

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА С ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ИХ ОКСИДОВ

Н. Н. Афонин¹, В. А. Логачева¹, М. В. Лобанов¹, А. С. Макаров², А. М. Ховив¹

¹Воронежский государственный университет

²Воронежский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию: 7.03.2012 г.

Аннотация. Исследованы структурные превращения и перераспределение компонентов при отжиге в вакууме пленочных двухслойных структур титан — оксид железа и железо-оксид титана. Установлено, что в структуре Ti — Fe₂O₃ однородное распределение концентраций металлов по глубине пленки достигается при более низкой температуре изохронного отжига, чем в структуре Fe — Ti₃O₅. Формируются полупроводниковые пленки титанатов железа состава: Fe₂TiO₅ и Fe₂Ti₃O₉. В структуре железо-оксид титана диффузия железа носит реакционный характер и сопровождается восстановлением титана из его оксида. Неоднородность пленок, полученных взаимодействием железа с оксидом титана, проявляется в температурной зависимости сопротивления, характер которой обратимо изменяется с металлического на полупроводниковый в ходе термоциклирования в диапазоне температур 293—823 К.

Ключевые слова: пленки, диффузия, концентрационные распределения, магнетронное распыление, вакуумный отжиг, электросопротивление.

Abstract. The structural transformation and the redistribution of components in the thin-film bilayer structures titanium — iron oxide and iron-titanium oxide during vacuum annealing is studied. It is established that the structure of Ti — Fe₂O₃ uniform distribution of metal concentrations in the depth of the film is achieved at a lower temperature of isochronous annealing than in the structure of Fe — Ti₃O₅. Semiconductor films are formed of iron titanates: Fe₂TiO₅ and Fe₂Ti₃O₉. The iron diffusion in the iron-titanium oxide structure has reactionary nature and accompanied by the reduction of titanium from its oxide. The heterogeneity of the films obtained by the interaction of iron and titanium oxide, in the temperature dependence of resistance, the nature of which is reversibly changed from metal to semiconductor in cycling in the temperature range 293—823 K is observed.

Keywords: film, diffusion, the concentration distribution, magnetron sputtering, vacuum annealing, electrical resistance.

ВВЕДЕНИЕ

Широкозонные металл-оксидные полупроводники, такие как TiO₂ (рутил, анатаз) и SnO₂, в которых небольшая часть катионов замещена ионами переходных металлов (Ti_{1-x}M_xO₂, где М — переходной металл), могут проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре, сохраняя при этом в той или иной степени свойства незамещенного полупроводника. Интерес к пленкам смешанных оксидов металлов обусловлен их специфическими физическими свойствами (магнитными, электрическими, оптическими и др.), отличными от объемных образцов, что позволяет их применять в устройствах спинтроники для управления намагниченностью с помощью электрического поля [1—4].

Модифицирование железом оксида титана моноклинной структуры и в структуре анатаза осуществ-

ляли гидротермальным синтезом в процессе отжига при 400 и 600 °С [5]. При переходе от легированных моноклинных нанотрубок к нанотрубкам в структуре анатаза наблюдали уменьшение намагниченности, что связано, по мнению авторов, с уменьшением числа дефектов в виде кислородных вакансий, ответственных за ферромагнетизм.

В работе [6] образцы для исследований приготавливались облучением пластинок монокристаллического рутила однозарядными ионами железа (смесь изотопов ⁵⁷Fe: ⁵⁶Fe = 1 : 1) на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Имплантация производилась для двух различных ориентаций монокристаллической подложки рутила тетрагональной структуры. В первом случае по нормали к подложке была сориентирована кристаллографическая ось *a* [100], в другом — *c* [001]. Были синтезированы две пары образцов с различной ориентацией подложки и температурами подложки при имплантации 300 К и 900 К. Результаты измерений показали,

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., Лобанов М. В., Макаров А. С., Ховив А. М., 2012

что ферромагнитные свойства исследованных образцов при комнатной температуре обусловлены фазами α -Fe и Fe_3O_4 . Обнаружено, что фазовый состав в случае имплантации в нагретую до 900 К подложку существенно зависит от ориентации кристаллографических осей подложки и объясняется значительной анизотропией диффузии атомов железа в рутиле. Если процесс взаимодействия железа с оксидом титана в литературе представлен, то взаимодействие титана с оксидом железа, особенно в тонкопленочном состоянии, остается изученным недостаточно.

