

Модификация кобальтом тонких пленок рутила при магнетронном распылении и вакуумном отжиге

© Н.Н. Афонин,¹ В.А. Логачева²

¹ Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

(Поступило в Редакцию 13 июля 2017 г.)

Методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии и вторично-ионной спектроскопии исследовано фазообразование и перераспределение компонентов в пленочной системе Co–TiO₂ при магнетронном распылении металла на оксид и в ходе последующего вакуумного отжига. Установлена глубокая диффузия кобальта в оксид титана и образование сложных оксидов состава: CoTi₂O₅ и CoTiO₃. Предложен механизм их формирования на границах зерен по всей толщине пленки TiO₂, предполагающий реакционную диффузию кобальта по межзеренным границам оксида. Разработана количественная модель реакционной взаимодиффузии в двухслойных пленочных поликристаллических системах металл–оксид с ограниченной растворимостью компонентов. Определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и титана в диапазоне температур 923–1073 К.

DOI: 10.21883/JTF.2018.04.45734.2436

Введение

Широкозонные металл-оксидные полупроводники, такие как TiO₂ (рутил, анатаз), в которых небольшая часть катионов замещена магнитными ионами, могут проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре, сохраняя при этом свойства незамещенного полупроводника. В ряде работ показано, что пленки оксида титана, легированные кобальтом, проявляют ферромагнитный отклик при комнатной температуре и выше [1–3]. В литературе приводятся данные по магнетизму рутила, имплантированного кобальтом [4,5], согласно которым в системе имеет место формирование двух магнитных фаз: магнитные наночастицы металлического кобальта как на поверхности, так и в объеме образца, и твердые растворы, в которых парамагнитные Co²⁺-ионы изоморфно замещают ионы Ti⁴⁺ в матрице TiO₂ [6]. При высоком уровне легирования пленок рутила кобальтом образуются стабильные субоксидные фазы CoTi₄O₂, которые, по мнению авторов [7], и являются причиной высокотемпературного ферромагнетизма в пленках состава Ti_{0.95}Co_{0.05}O₂. В ходе термического отжига металлической пленки Co толщиной 3 нм на поверхности TiO₂ (100) было обнаружено, что взаимодействие начинается при температуре выше 673 К [8]. При этом металлические атомы кобальта окисляются до Co⁺², а Ti⁺⁴ восстанавливается до Ti⁺³.

Легированные кобальтом объемные образцы анатаза и рутила, полученные в [9] золь-гель методом, были парамагнитными при комнатной температуре. Только дальнейший отжиг в среде Ar/H₂ приводит к их ферромагнитному поведению. Исследования показали, что при низких уровнях легирования < 4% после отжига

происходит образование CoTiO₃ в качестве новой фазы. Оксид Co₃O₄ был обнаружен в образцах анатаза с уровнями легирования Co ≥ 4%. Наблюдаемые оксиды Co восстанавливаются в среде Ar/H₂ до металлического Co. Таким образом, ферромагнетизм при комнатной температуре является следствием сегрегации металлического Co. Магнитные свойства пленок оксида титана, модифицированных кобальтом, определяются уровнем легирования и характером распределения магнитных фаз по всей толщине пленки.

В [10] предложена модель перераспределения в монокристаллическом рутиле введенной методом ионной имплантации примеси кобальта в процессе последующего отжига. Модель учитывает распыление материала во время ионной имплантации, быструю одномерную диффузию примеси вдоль структурного канала в рутиле и преципитацию внедряемой примеси на разных глубинах.

Приводимые в [10,11] значения коэффициентов диффузии Co в монокристаллическом рутиле значительно различаются. Если процессы фазообразования при ионной имплантации кобальта в монокристаллический рутил в ряде работ [7,8,12] обсуждаются, то представления о механизме диффузии кобальта в поликристаллическом рутиле, сопровождаемом фазообразованием, неразвиты.

Целью настоящей работы является комплексное исследование механизма взаимодействия кобальта с тонкими пленками оксида титана.

Методика эксперимента

Поликристаллические пленки оксида титана в структуре рутила получали путем магнетронного распыления

металлического титана на подложки монокристаллического кремния с последующим его термоокисидированием в потоке кислорода при атмосферном давлении при $T = 973$ К в течение 30 min.

Пленки оксида титана модифицировали магнетронным распылением кобальта в модернизированной установке УВН-1 в плазме аргона при режимах: давление в камере $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па, ток разряда 0.5 А, напряжение разряда 420 В; с последующим отжигом в вакууме в диапазоне температур 873–1073 К в течение 30 min. Материалом катода служила мишень металлического кобальта с содержанием примесей не более 0.01 ат.%. Скорость распыления кобальта составила 1.13 nm/s, толщина пленки задавалась временем распыления и составляла 100 nm.

