. 2. Дифракционная картина конечного образца после математической обработки: *a* — разностная кривая; *b* — экспериментальная кривая и ее аппроксимация; *c* — положение дифракционных максимумов

кадры инновационной России» на 2009—2013 годы. (ГК № П 1246)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ховив А. М., Ховив Д. А. и др. // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2008. Т. 72. № 4. С. 542—546.
2. Ховив А. М., Малевская Л. А. // Журн. Физической химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 344
3. Ховив А. М., Сидоркин А. С. // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. № 8. С. 2520.
4. Ховив А. М., Назаренко И. Н. // Неорган. Материалы. 2000. Т. 36. № 2. С. 135.

Ховив Дмитрий Александрович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Дивакова Наталья Александровна — к.х.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Зайцев Сергей Витальевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303

Khoviv Dmitry A. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee, chair «Material Science and Industry of Nanosystems», Voronezh State University; tel.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Divakova Natalia A. — PhD (chemistry), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Zaytsev Sergey V. — post graduate student of chair of the general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 276303