Цель работы — исследование взаимодействия железа и титана с их оксидами в тонкопленочном состоянии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез металлических пленок железа и титана осуществлялся в вакуумной установке магнетронным методом [7]. Перед процессом осаждения вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления $2.7 \cdot 10^{-5}$ Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па. Материалом катода служили мишени металлического титана и железа с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. Пленки распылялись на подложки монокристаллического кремния марки КЭФ 4.5 (111) и плавленого кварца. Толщина пленок задавалась временем осаждения: титан распыляли 1 минуту 40 секунд при силе тока 0.7 А и напряжении 370 В; Fe — 2 минуты 40 секунд при $I=0.5$ А. Оксид титана получали термооксидированием на воздухе металлической пленки при температуре 973 К в течение часа. Исследовались закономерности формирования пленок смешанных оксидов при отжиге в вакууме в температурном диапазоне 673—1073 К и термооксидировании в потоке кислорода при температуре $T=1073$ К в течение часа.

Распределение элементов по глубине определялось методом резерфордовского обратного рассеивания (РОР) [8, 9] на пучках протонов и однозарядных ионов гелия — 4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований. Точность выставления энергии ионов была не хуже 2 кэВ; энергетический разброс составлял не более 0,5 кэВ. 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 рас-

сеяния и др.), а также потерь энергии ионов и их разброса по энергии при прохождении через слои исследуемой системы [10].

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, $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$), сравнивая полученные значения d_{hkl} с табличными данными ASTM.

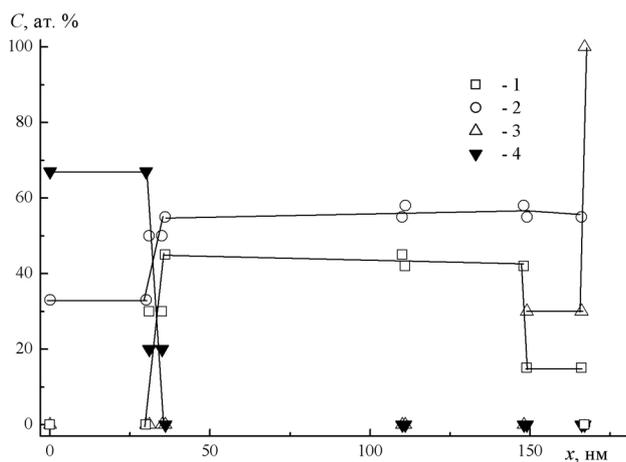
Микроструктуру, толщину и элементный состав пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker XFlash 5010.

Температурная зависимость электросопротивления синтезируемых пленок измерялась на постоянном токе в вакууме при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па в режиме термоциклирования нагрев-охлаждение. Скорость изменения температуры поддерживалась $5^\circ/\text{мин}$. Для изготовления тестовых гетероструктур использовали молибденовый металлический электрод, который также наносился методом магнетронного распыления через маску с круглыми отверстиями площадью 2 мм^2 .

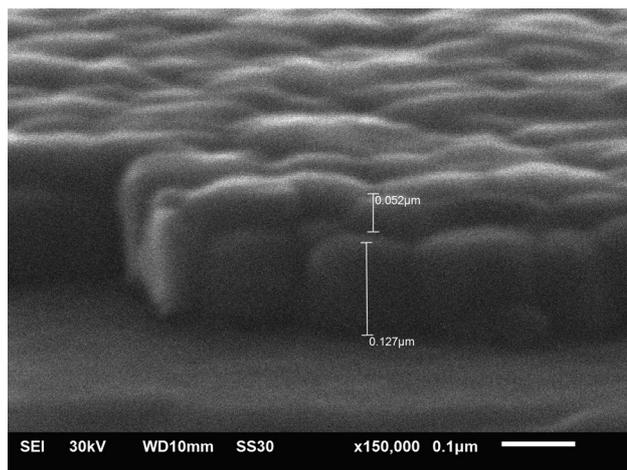
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены распределения компонентов по глубине системы Ti — Fe_2O_3 , после магнетронного распыления слоя титана на слой оксида железа, сформированный термооксидированием. Общая толщина пленочной системы составила 166 нм. Верхний слой титана толщиной 30 нм содержит до 30 ат. % кислорода. Резкая граница между слоем титана и оксида железа, наблюдаемая на микрофотографии скола пленки, рис. 1б, подтверждается отсутствием протяженной переходной области на концентрационных распределениях компонентов в этой системе. Толщина оксидного слоя железа стехиометрии $\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{0.55}$ составила 113 нм; на границе пленка — подложка монокристаллического кремния наблюдается переходная по концентрации область протяженностью 18 нм состава $\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{0.55}\text{Si}_{0.3}$.