Дифрактометрическое исследование in-situ фазовых превращений в пленочной системе CoTiO_2/Si в процессе изотермического отжига в температурном интервале от 303 до 1073 К проводили в вакуумной камере дифрактометра ARL X'TRA при давлении $P = 1.33 \cdot 10^{-2}$ Па с использованием $\text{CuK}\alpha - 1$ излучения ($\lambda = 1.540562$ Å) в интервале углов 20 – 80° с шагом 0.06° . Идентификация фазового состава пленочных образцов проведена путем сопоставления набора межплоскостных расстояний и интенсивностей с Международной базой данных JCPDS-ICDD [13]. Распределения компонентов по глубине пленочной системы определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS7f с использованием пучка первичных ионов Cs^+ с энергией 3 keV.

Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO в полуконтактном режиме с использованием кантилевера NSG11S. Магнитная силовая микроскопия (МСМ) образцов была проведена с использованием высоко разрешающего неконтактного зонда марки fpNO3-Co. Радиус закругления зондов составлял ~ 30 nm.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В полученной магнетронным распылением пленке методом РФА были обнаружены следующие фазы: оксид титана в структуре рутила (TiO_2), металлический кобальт кубической структуры, титанат кобальта (CoTi_2O_5) орторомбической структуры с параметрами решетки: $a = 3.728$, $b = 9.788$, $c = 10.067$ Å (рис. 1, кривая 1). CoTiO_3 ромбоэдрической модификации с параметрами решетки: $a = 5.044$, $b = 5.044$, $c = 13.961$ Å формируется при $T = 573$ К. Увеличение температуры последующего отжига приводит к образованию при $T = 673$ К интерметаллида Co_3Ti кубической структуры с параметром решетки $a = 3.614$ Å, а при $T = 773$ К появляется фаза силицида титана Ti_5Si_4 орторомбической модификации: $a = 6.645$,

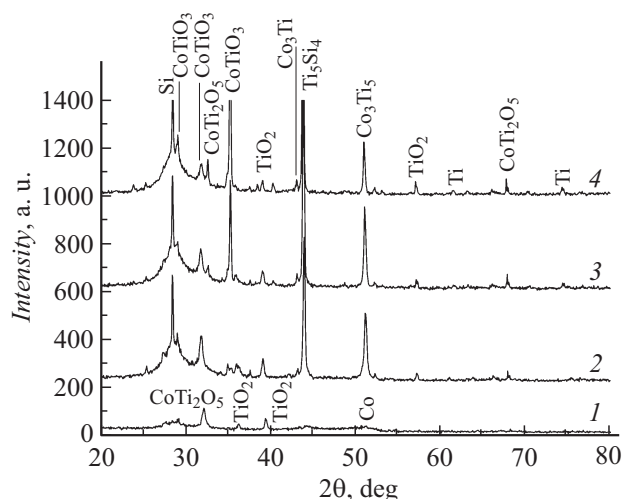


Рис. 1. Дифрактограмма пленочной системы Co-TiO_2 : после магнетронного распыления кобальта (1) и вакуумного отжига при $T = 773$ (2), 873 (3), 1073 К (4).

$b = 12.690$, $c = 12.69$ Å (рис. 1, кривая 2). После отжига при 873–1073 К на дифрактограмме растет интенсивность рефлекса, принадлежащего CoTiO_3 ромбоэдрической модификации (рис. 1, кривые 3, 4). Образование CoTiO_3 наблюдали и в [14] после отжига при 923 К пленки Co-TiO_2 , полученной золь-гель способом на подложках монокристаллического кремния и кварца. Экспериментальные результаты [15] показывают, что легирование кобальтом происходит в результате введения ионов Co^{2+} в решетку TiO_2 (Ti^{4+}) и ингибирует рост размеров кристаллитов рутила. Более того, при высокой температуре обнаружено сосуществование фазы CoTiO_3 с высококристаллическим рутилом. В наших экспериментах по модификации тонкопленочного рутила кобальтом при $T = 1073$ К в пленке остается фаза рутила и металлического титана наряду с фазами сложных оксидов титана и кобальта: CoTiO_3 и CoTi_2O_5 .

АСМ-изображения пленки $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$ после вакуумного отжига представлены на рис. 2, а. Формируемая пленка имеет гладкую поверхность со средним значением шероховатости 22.6 nm (рис. 2, б) с характерным размером зерна 40–75 nm, высотой (Z) от 1.1 до 4 nm (рис. 2, в). Пленки имеют однородный рельеф поверхности с максимальной плотностью распределения размера зерен в диапазоне от 40 до 60 nm (рис. 2, д).

Фазовый контраст и МСМ-изображение (рис. 3) свидетельствуют о том, что пленки представляют собой однородную систему с включением отдельных магнитных фаз.

