

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА И ТИТАНА С ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ИХ ОКСИДОВ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА

© 2013 Н. Н. Афонин, В. А. Логачева, Ю. В. Герасименко, Э. А. Долгополова, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kcmf@vsu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

Аннотация. Исследованы пленочные системы кобальт — оксид титана и титан — оксид кобальта (толщиной ~ 200 нм), полученные магнетронным распылением металлов на кремниевую подложку с последующим термическим отжигом. Методами РОР, РФА и РЭМ установлено, что при вакуумном отжиге системы Co-TiO₂ диффузия кобальта в оксид титана носит реакционный характер и сопровождается встречной диффузией титана. При отжиге системы Ti-CoO титан проникает в оксид кобальта с формированием верхнего слоя сложного оксида CoTiO₃ кубической структуры.

Ключевые слова: тонкие пленки, магнетронное распыление, вакуумный отжиг, диффузия, концентрационные распределения, оксиды титана и кобальта.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые оксиды титана с примесями переходных металлов в последнее время привлекают внимание как перспективный материал для использования в спиновой электронике. Они демонстрируют чрезвычайное многообразие магнитных характеристик в зависимости от условий синтеза и термической обработки. Термодинамическая неравновесность этих пленок определяет возможность установления в них дальнего ферромагнитного порядка или возникновение сильно неоднородного многофазного состояния (суперпарамагнетика). Однако для обеспечения высокой степени поляризации носителей заряда в таких материалах важную роль призвана сыграть оптимизация их структурных характеристик [1—3].

Ферромагнетизм в пленках состава Co: TiO₂ при комнатной температуре впервые наблюдали в работе [4]. Пленки, полученные распылением металлических мишеней в атмосфере аргона и кислорода, проявляли полупроводниковый характер с энергией активации проводимости 27 мэВ и сопротивлением около 0.1 Ω·см [5]. При этом в формируемых пленках содержалось только несколько процентов кобальта [4, 6]. Количество примеси в решетке оксида ограничено пределом растворимости в твердой фазе и зависит от фазовой структуры. Пленки Co-TiO₂ в структуре анатаза получали методом молекулярно-лучевого [4, 6, 7]

и пульсирующего лазерного осаждения [8, 9]. Методом магнетронного распыления формировали пленки в структуре рутила [5].

В процессе синтеза магнитные примеси могут образовывать отдельные, например, антиферромагнитные фазы CoTiO₃ [10]. Таким образом, магнитные свойства могут меняться с фазовыми превращениями. [11].

В литературе остается открытым вопрос о природе ферромагнетизма пленок Co: TiO₂ — определяется ли он кластеризацией кобальта, или дефектами нестехиометрии оксидных пленок. Методом резерфордовского обратного рассеивания (РОР) исследовалось распределение кобальта по толщине пленки оксида титана и было показано, что атомы кобальта локализуются в основном вблизи поверхности пленок. Методом магнитно-силовой микроскопии было установлено, что кобальт при этом не вносит вклад в ферромагнетизм пленок [12]. Очевидно, что локальное скопление магнитной примеси в кластерах и на поверхности не может обеспечить эффективную поляризацию носителей заряда в полупроводнике. Поэтому задача стоит в получении пленок полупроводниковых оксидов, однородно легированных магнитными примесями. В настоящей работе синтез легированных оксидных пленок осуществлялся путем магнетронного распыления металла на кремниевую подложку, термического его оксидирования в потоке кисло-

рода, магнетронного распыления легирующего металла на образовавшийся оксид с последующим вакуумным отжигом. Цель работы — изучение механизмов взаимодействия металлов титана и кобальта с тонкими пленками их оксидов в условиях вакуумного отжига.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез пленочных систем Co-TiO₂ и Ti-CoO осуществляли на подложках монокристаллического кремния марки КЭФ 4.5 (100) магнетронным распылением металлов на пленки оксидов с последующим вакуумным отжигом.

Распыление пленок проводили при помощи модернизированной установки УВН-75М. Материалом катода служили металлические мишени с содержанием примесей не более 0.01%. Перед процессом распыления вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления 2.7×10^{-3} Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении 13.3×10^{-2} Па. Параметры магнетронного распыления: для титана — напряжение разряда 380 В, сила тока 0.3 А, скорость 2,3 нм/с; для кобальта — напряжение разряда 420 В, сила тока 0.5 А, скорость 1.13 нм/с. Толщина пленок задавалась временем распыления и составляла от 50 до 100 нм.