После магнетронного распыления в системе Ti — Fe_2O_3 методом РФА были определены следующие фазы: оксид железа Fe_2O_3 ромбической модификации [201], металлоподобные оксиды титана Ti_3O гексагональной модификации [102] и TiO моноклинной структуры [111]; кроме того образуется силицид железа Fe_2Si гексагональной структуры.



а



б

Рис. 1. Концентрационные распределения (метод РОР) железа (1), кислорода (2), кремния (3) и титана (4) по глубине плночной системы титан — оксид железа на кремнии после магнетронного распыления (а) и ее микрофотография (б)

Заметное перераспределение компонентов в системе Ti — Fe₂O₃ наблюдается при температуре T=673 К. Как видно из рис. 2, в процессе отжига титан полностью переходит в пленку оксида железа. Это подтверждается данными РФА, которые позволяют идентифицировать в пленке фазы титаната железа Fe₂TiO₅ орторомбической модификации [101].

Дальнейший отжиг при T=1073 К приводит к равномерному распределению Ti и Fe по всей толщине пленки, рис. 3а. О ее структурной однородности свидетельствует и микрофотография пленки, рис. 3б.

Данные РФА позволяют идентифицировать формирование при этой температуре фаз титанатов

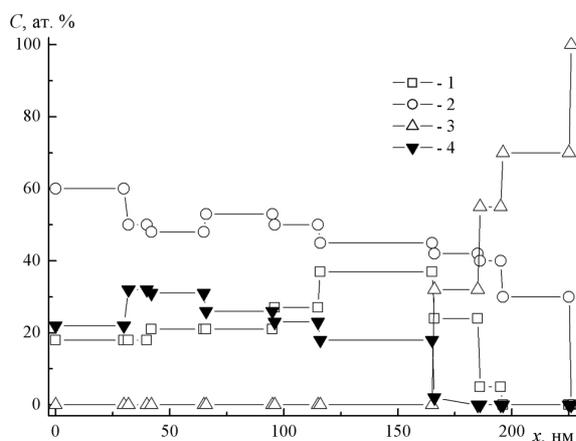


Рис. 2. Концентрационные распределения (метод РОР) железа (1), кислорода (2), кремния (3) и титана (4) по глубине пленочной системы титан-оксид железа на кремнии после вакуумного отжига при T=673 К

железа: Fe₂TiO₅ орторомбической [101] и Fe₂Ti₃O₉ гексагональной структур [104], а также фаз оксидов титана и железа: Ti₃O₅ моноклинной сингонии и Fe₂O₃ ромбической модификации.

Распределения компонентов по глубине пленки системы Fe — Ti₃O₅ представлены на рис. 4. Толщина пленки железа составила 78 нм, толщина оксида титана — 38 нм. Между пленкой и кремнием образуется переходная по концентрации область состава Ti_{0.2}O_{0.5}Si_{0.3} толщиной ~ 20 нм, в которой незначительное количество титана переходит в слой естественного оксида на поверхности исходной кремниевой подложки. Как видно из рис. 4а, уже в процессе магнетронного распыления железа на межфазной границе (МФГ) Fe — Ti₃O₅ формируется слой состава Fe_{0.4}Ti_{0.3}O_{0.5} толщиной 18 нм за счет взаимной диффузии атомов железа и титана. Общая толщина пленочной системы Fe — Ti₃O₅ составила 154 нм. На микрофотографии скола этой пленки видны два слоя с резкими границами толщиной по 100 нм, рис. 4б.