На рис. 4, 5 представлены полученные методом ВИМС распределения кобальта и титана по глубине пленочной системы $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$ после магнетронного распыления и последующего вакуумного отжига. Как видно из рис. 4, полученная магнетронным распылением пленка состоит из двух слоев: внешнего металлического

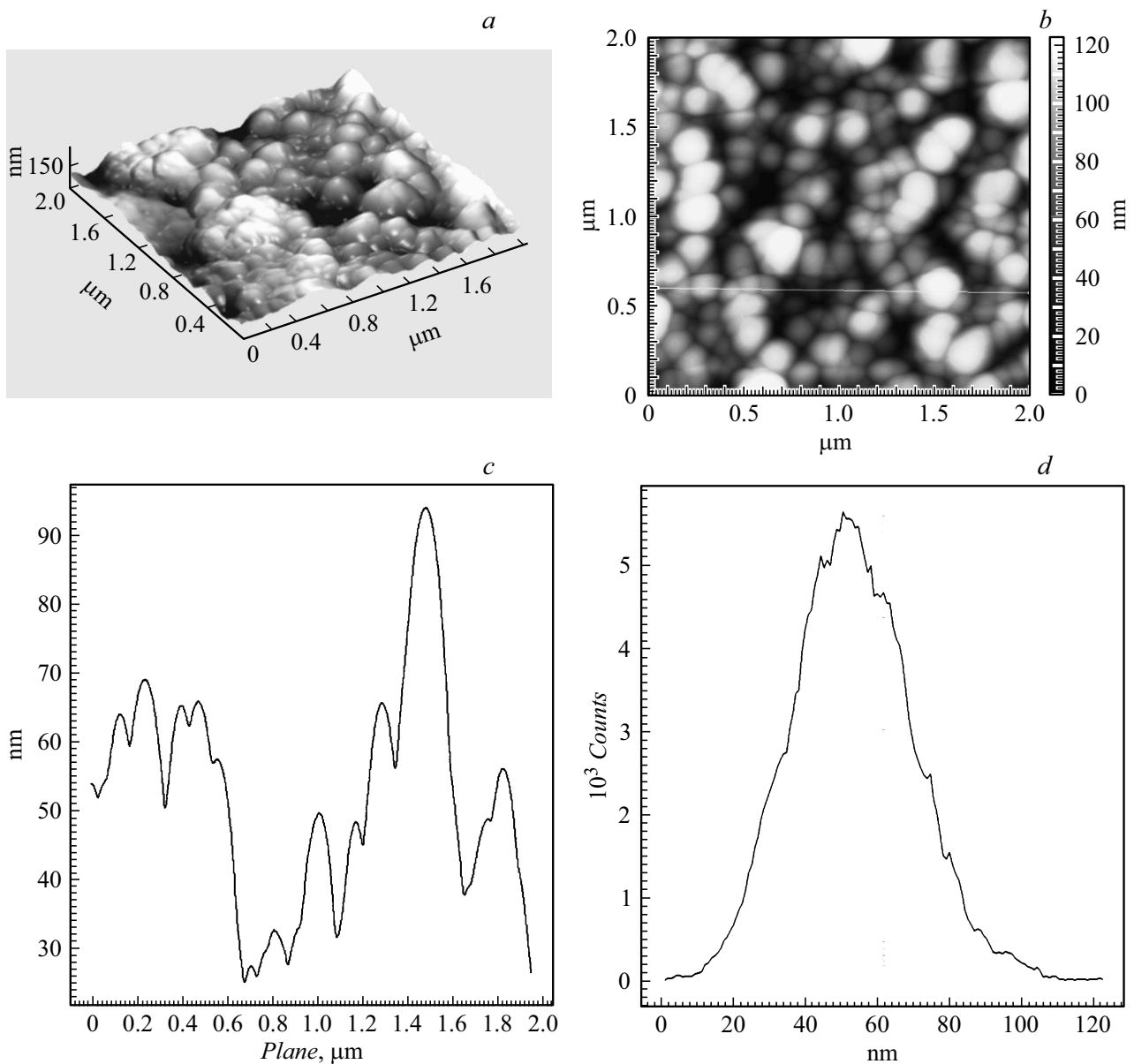


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ пленочной системы $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$ после отжига в вакууме при $T = 1073 \text{ K}$: *a* — 3D-изображение поверхности, *b* — сечение рельефа поверхности, *c* — сечение рельефа поверхности структуры, *d* — гистограмма плотности распределения значений высоты (Z) для всего изображения.

слоя кобальта толщиной $\sim 100 \text{ nm}$ и оксида титана толщиной $\sim 250 \text{ nm}$. Характер концентрационных распределений свидетельствует о том, что перемешивание компонентов происходит уже в процессе магнетронного распыления, причем размер переменной по концентрации области ($\sim 30 \text{ nm}$) соизмерим с толщиной нанесенной пленки кобальта (рис. 4, точки 1,2). В ходе последующего вакуумного отжига при $T = 923 \text{ K}$ наблюдается глубокое проникновение кобальта в рутил и появление титана в пленке кобальта (рис. 4, точки 3,4). Характер распределения титана свидетельствует о его встречном потоке в металлическую пленку кобальта, где при температуре $T = 873 \text{ K}$ он взаимодействует с Co с

образованием интерметаллида Co_3Ti , о чем свидетельствуют данные РФА (рис. 1).

В ходе последующего вакуумного отжига до температуры $T = 1073 \text{ K}$ наблюдается дальнейшее глубокое проникновение кобальта в рутил и появление титана в пленке кобальта с увеличением его концентрации на внешней границе (рис. 5, *a*). При температуре отжига $T = 1073 \text{ K}$ количество (доза) кобальта в пленке оксида титана увеличивается в ~ 5 раз до концентрации $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 5, *b*) по сравнению с исходной пленочной системой после магнетронного распыления.

Наблюдаемые результаты экспериментальных исследований можно объяснить в предположении реакцион-

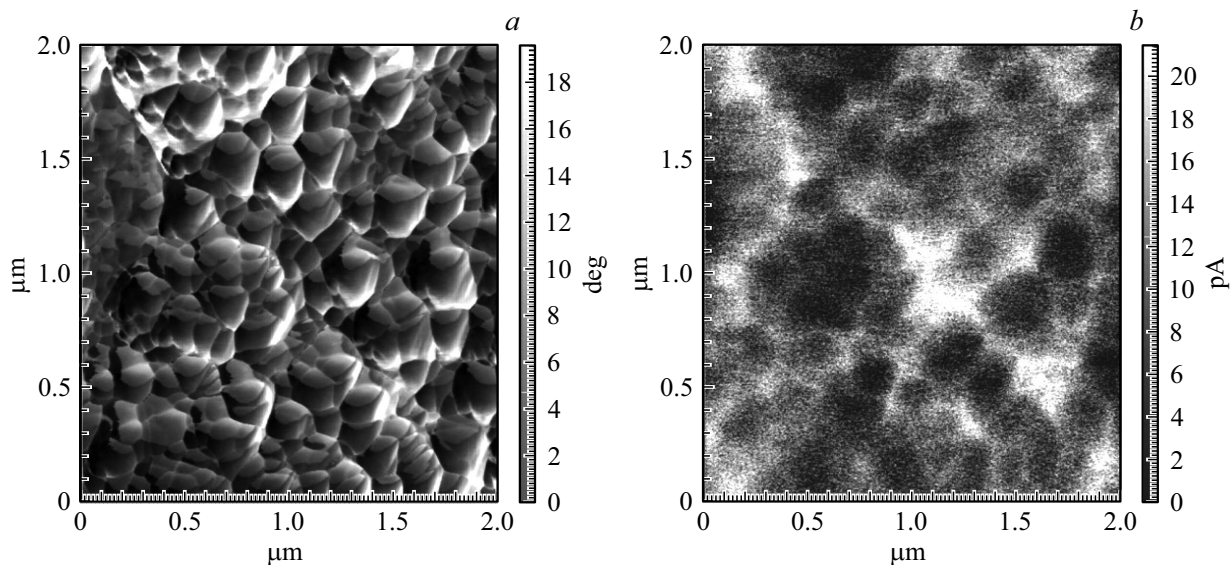


Рис. 3. Фазовый контраст (а) и МСМ-изображение (б) поверхности пленочной системы Co–TiO₂/Si после вакуумного отжига при $T = 1073$ К.

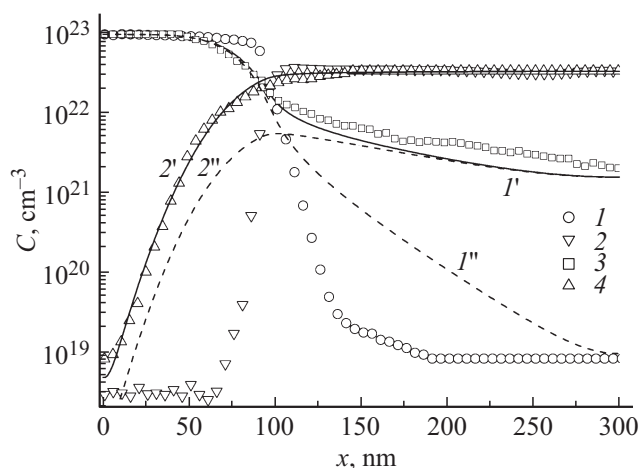


Рис. 4. Экспериментальные (метод ВИМС) (точки 1–4) и расчетные (кривые 1', 2', 1'', 2'') распределения по глубине пленочной системы Co–TiO₂ полной (1', 2') и свободной части (1'', 2'') концентрации C металлов. 1, 2 — после магнетронного распыления, 3, 4 — после вакуумного отжига при $T = 923$ К (1, 3 — Co, 2, 4 — Ti).

ной диффузии кобальта в оксид титана с образованием фаз сложных оксидов по глубине пленки TiO₂.

Модель и результаты численного анализа

Растворимость Co в TiO₂ зависит от способа модифицирования оксида титана, структуры самого оксида и варьирует от 2 до 10%. В работе [16] установлено 10%-ное содержание Co в пленках TiO₂, осажденных на подложки SrTiO₃. В пленках TiO₂ на подложках

LaAlO₃ получали твердый раствор Co_xTi_{1-x}O₂ с содержанием Co $\sim 8\%$ [17]. Пленки TiO₂, осажденные магнетронным распылением на стеклянные подложки, сохраняли структуру анатаза при содержании Co до 2,51%, причем отжиг до температуры 773 К показал глубокую диффузию кобальта в пленке оксида титана [18]. Был определен интервал концентраций, при которых происходит встраивание кобальта в решетку оксида титана, и предел концентраций, при котором металлический кобальт выделяется в виде нанокластеров [19]. Превышение значения критической величины концентрации кобальта ($\sim 10^{20}$ см⁻³) ведет к зарождению и росту наноразмерных частиц металла.

В пленке TiO₂, имеющей поликристаллическую структуру, можно ожидать более высокой растворимости вследствие накопления кобальта в межзеренном пространстве и его способности замещать титан в катионных позициях оксида. Будем полагать, что проникновение кобальта внутрь кристаллитов оксида отсутствует.

Диффундируя по границам зерен, кобальт испытывает сегрегационный захват на них. Центрами захвата выступают координационно-ненасыщенные атомы титана, выходящие на поверхность зерен. Атомы Co, мигрирующие в пленке TiO₂, иммобилизуются на границах зерен TiO₂ как на ловушках, теряя свою подвижность. Эта стадия процесса, вероятно, носит характер физической сорбции, без химического взаимодействия.

На следующей стадии процесса происходит замещение кобальтом титана в оксиде с высвобождением свободного, способного к миграции титана. Атомы кобальта способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей полупроводника, в нашем случае TiO₂, и замене их на связи Co–O с восстановлением

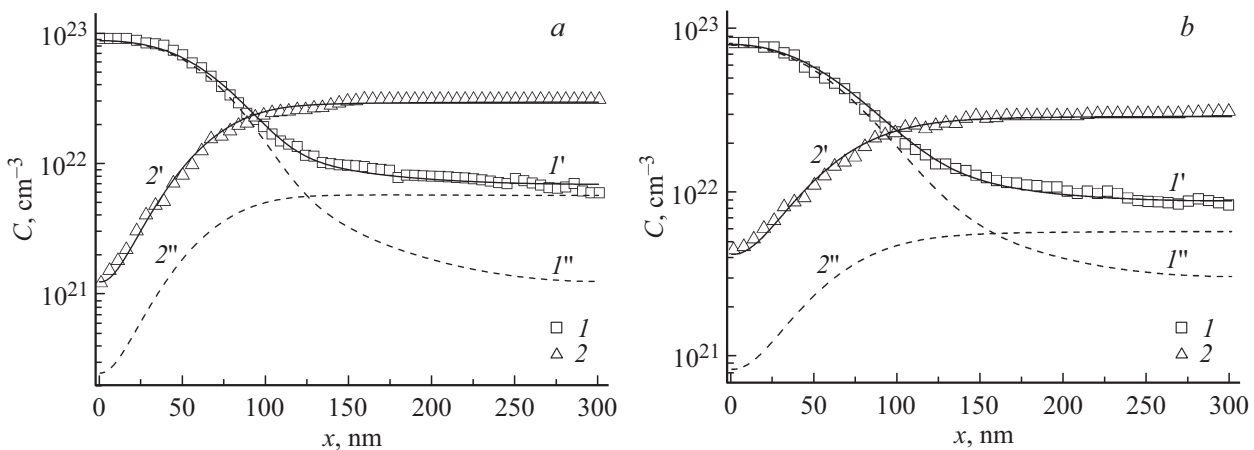


Рис. 5. Экспериментальные (метод ВИМС) (точки 1, 2) и расчетные (кривые 1', 2', 1'', 2'') распределения по глубине пленочной системы Co–TiO₂ полной (1', 2') и свободной части (1'', 2'') концентрации *C*-металлов. 1 — Co, 2 — Ti; кривые: 1', 1'' — Co, 2', 2'' — Ti после вакуумного отжига при *T* = 1023 (а) и 1073 К (б).

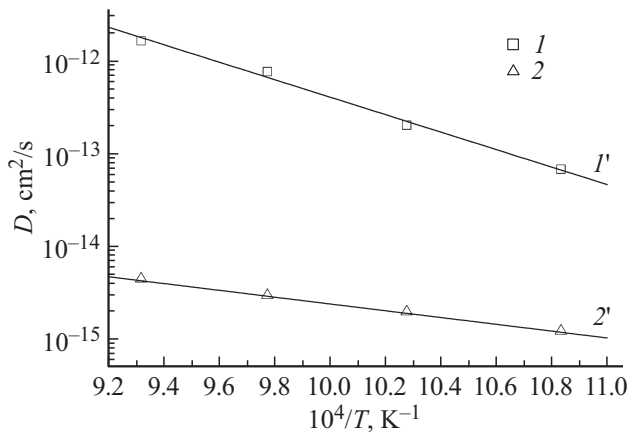
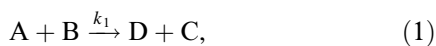


Рис. 6. Температурная зависимость индивидуальных коэффициентов диффузии металлов в пленочной системе Co–TiO₂. Точки — результаты численного анализа для кобальта (1) и титана (2); кривые 1', 2' — аппроксимации уравнением Аррениуса для кобальта (12) и титана (13).

титана в элементарной форме:



где А — свободный кобальт, В — титан, содержащийся на межзеренных границах его оксида, С — свободный титан, D — кобальт в составе сложного оксида, заменивший титан в TiO₂ на границе зерен, *k*₁ — константа скорости реакции.

Захват кобальта на межзеренных границах TiO₂ будет происходить до тех пор, пока не будет переведен в свободную форму весь имеющийся на них титан. Кобальт не проникает в глубь зерен оксида вследствие низкой растворимости. Поэтому даже при высоких температурах на развитой стадии процесса Co не может заместить весь находящийся в пленке оксида связанный с кислородом Ti. Замещенные кобальтом атомы титана частично

диффундируют в пленку металлического кобальта, а оставшиеся в пленке TiO₂ вместе со вступившим в химическую связь с кислородом кобальтом дают основу для образования на поверхности зерен оксида титана обнаруженных РФА в условиях эксперимента сложных оксидов кобальта и титана: CoTi₂O₅ и CoTiO₃.

В результате исходная пленка TiO₂ становится гетерофазной. Образовавшиеся сложные оксиды распределены внутри довольно протяженной реакционной зоны, соизмеримой с исходной пленкой TiO₂. Это свидетельствует о том, что процесс фазообразования контролируется не твердофазной реакцией, а диффузией подвижных компонентов — свободного кобальта и титана. Образование оксидов происходит в этом случае не путем послойного роста на границе раздела фаз, а по всей толщине пленки по границам зерен TiO₂.

Подвижными компонентами в реакции (1) являются атомы свободного Co и Ti, образовавшегося в результате замещения его кобальтом на поверхности зерен оксида титана. Если начало системы отсчета положить на внешней границе пленки кобальта, то при соотношении индивидуальных коэффициентов диффузии металлов (*D*_A ≫ *D*_C) на развитой стадии процесса имеем перемещение межфазной границы Co–TiO₂ к поверхности пленочной системы вследствие эффекта Киркендалла [20]. При этом структурные фрагменты оксида титана, находящиеся внутри зерен и не вступающие в химическое взаимодействие с кобальтом, будут эффективно перемещаться к внешней границе системы, играя роль инертных меток в опыте Смигельскаса и Киркендалла [20].

Согласно теории Даркена [21], в бинарной системе с неограниченной растворимостью взаимная диффузия описывается краевой задачей для двух уравнений, содержащих один эффективный коэффициент взаимодиффузии, являющийся линейной комбинацией индивидуальных коэффициентов диффузии компонентов. Одно из

основных положений теории [21] связано с отсутствием учета возможных химических превращений в процессе взаимодиффузии и предположением о неизменности мольного объема системы, связанном с изменением его состава. В нашем случае оно обосновано тем, что образование твердых растворов замещения на основе оксида титана происходит на границах зерен при наличии достаточного свободного объема, а также тем, что в твердофазной реакции участвуют только зерно-границные атомы титана, составляющие незначительную долю от всего связанного с кислородом титана в TiO_2 . Поэтому полагаем, что в системе Co-TiO_2 диффузионное перемешивание Co , Ti (в составе TiO_2) и восстановленного Ti также может быть описано с помощью эффективного коэффициента взаимодиффузии.

Уравнения задачи, описывающей взаимодиффузию в пленочной системе Co-TiO_2 , учитывают реакцию на границах зерен с помощью введения кинетических (реакционных) членов и имеют вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k_1(C_B C_A), \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) - k_1(C_B C_A), \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) + k_1(C_B C_A), \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) + k_1(C_B C_A), \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_F}{\partial x} \right), \quad (6)$$

где t — время, x — глубина, отсчитываемая от внешней поверхности пленки металла, C_A , C_B , C_C , C_D , C_F — концентрации компонентов: C_A — свободного кобальта, C_B — титана на межзеренных границах оксида TiO_2 , участвующего в реакции замещения, C_C — свободного титана, C_D — связанного кобальта в составе сложного оксида и C_F — титана, входящего в состав стехиометрического оксида внутри зерен, не участвующего в реакции.

Эффективный коэффициент взаимодиффузии D^* в нашем случае имеет вид

$$D^* = \frac{D_A(C_B + C_C) + D_C(C_A + C_D)}{C_t}, \quad (7)$$

где D_A и D_C — индивидуальные коэффициенты диффузии свободных подвижных компонентов — кобальта и титана соответственно, $C_t = C_A + C_B + C_C + C_D$ — общая концентрация активных компонентов системы.

На границах пленочной системы Co-TiO_2 полагалось условие отражения:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{\partial C_C}{\partial x} = \frac{\partial C_D}{\partial x} = \frac{\partial C_F}{\partial x} = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и } x = L. \quad (8)$$

Концентрационные распределения компонентов (рис. 4, точки 3, 4, рис. 5, точки 1, 2) в ходе последующего отжига в условиях эксперимента существенно отличаются от полученных в ходе магнетронного распыления (рис. 4, точки 1–2). Поэтому начальными условиями для уравнений (2)–(6) при моделировании перераспределения компонентов в процессе последующего вакуумного отжига являлись

$$C_A(x, 0) = N_{\text{SA}}, \quad C_B(x, 0) = C_F(x, 0) = 0 \text{ при } 0 \leq x \leq h, \quad (9)$$

$$C_A(x, 0) = 0, \quad C_B(x, 0) = r N_{\text{SF}}, \quad C_F(x, 0) = (1 - r) N_{\text{SF}} \text{ при } h < x \leq L, \quad (10)$$

$$C_D(x, 0) = C_C(x, 0) = 0 \text{ при всех } 0 \leq x \leq L, \quad (11)$$

где h — толщина пленки кобальта, L — толщина пленки TiO_2 , N_{SA} — собственная концентрация атомов металла ($N_{\text{SA}} = 9.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ для Co), N_{SF} — собственная концентрация атомов титана в его диоксиде ($N_{\text{SF}} = 3.2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), r — доля реакционно способных атомов титана в его диоксиде.

Система уравнений (2)–(6) с концентрационно-зависимым эффективным коэффициентом взаимодиффузии (7) решалась численно методом факторизации с использованием консервативных неявных разностных схем [22].

Параметрами модели являлись: индивидуальные коэффициенты диффузии металлов, константа скорости k_1 реакции замещения титана кобальтом на границах зерен (1) и доля r реакционно-способных атомов титана в пленке TiO_2 . Результаты численного моделирования представлены кривыми на рис. 4 и 5.

Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений компонентов в рамках модели определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и титана. Температурная зависимость индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и титана приведена на рис. 6 (точки 1 и 2 для кобальта и титана соответственно). В диапазоне температур 923–1073 К они изменяются в пределах $D_{\text{Co}} = 6.4 \cdot 10^{-14} - 1.7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{Ti}} = 1.2 \cdot 10^{-15} - 4.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. При этих значениях параметров достигнуто хорошее соответствие экспериментальных распределений (точки 1–4) расчетным для полных концентраций кобальта ($C_A + C_D$) (кривые 1') и титана ($C_B + C_C + C_F$) (кривые 2') (рис. 4, 5) при неизменных $k_1 = 1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{s}$ и $r = 0.2$. Аппроксимация температурных зависимостей на рис. 6 уравнением Аррениуса дает в пленочной системе Co-TiO_2 для индивидуального коэффициента диффузии кобальта

$$D_{\text{Co}} = 9.0 \cdot 10^{-4} \exp(-1.86 \text{ eV}/(kT)) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (12)$$

и титана

$$D_{\text{Ti}} = 1.2 \cdot 10^{-11} \exp(-0.73 \text{ eV}/(kT)) \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (13)$$

Модель объясняет появление свободного титана на межфазной границе со стороны кобальта (рис. 4, 5, кривые 2'') как результат его замещения и диффузии в пленку кобальта. Перегиб на концентрационных распределениях полного кобальта (кривые 1') на МФГ со стороны TiO₂ обусловлен концентрационной зависимостью коэффициента взаимодиффузии (7) и захватом свободного кобальта (кривые 1'') на межзеренных границах. Пологий участок распределения кобальта в оксиде титана отражает постоянство концентрации ловушечных центров по глубине пленки.

Глубокое проникновение Со в пленку TiO₂ оказывается возможным из-за малой скорости реакции замещения кобальтом титана на поверхности зерен рутила. Действительно, оценка радиуса взаимодействия R из соотношения $k_1 = 4\pi RD_A$ дает значение $R \approx 4 \cdot 10^{-13}$ см, что значительно меньше типичных значений $(0.1-1) \cdot 10^{-8}$ см для лимитируемых диффузией твердотельных реакций. Малая скорость реакции (1) обусловлена, по-видимому, высокой прочностью связи Ti–O.

Заключение

Комплексным исследованием взаимодиффузии и фазообразования в пленочной системе Со–TiO₂ при магнетронном распылении металла на оксид установлено существенное перемешивание компонентов, сопровождающееся образованием сложного оксида кобальта и титана СоTi₂O₅. В процессе последующего изотермического вакуумного отжига в интервале температур 573–1073 К формируется гетерофазная пленка, содержащая сложные оксиды на основе титана и кобальта: СоTi₂O₅ и СоTiO₃. При всех температурах отжига сохраняется оксид титана в структуре рутила и металлический титан.

Предложен механизм формирования сложных оксидов, предполагающий реакционную диффузию переходного металла Со по межзеренным границам оксида титана (в структуре рутила), обратный поток высвобождающегося свободного титана и образование сложных оксидов по всей толщине пленки TiO₂ на границах зерен. Разработана количественная модель, развивающая теорию [21] на случай реакционной взаимодиффузии в двухслойных пленочных поликристаллических системах металл–оксид с ограниченной растворимостью компонентов. Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений компонентов в рамках разработанной модели реакционной взаимодиффузии определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и титана в системе Со–TiO₂ в диапазоне температур 923–1073 К. Модель позволяет хорошо описать основные закономерности процесса: появление титана в пленке кобальта и глубокое проникновение Со в пленку оксида титана, а также объяснить образование сложных оксидов не путем послойного роста на границе раздела металл–оксид, а по всей толщине пленки TiO₂.

Список литературы

- [1] Park W.K., Ortega-Hertogs R.J., Moodera J.S. et al. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. N 10. P. 8093. doi: 10.1063/1.1452650
- [2] Chambers S.A., Droubay T., Wang C.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. N 8. P. 1257–1258. doi: 10.1063/1.1556173
- [3] Punnoose A., Seehra M.S., Park W.K. et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N 10. P. 7867–7869. doi: 10.1063/1.1556121
- [4] Kim D.H., Yang J.S., Lee K.W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. N 13. P. 2421. doi: 10.1063/1.1509477
- [5] Pan J.S., Chai J.W., Wang S.J. et al. // International J. Mod. Phys. B. 2008. Vol. 22. N 1–2. P. 63–69.
- [6] Akdogan N., Nefedov A., Zabel H. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. N 11. Article number 115005. doi: 10.1088/0022-3727/42/11/115005
- [7] Hu W., Hayashi K., Fukumura T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 106. N 22. Article number 222403. <http://doi.org/10.1063/1.4921847>
- [8] Chai J.W., Pan J.S., Wang S.J. et al. // Surf. Sci. 2005. Vol. 589. N 1–3. P. 32–41.
- [9] Fleischhammer M., Panthöfer M., Tremel W. // J. Sol. Stat. Chem. 2009. Vol. 182. N 4. P. 942–947. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.011>
- [10] Ачкеев А.А., Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 3. С. 508–517.
- [11] Sasaki J., Peterson N.L., Hoshino K. // J. Phys. and Chem. of Sol. 1985. Vol. 46. N 11. P. 1267–1283. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90129-5)
- [12] Joshi Shalik Ram, Padmanabhan B., Chanda Anupama et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 387. P. 938–943. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.038>
- [13] JCPDS — International Centre for Diffraction Data, 2012.
- [14] Pärna R., Joosta U., Nõmmiste E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. N 15. P. 6897–6907.
- [15] Samet L., Ben Nasseur J., Chtourou R. et al. // Materials Characterization. 2013. Vol. 85. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.08.007>
- [16] Chambers S.A., Thevuthasan S., Farrow R.F.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 3467–3469. <http://doi.org/10.1063/1.1420434>
- [17] Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. // Science. 2001. Vol. 291. P. 854–856. doi: 10.1126/science.1056186
- [18] Fa-Min Liua, Peng Dinga, Xin-An Yangb, Jian-Qi Lib // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. Vol. 267. N 18. P. 3104–3108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.030>
- [19] Yildirma O., Cornelius S., Smekhova A. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2016. Vol. 389–390. P. 13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.11.009>
- [20] Smigelskas A.D., Kirkendall E.O. // Trans. AIME. 1947. Vol. 171. P. 130–142.
- [21] Darken L.S. // Trans. AIME. 1948. Vol. 175. P. 184–190.
- [22] Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.