Термоокисление металлических слоев осуществляли в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода с расходом 30 л/ч для формирования оксида титана TiO₂ при T=773 К, а для получения оксида кобальта CoO при T=673 К в течение 30 минут.

Двухслойные системы металл-оксид подверглась вакуумному отжигу при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 3 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре T = 773 К в течение 60 минут.

Распределение элементов по глубине определялось методом РОР [13] с использованием методики [14] на пучках протонов и однозарядных ионов гелия — 4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований. Полученные энергетические спектры рассеянных ионов численно анализировались с помощью компьютерных моделей с учетом условий измерений (энергии, заряда, массы ионов, угла падения ионов на поверхность образца, угла рассеяния и др.), а также потерь энергии ионов и их разброса по энергии при прохождении через слои исследуемой системы [15].

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных систем проводили на дифрактометре ДРОН 4—07

в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK_α — излучение, $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$). Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS. Микроструктуру, толщину и элементный состав пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограмма и микрофотография скола пленки системы Co-TiO₂ после магнетронного распыления, на которой отчетливо видны два слоя: верхний — кобальта толщиной 108 нм и нижний — оксида титана толщиной 74 нм. Метод РФА подтверждает существование в системе фаз металлического кобальта и оксида титана в структуре рутила.

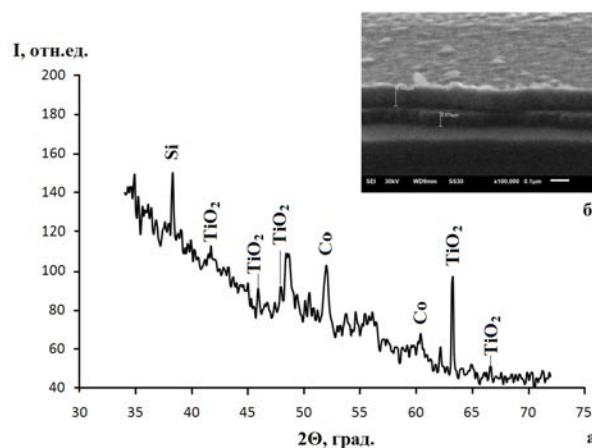


Рис 1. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки системы Co-TiO₂ после магнетронного распыления кобальта на оксид титана

Анализ концентрационных распределений компонентов методом РОР показал, что процесс магнетронного распыления кобальта на оксид титана TiO₂ не приводит к перемешиванию слоев и взаимной диффузии компонентов. Между пленкой и подложкой кремния также наблюдается резкая межфазная граница без образования переходной по концентрации области (рис. 2).

Взаимная диффузия компонентов в системе Co-TiO₂ наблюдается при температуре отжига 773 К и приводит к формированию заметных переходных по концентрации областей на межфазных границах (МФГ) кобальт-оксид титана и оксид титана-кремний. На рис. 3 показаны эксперимен-

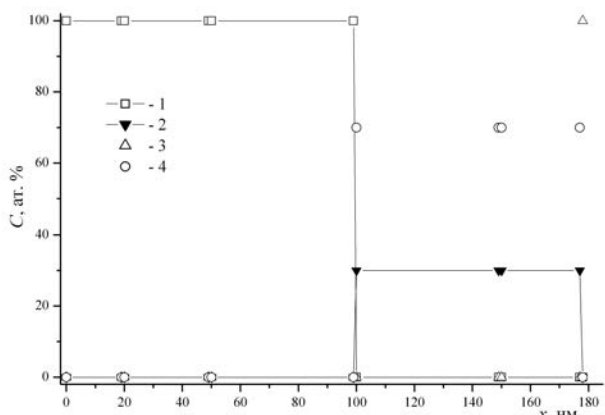


Рис. 2. Экспериментальные (РОР) (1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после магнетронного распыления кобальта на оксид титана

тальные, полученные методом РОР, распределения концентраций компонентов после отжига при температуре 973 К. Формирование переходной по концентрации области на МФГ кобальт-оксид титана толщиной ~ 34 нм можно объяснить как результат взаимной диффузии титана из оксида титана в кобальт и кобальта в оксид титана. На МФГ пленка-подложка наблюдается диффузия кремния в слой оксида титана на глубину ~ 50 нм.

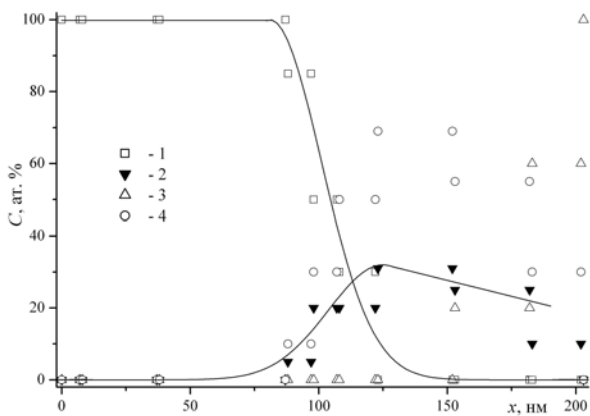


Рис. 3. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=973$ К системы Co-TiO_2

После отжига при $T=1073$ К по данным РФА формируется плёнка следующего фазового состава: металлический кобальт Co , интерметаллид Co_2Ti , оксид титана TiO_2 в структуре рутила и TiO моноклинной структуры, рис. 4 а. На микрофотографии

скола отчетливо видны два слоя — верхний толщиной 100 нм и нижний толщиной 76 нм.

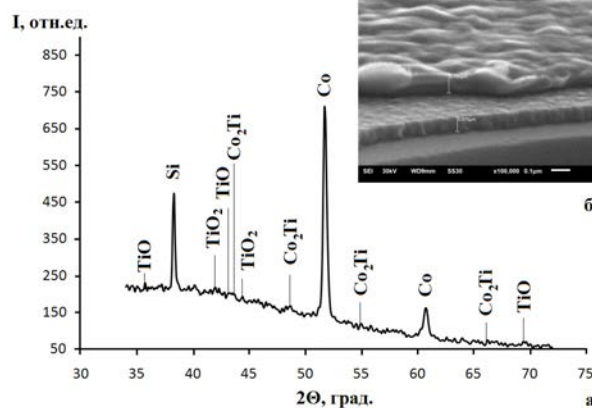


Рис. 4. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Co-TiO_2

Как следует из данных РОР (рис. 5), кобальт, проникая в плёнку оксида титана, восстанавливает титан до свободного, способного к миграции состояния. Титан диффундирует в пленку кобальта, формируя у внешней поверхности плёнки слой толщиной 60 нм с соотношением компонентов 80 ат.% Co и 20 ат.% Ti . В исходной плёнке оксида титана обнаруживается переменное количество кобальта, концентрация которого уменьшается от 67 ат.% до 2 ат.% к внутренней границе. На МФГ пленка-подложка в слое монооксида титана TiO толщиной 20 нм содержится до 70 ат.% кремния.

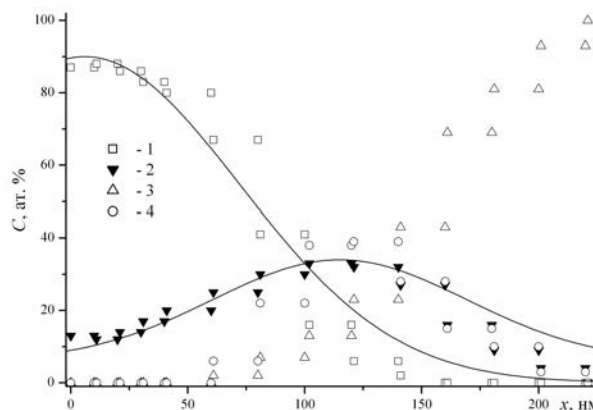


Рис. 5. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Co-TiO_2

Таким образом, полученная картина распределений компонентов в совокупности с данными РФА может быть объяснена реакционной диффузией кобальта в оксид титана и свободного титана в слой кобальта.

На рис. 6 представлены дифрактограмма и микрофотография скола пленки после магнетронного распыления титана на оксид кобальта. Методом РФА обнаружены фазы оксидов кобальта: CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 кубической структуры и металлического титана. Толщина пленочной системы Ti-CoO составила ~ 250 нм.

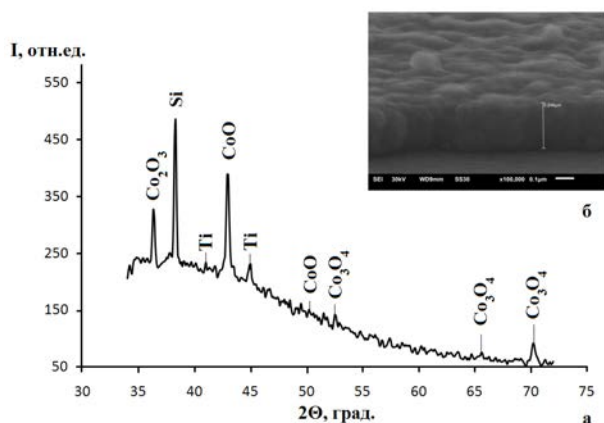


Рис. 6. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки системы Ti-CoO после магнетронного распыления титана на оксид кобальта

Магнетронное распыление титана на оксид кобальта при формировании системы Ti-CoO также не сопровождается заметным перераспределением компонентов, рис. 7. Металлический титан имеет

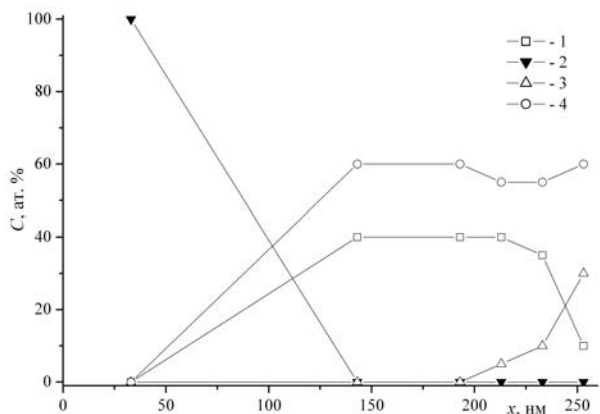


Рис. 7. Экспериментальные (РОР) (1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после магнетронного распыления системы Ti-CoO

толщину ~ 33 нм и образует резкую границу со слоем оксида кобальта толщиной 90 нм.

В отличие от системы Co-TiO_2 металлический титан заметно проникает в слой оксида кобальта уже при температуре вакуумного отжига 673 К, рис. 8. Наряду с диффузией титана, происходит его окисление остаточным кислородом вакуума с формированием верхнего слоя нестехиометрического оксида титана Ti_2O_3 толщиной ~ 25 нм.

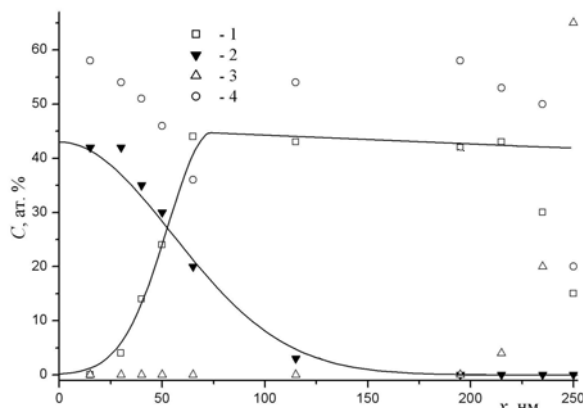


Рис. 8. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=673$ К системы Ti-CoO

При более высокой температуре отжига ($T=1073$ К) происходит твердофазное взаимодействие двух оксидов — титана и кобальта с формированием сложного оксида CoTiO_3 кубической структуры, что подтверждается данными РФА и РОР, рис. 9, 10. На рис. 9 б представлена микро-