Методом РФА в пленке обнаружены фазы α-Fe кубической модификации [110] и оксида титана Ti₃O₅ моноклинной структуры [202].

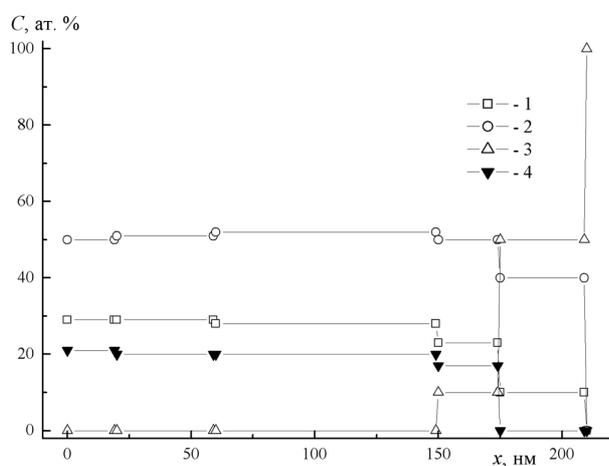
Заметное перераспределение компонентов в исследуемой системе происходит в процессе вакуумного отжига при T=1073 К (рис. 5 а), значительно более высокой, чем при отжиге системы Ti — Fe₂O₃. Вид концентрационных распределений свидетельствует о том, что диффузия железа в слой оксида титана носит реакционный характер и сопровождается восстановлением титана из его оксида до свободного состояния и встречной его

диффузией к внешней поверхности пленки. В результате на внешней поверхности пленки образуется слой интерметаллида состава $Fe_{0.76}Ti_{0.24}$ толщиной 30 нм. Толщина слоя оксида, в котором обнаруживаются как титан, так и железо, увеличивается до 50 нм, рис. 5а. В условиях эксперимента однородного распределения концентраций компонентов по глубине пленки получено не было. Как видно из микрофотографии (рис. 5б), пленка имеет развитую поверхность.

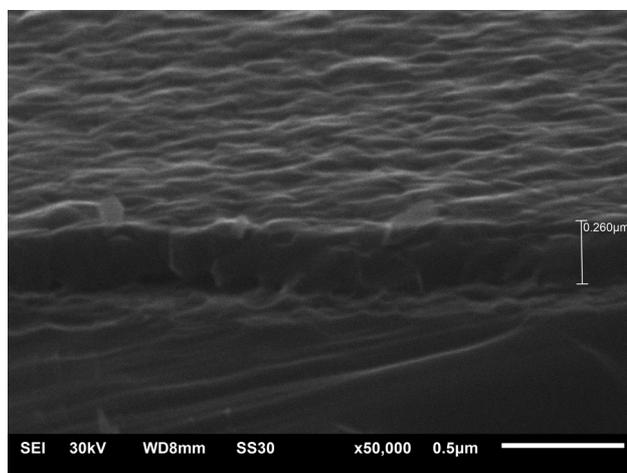
Методом РФА в пленке обнаружены фазы: титаната железа Fe_2TiO_5 орторомбической модификации, интерметаллического соединения Fe_2Ti гексагональной структуры [400], силицида железа

$FeSi$ кубической структуры [220], а также оксида титана Ti_3O_5 , сформированного ранее в системе железо — оксид титана при магнетронном распылении.

С целью определения влияния условий синтеза на электрические свойства полученных пленок изучался характер температурной зависимости их электросопротивления в ходе термоциклирования. В ходе цикла нагрев-охлаждение сопротивление пленки структуры титан-оксид железа уменьшается с 40 до 6 Ом при нагреве от комнатной температуры до $T=823$ К и увеличивается до 36 Ом при последующем охлаждении, рис. 6а. Подобный характер температурной зависимости сопротивления

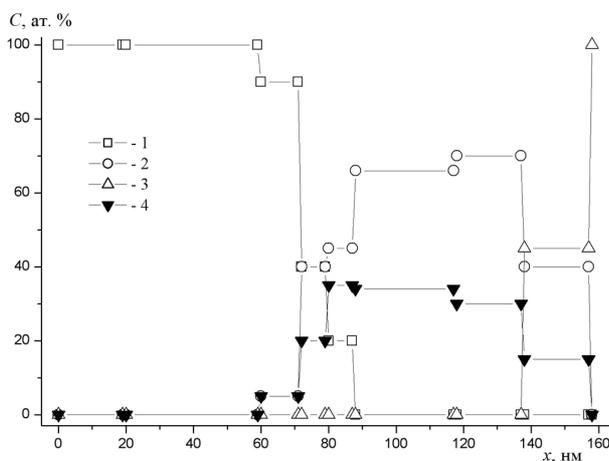


а

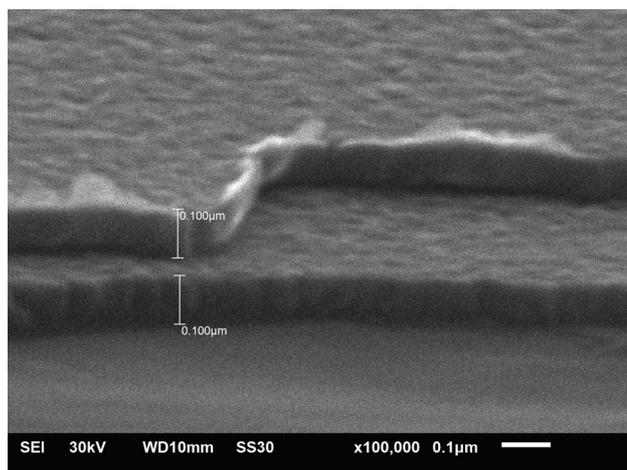


б

Рис. 3. Концентрационные распределения (метод РФА) железа (1), кислорода (2), кремния (3) и титана (4) по глубине пленочной системы титан — оксид железа на кремнии после вакуумного отжига при $T = 1073$ К (а) и ее микрофотография (б)



а



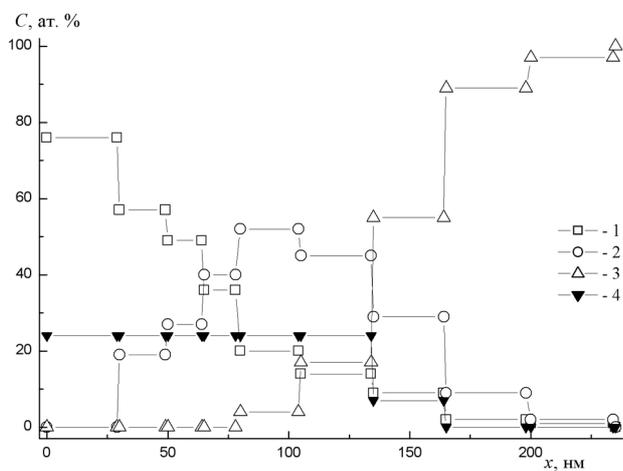
б

Рис. 4. Концентрационные распределения (метод РФА) железа (1), кислорода (2), кремния (3) и титана (4) по глубине пленочной системы железо-оксид титана на кремнии после магнетронного распыления (а) и ее микрофотография (б)

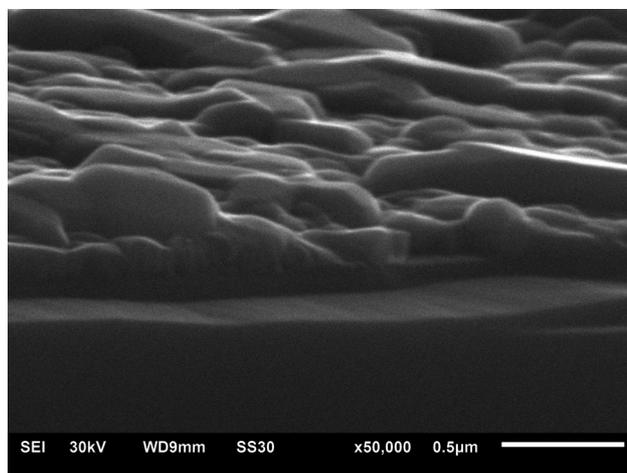
свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости полученных пленок, а практическая обратимость ее в ходе термоцикла — о стабильности сформированной пленочной структуры. Полупроводниковый тип проводимости наблюдался и для пленок твердых растворов Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 , эпитаксиально выращенных методом импульсного лазерного осаждения на подложках MgO и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11, 12].

Характер температурной зависимости сопротивления пленочной системы железо — оксид титана, свидетельствует о смене типа проводимости в процессе изменения температуры, рис. 6б. На начальном участке в диапазоне температур 293—423 К увеличение сопротивления с ростом темпе-

ратуры свидетельствует о доминирующем вкладе в проводимость слоя пленки, состоящего из интерметаллида состава Fe_2Ti , в котором электронный транспорт определяется рассеянием носителей заряда на тепловых колебаниях решетки. В диапазоне температур 423—723 К сопротивление пленки остается постоянным, что может быть обусловлено вкладом в проводимость пленки ее полупроводникового слоя, содержащего титанат железа состава Fe_2TiO_5 . В нем концентрация носителей заряда увеличивается с ростом температуры, что, по нашему мнению, приводит в результате к постоянству проводимости пленки в указанном диапазоне. С дальнейшим повышением температуры увеличивается концентрация собственных носителей заряда

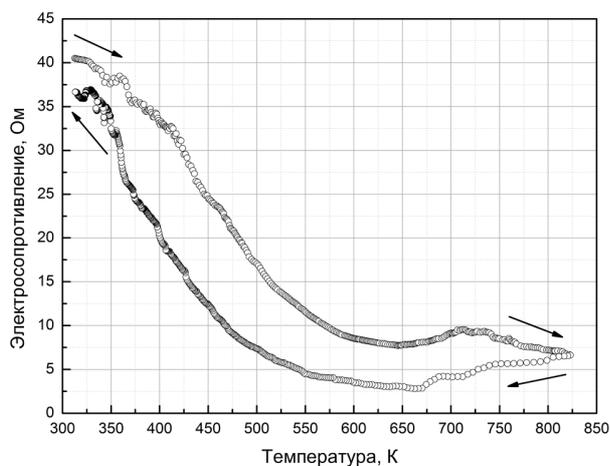


а

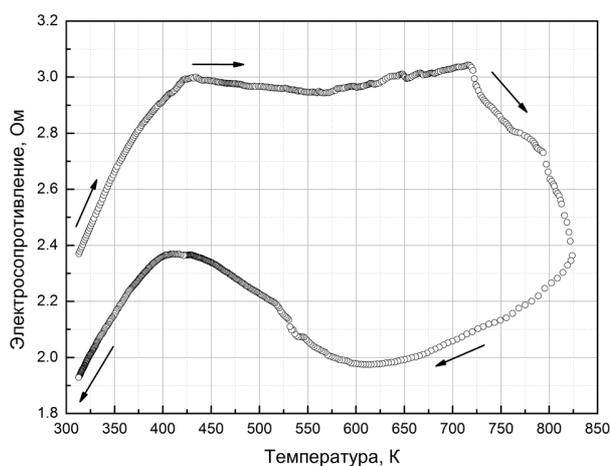


б

Рис. 5. Концентрационные распределения (метод РОР) железа (1), кислорода (2), кремния (3) и титана (4) по глубине пленочной системы железо — оксид титана на кремнии после вакуумного отжига при $T = 1073$ К (а) и ее микрофотография (б)



а



б

Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления в ходе термоцикла нагрев-охлаждение в вакууме пленок, полученных отжигом при температуре 1073 К, систем титан — оксид железа (а) и железо — оксид титана (б). Стрелки показывают направление изменения температуры

в полупроводниковом слое, а сопротивление в диапазоне температур 723—823 К уменьшается. На обратном участке термоцикла при охлаждении воспроизводится значение температуры (423 К), которое характеризует смену типа проводимости с полупроводникового на металлический.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При вакуумном отжиге структуры Ti — Fe₂O₃ существенное перераспределение компонентов наблюдается при температуре $T=673$ К. После вакуумного отжига при $T=1073$ К формируется оксидная пленка с однородным распределением концентрации металлов по глубине. В ней присутствуют фазы титанатов железа Fe₂TiO₅, Fe₂Ti₃O₉ и оксидов титана и железа. Характер температурной зависимости сопротивления свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости полученных пленок и стабильности сформированной пленочной системы.

В структуре Fe — Ti₃O₅ взаимная диффузия железа к внутренней границе пленка-подложка и титана к внешней границе оксидной пленки происходит при значительно более высокой температуре $T=1073$ К вакуумного отжига. Диффузия носит реакционный характер, сопровождается восстановлением титана из его оксида и образованием наряду с титанатом железа состава Fe₂TiO₅ слоя интерметаллида на внешней поверхности пленки. Структурная неоднородность пленки проявляется в характере температурной зависимости ее сопротивления, который свидетельствует о смене типа проводимости с металлического на полупроводниковый. Тип проводимости обратимо изменяется в ходе термоциклирования, что свидетельствует о наличии структурной неоднородности в пленке. Температура смены типа проводимости не зависит от направления изменения температуры, что подтверждает высказанное предположение.

Полученные результаты говорят о том, что условия формирования пленок титаната железа определяют их свойства и позволяют синтезировать пленочные структуры, имеющие различное функциональное применение.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы

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

Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 16.740.11.0023, Госконтракт № П603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epitaxial growth of the high temperature ferromagnetic semiconductor Fe_{1.5}Ti_{0.5}O₃ on silicon-compatible substrate / J. Dou [et al.] // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 103. — P. 07D117.
2. Epitaxial growth of the high temperature ferromagnetic semiconductor Fe_{1.5}Ti_{0.5}O₃ on silicon-compatible substrate / A. Hamie [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2011. — V. 98. — P. 232501.
3. Preparation and characterization of (001)- and (110)-oriented 0.6FeTiO₃·0.4Fe₂O₃ films for room temperature magnetic semiconductors / Y. Takada [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2008. — V. 92. — P. 252102.
4. Magnetic and transport properties of the room-temperature ferrimagnetic semiconductor Fe_{1.5}Ti_{0.5}O_{3±δ}: Influence of oxygen stoichiometry / H. Ndilimabaka [et al.] // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 103. — P. 07D137.
5. Patel S.K. Phase dependent room-temperature ferromagnetism of Fe-doped TiO₂ nanorods / S.K. Patel, S. Kurian, N.S. Gajbhiye // AIP ADVANCES. — 2012. — V. 2. — P. 012107.
6. Мессбауэровские исследования магнитного фазового состава монокристаллического рутила (TiO₂), имплантированного ионами железа / Е. Н. Дулов [и др.] // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т. 35, Вып. 11. — С. 1—9.
7. Данилин Б. С. Магнетронные распылительные системы / Б. С. Данилин, В. К. Сырчин. — М.: Радио и связь, 1982. — 72 с.
8. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками / Ф. Ф. Комаров. — Минск: Университетское, 1987. — 256 с.
9. Applications of PIXE and RBS Methods and the Analysis of Thin Films of High-Tc Superconductors / R. Sandrik [et al.] // Nuclear Instruments Methods in Physics Research B. — 1993. — V. 75. — P. 392—396.
10. Применение метода резерфордского обратного рассеяния к анализу тонкопленочной системы Sn-Nb на кремнии / В. М. Вахтель [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2008. — Т. 74, № 7. — С. 33—36.
11. Room-temperature ferrimagnetic semiconductor 0.6FeTiO₃·0.4Fe₂O₃ solid solution thin films / H. Hojo [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2006. — V. 89. — P. 142503.
12. Epitaxial growth of ferrimagnetic semiconductor 0.4Fe₃O₄·0.6Fe₂TiO₄ solid solution thin films on MgO(100) Substrates / H. Murase [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2010. — V. 200. — P. 062013.

Afonin Nikolay N. — grand PhD (chemistry), senior scientific employee, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна — к.х.н., в.н.с. Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Лобанов Михаил Викторович — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1354856

Макаров Андрей Сергеевич — аспирант кафедры общей физики, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: (908) 1351407, e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-мат. н., д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Logachova Vera A. — PhD (chemistry), leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Lobanov Mikhail V. — post-graduate student of general and inorganic inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (908) 1354856

Makarov Andrey S. — post-graduate student of general physics department, Voronezh State Pedagogical University; tel.: (908) 1351407, e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru