

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ

В. В. Паньков¹, С. В. Козлов², Л. И. Куницкий¹, О. М. Стукалов²

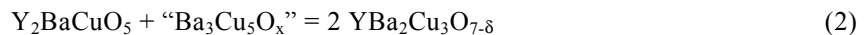
¹ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13-а, 220050 г. Минск, Беларусь.

² Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, ул. П. Бровки 17, 220072 г. Минск, Беларусь.

Введение

В последнее время появились сведения успешного использования простого способа получения качественных пленок, который основывается на их формировании за счет реакционной диффузии между нанесенным слоем предшественника и подложкой [1–3]. Однако для надежного применения этого способа требуется детальное теоретическое обоснование его положений, в частности, исследование механизма синтеза пленок, включающее понимание на микроуровне процессов фазообразования и формирования микроструктуры на границе пленка-подложка. Подходящими методами исследования такого рода объектов являются электронно-зондовый микроанализ (EDMA), атомно-силовая микроскопия (АСМ), масспектроскопия вторичных ионов (ВИМС). Одной из основных отличительных особенностей метода получения пленок за счет реакционной диффузии является возможность избежать нежелательного образования переходных слоев на границе пленка-подложка, резко снижающих эксплуатационные характеристики пленок. Условия образования таких структур достаточно сложны и для их контроля требуются современные методики исследования, в частности различные методы зондовой микроскопии.

В настоящей работе проведено изучение процессов образования пленок никелевого феррита со структурой шпинели на подложке монокристалла – Fe_2O_3 и пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на поликристаллической подложке Y_2BaCuO_5 , которая была получена при спекании таблеток этой фазы, спрессованных при высоком давлении 50 кбар. Указанные пленки образуются при термообработке в соответствии с реакциями



В качестве предшественника здесь использованы NiO и $\text{“Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x\text{”}$, которые наносились в виде тонких пленок до 1 мкм на подложки методом лазерного напыления и трафаретной печати.

Суть метода реакционной диффузии состоит в том, что сверхпроводящая пленка образуется при термообработке за счет реакции взаимодействия тонкого слоя одного из компонентов, нанесенного на подложку лазерным напылением или методом трафаретной печати, с подложкой. Выбор таких компонентов проводился на основе результатов, полученных при изучении составов реакционных слоев, образующихся в контактирующих диффузионных парах. Например, для сверхпроводящей пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в качестве подложки может быть взято соединение Y_2BaCuO_5 , коэффициент термического расширения которого близок к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, а в качестве второго реагента (пленки) – композиция $3 \text{BaCuO}_2 + 2 \text{CuO}$ с общим составом $\text{“Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8\text{”}$. Тогда сверхпроводящая пленка образуется по реакции (2). $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и Y_2BaCuO_5 согласно фазовой диаграмме являются равновесными фазами, между ними нет области гомогенного твердого раствора. Это дает основание предположить, что пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ образуется на подложке Y_2BaCuO_5 практически без переходного слоя. Пленка феррита никеля NiFe_2O_4 получена на монокристаллической подложке Fe_2O_3 за счет реакционной диффузии напыленной на нее с помощью лазера пленки предшественника – закиси никеля NiO .

Обжиг пленок с подложками и диффузионных пар для получения слоев проводился на воздухе и в атмосфере проточного кислорода для системы Y–Ba–Cu–O в температурном диапазоне 1153–1273 К. Распределение концентраций диффундирующих элементов по длине реакционной зоны было получено методом локального рентгеноспектрального анализа (ЕРМА), выполненного на приборе Comesa MS-46, а также с помощью электронного микроскопа JEOL 840 с энергодисперсионным анализатором KEVEX (EDS).

Стандартами для количественного анализа служили Fe_2O_3 , MeFe_2O_4 (Me = Ni, Zn, Mg). Количественный анализ выполнялся по калибровочным кривым или посредством ZAF коррекции. Разрешение метода по объему составляет 1 мкм^3 , чувствительность – 0,1 ат. %.

Методом масспектропии вторичных ионов с использованием бомбардировки поверхности ионами Ag^+ или Cs^+ при напряжении 10 кэВ определялось распределение элементов в диффузионной зоне при диаметре зонда 50 мкм. Разрешение по глубине составляло 20 нм. Анализ выполнен на приборе CAMECA EMI 3F.

АСМ изображения были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа «Фемтоскан-001» (Центр перспективных технологий, МГУ, Москва), работающего в контактном режиме и оснащенного пьезосканером с максимальным полем сканирования 1,6 мкм. Для получения изображений топографии использовались стандартные кремниевые треугольные кантиливеры с жесткостью 0,8 Н/м.

Результаты и обсуждение

Установлено, что пленки, образующиеся на монокристаллической подложке Fe_2O_3 в системе NiO – Fe_2O_3 , являются текстурированными с явно выраженной ориентацией в плоскости [111]. Степень ориентации определялась в работе методом полюсных фигур [4]. Исследования микроструктуры пленок свидетельствуют об их столбчатом росте (рис. 1). Образование фазы со структурой шпинели в матрице $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ интересно еще и с точки зрения перераспределения катионов, а также перехода кислородной подрешетки от гексагональной, плотноупакованной, соответствующей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая имеет ромбическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}C$), к гранецентрированной кубической решетке, соответствующей шпинели. Было установлено, что плоскость [111] образующейся пленки шпинели параллельна плоскости [0001] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Расстояния между ионами кислорода в плотноупакованных слоях гематита и ферритной фаз равны соответственно 0,291 и 0,300 нм, что дает приблизительно 3 % несоответствия между плоскостями в направлении наиболее плотной упаковки. Это значение будет также зависеть и от локальных отклонений от стехиометрии.

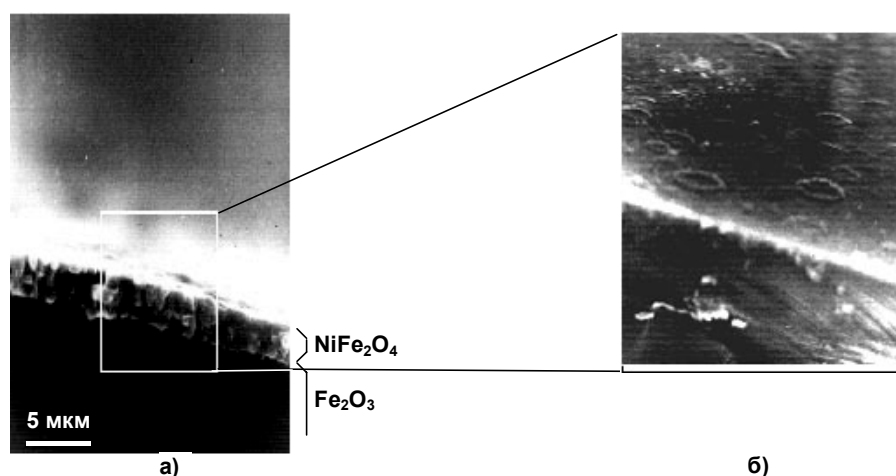


Рис. 1. Перпендикулярный разрез в системе: пленка NiFe_2O_4 на подложке Fe_2O_3 (а). Вид пленки сверху (б)

Исследование начальных этапов кристаллизации пленок NiFe_2O_4 проведено с использованием атомно-силовой микроскопии. При этом предварительная пленка предшественника NiO формировалась на подложке Fe_2O_3 в режиме уменьшения времени лазерного нанесения. Для определенных ус-

ловий в этом случае происходил разрыв сплошности наносимой пленки, и при последовательном снижении времени обработки получались пленки, представляющие собой включения NiO со средним диаметром 120 нм (рис. 2а). Процесс образования шпинельной фазы NiFe₂O₄ из таких включений в ходе термообработки, как свидетельствует рис. 2а, происходит за счет распространяющейся поверхностной диффузии ионов никеля по подложке Fe₂O₃ с образованием отдельных ступеней, состоящих из нескольких монослоев NiFe₂O₄. Толщина таких ступеней составляет порядка 0,7 нм. Последующий рост зерен на такой пленке приводит к образованию видимой упорядоченности их расположения (рис. 2б). Важным особенно для сверхпроводящих материалов является также исследование процессов, влияющих на образование текстурированных пленок. Синтез пленок в условиях реакционной диффузии катионов и анионов, потоки которых перемещаются в определенном направлении, как раз и задает преимущественную ориентацию роста кристаллитов, позволяя регулировать процесс формирования текстуры.

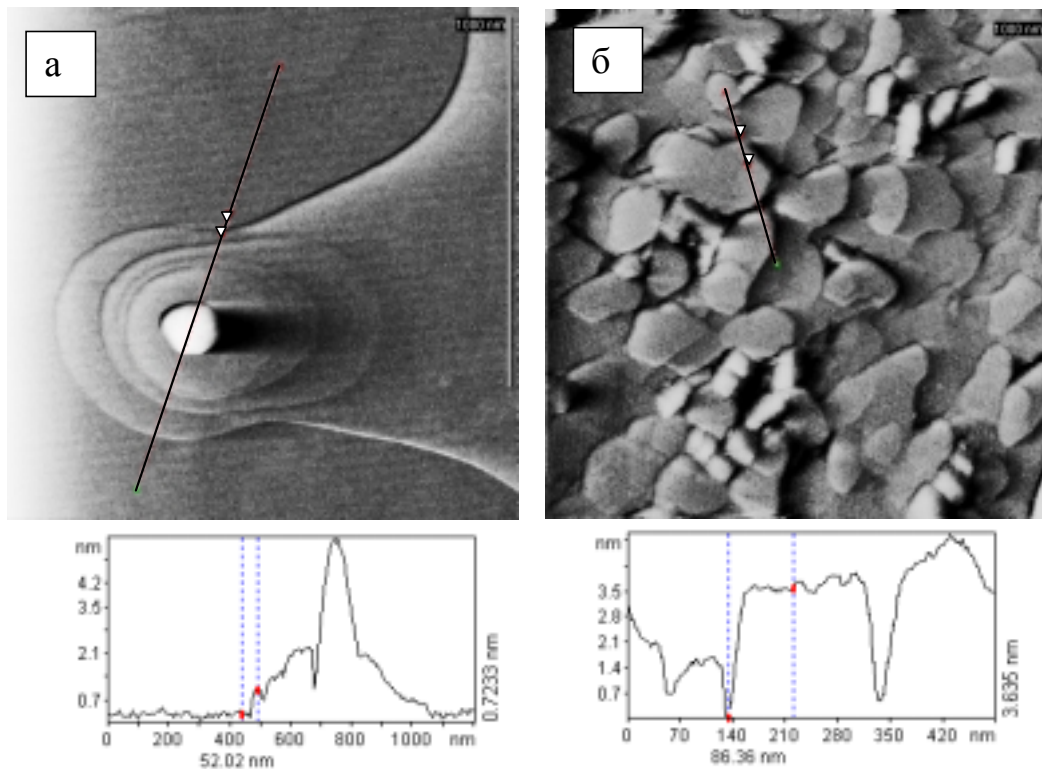


Рис. 2. АСМ изображения морфологии пленок NiFe₂O₄, синтезированных при 1000°C. Лазерное напыление пленки NiO на поверхность монокристалла Fe₂O₃ осуществлялось: а – в течение 5 мин; б – 30 мин. Размер кадров 1,4 мкм. К изображениям применена «боковая подсветка». Ниже приведены сечения, проведенные вдоль черных линий на АСМ-изображениях

Было установлено, что пленка “Ba₃Cu₅O₈“, нанесенная на подложку Y₂BaCuO₅ методом лазерного напыления, имеет аморфную структуру. При синтезе YBa₂Cu₃O_{7.8} по реакции (2) концентрация элементов на границе Y₂BaCuO₅ / YBa₂Cu₃O_{7.8} меняется скачком, т.е. в этом случае отсутствует переходный диффузионный слой переменного состава. Это иллюстрирует послойный анализ пленки, а также участка пленка/подложка, выполненный с помощью масспектрометрии вторичных ионов (ВИМС) (рис. 3). Рассматриваемый процесс получения пленок не является критичным к температуре обжига, он позволяет расширять температурный диапазон синтеза и довести высшую его границу до 1253 К без ухудшения сверхпроводящих свойств. До этих температур образование сверхпроводящей пленки по-прежнему происходит по реакции (2) в присутствии жидкой фазы. Получение сверхпроводящей пленки по такому способу можно проводить и в низкотемпературном диапазоне 1148–1173 К. Синтез при этом будет происходить в отсутствие жидкой фазы. Образование пленок происходит за счет направленной односторонней диффузии ионов Ba²⁺, Cu²⁺ и элек-

тронов с переносом кислорода в газовой фазе. Направленность перемещения диффундирующих частиц обеспечивает формирование текстурированных в направлении (001) пленок, правда, только до толщины 3 мкм (пленки, полученные лазерным напылением). Жидкая фаза появляется в этой системе при 1173 К в результате плавления эвтектики $\text{BaCuO}_2 - \text{CuO}$. Растворение фазы Y_2BaCuO_5 в этом расплаве приведет к возникновению нового эвтектического расплава с точкой плавления 1163 К. В зависимости от состава такая жидкость может находиться в равновесии с BaCuO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и CuO .

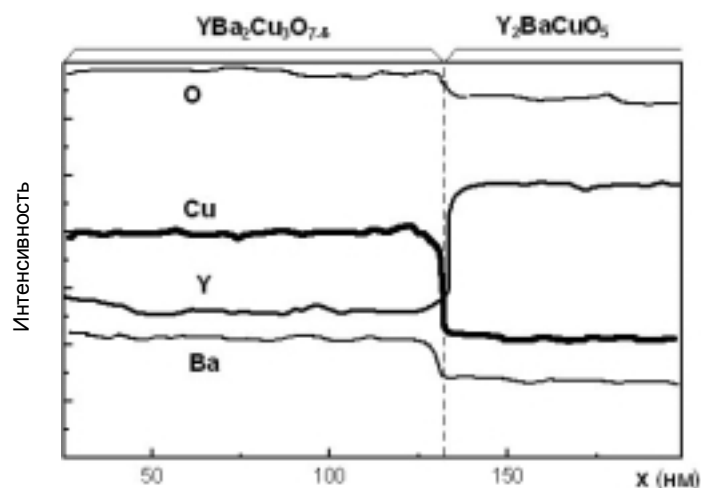


Рис. 3. Концентрационное распределение элементов на границе пленка–подложка в системе $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 - \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$, полученное методом масспектрометрии вторичных ионов

Основной особенностью сверхпроводящих пленок, полученных методом трафаретной печати, является отсутствие заметной текстурированности (рис. 4). Очевидно, что их большая толщина по сравнению с пленками, полученными лазерным напылением, создает условия для образования большого количества зародышей фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Они возникают уже не только на границе с подложкой, но и в глубине пленки предшественника. Это приводит к разориентации кристаллизующихся на зародышах зерен фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

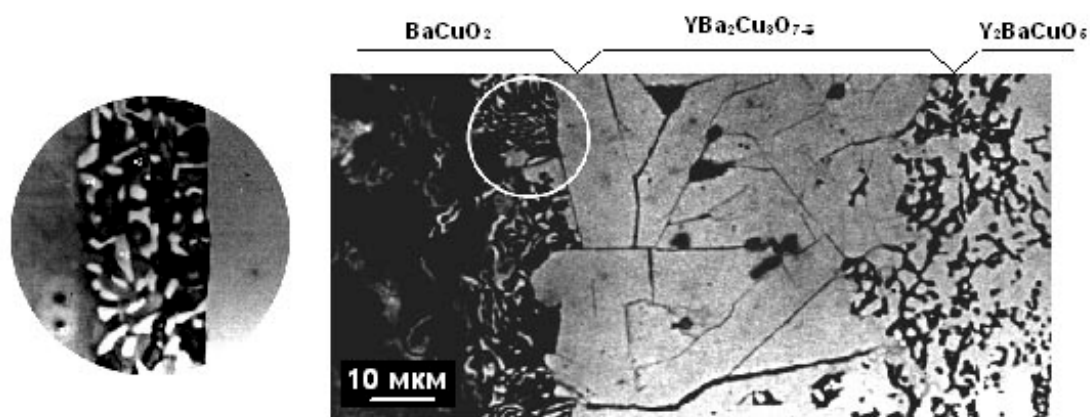


Рис. 4. Реакционная зона диффузионной пары $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 - \text{BaCuO}_2$, обожженной при 1193 К. Отдельно показан участок слоя на границе раздела $\text{BaCuO}_2 / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Выводы

Методами атомно-силовой микроскопии показано, что с помощью реакционной диффузии на плоскости [0001] монокристаллической подложки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за счет ее реакции с NiO формируется ориентированная в направлении (111) пленка феррита никеля. Пленка сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ может быть сформирована на подложке Y_2BaCuO_5 без переходного слоя на границе с подложкой. До толщины равной приблизительно 3 мкм пленки имеют заметно выраженную ориентацию в направлении (001).

Литература

1. Zimml M., Graff A., Siber H., Senz S., Scmidt S., Mattheis R., Hesse D.. Structure and morphology of MgFe_2O_4 epitaxial films formed by solid state reactions on $\text{MgO}(100)$ surfaces. *Solid State Ionics*, 101-103 (1997) 667-672.
2. Башкиров Л.А., Паньков В.В., Фоменко Р.С. Текстурированные пленки феррита никеля, полученные методом реакционной диффузии // Новые магнитные материалы для микроэлектроники: Тез. докл. XIV Всесоюзн. конференции. – Москва, 1994. – С. 15 – 16.
3. Способ изготовления тонких, однородных по составу текстурированных пленок на полукристаллической подложке / В.В. Паньков, В.Н. Шамбалеv, Н.А. Каланда, В.Ф. Гременок. (СССР). МКИ НОИЛ 39/12. Положительное решение по заявке № 4893528 от 21.04.94.
4. Pernet M., Chateigner D., Germi P. X-ray texture analysis in YBaCuO ceramics and films // *J. of Alloys and Compounds*. – 1993. – Vol. 195 – P. 149 – 156.