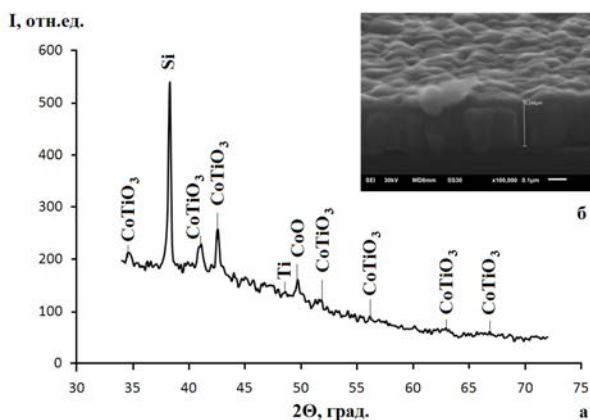


Рис. 9. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Ti-CoO

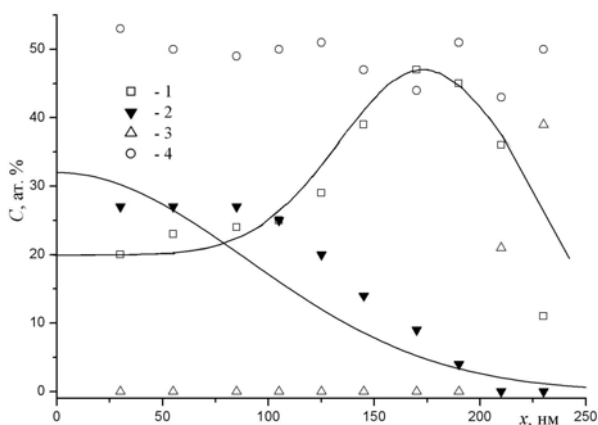


Рис. 10. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Ti-CoO

фотография скола пленки системы титан — оксид кобальта. На ней видно образование поверхностного слоя толщиной ~ 50 нм, в котором присутствуют титан и кобальт практически в равном соотношении, согласно данным РОР, с 50 ат.% кислорода. Этот слой лежит на оксиде кобальта толщиной 200 нм, легированном металлическим титаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления с последующим вакуумным отжигом были получены пленки кобальт — оксид титана и титан — оксид кобальта на монокристаллическом кремнии. Методами РОР и РФА установлено, что в системе Co-TiO₂ заметное проникновение кобальта в TiO₂ в условиях эксперимента начинается при температуре $T=973$ К. Диффузия кобальта в оксид титана имеет реакционный характер. Она сопровождается восстановлением титана из его оксида до свободного, способного к миграции состояния и диффузией его через слой кобальта к внешней границе пленки. При более высокой температуре вакуумного отжига ($T=1073$ К) этот процесс приводит к взаимодействию между двумя металлами с образованием на внешней границе слоя интерметаллида состава Co₂Ti.

При формировании системы Ti-CoO на кремнии диффузия титана в CoO в условиях эксперимента

заметно проявляется при более низкой температуре отжига — $T=673$ К, происходит без химического взаимодействия, практически не разрушая структуру оксида. Формирование сложного оксида CoTiO₃ кубической структуры происходит при температуре отжига 1073 К в результате твердофазного взаимодействия двух оксидов — титана и кобальта с образованием тонкого поверхностного слоя.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (госконтракт № 13-03-97501 р_центр_а).

Результаты получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стогний А. И., Паукевич М. В., Новицкий Н. Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 9. С. 73—81.
2. Liu F., Ding P., Shi W. et al. // Chinese Journal of Aeronautics. 2007. V. 20. № 2. P. 162—167.
3. Domaradzki J., Borkowski A., Kaczmarek D. et al. // J. of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. № 23—25. P. 2324—2327.
4. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 854.
5. Pack W. K., Ortega-Hertogs R. J., Moodera J. S. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 10. P. 8093—8095.
6. Chambers S. A., Thevuthasan S., Farrow R. F. C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3467.
7. Kim J. Y., Park J.—H., Park B.—G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 017401.
8. Shinde S. R., Ogale S. B., Das Sarma S. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 115211.
9. Kim D. H., Yang J. S., Lee K. W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2421.
10. Soo Y. L., Kioseoglou G., Kim S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 655—657.
11. Gemming S., Janisch R., Schreiber M. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 045204.
12. Hoa Hong Nguena, Prellier W., Sakai Joe et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 7378—7380.
13. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.
14. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачева В. А. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.
15. Sandrik R., Kobzev A. P., Shirokov D. V., et al. // Nuclear Instruments Methods in Physics Research B. 1993. V. 75. P. 392—396.

Афонин Николай Николаевич — д. х. н., профессор, старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Afonin Nikolay N. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Senior Researcher of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна — к. х. н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Logachova Vera A. — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Герасименко Юлия Владимировна — к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Gerasimenko Yuliya V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Долгополова Эмма Александровна — к. х. н., старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru

Dolgopolova Emma A. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Voronezh State University; tel.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-м. н., д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru