

УДК 681.327.6

В.В. Паньков, д-р хим. наук; Л.И. Куницкий, инженер; С.В. Смоленчук, аспирант

РЕАКЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

The thin films MeFe_2O_4 and NiFe_2O_4 have been obtained in the $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ (substrate), $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ (substrate) and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (substrate) systems by reactive diffusion. It was established that the heterostructure type determines the laws of thin films growth.

Термин “реакционная диффузия” включает в себя два аспекта. Это – взаимная диффузия, или диффузия в различных фазах, присутствующих в реакционной зоне, и химические реакции, осуществляющиеся на межфазовых границах.

Синтез пленок с участием процесса взаимной диффузии – довольно распространенный способ получения материалов. Здесь можно привести такие примеры, как создание различных покрытий и поверхностная обработка, диффузионная сварка, получение многослойных гетероструктур и композитов. Однако, несмотря на широкое практическое применение, процессы образования пленок за счет взаимной диффузии компонентов остаются недостаточно изученными вследствие трудностей, связанных с их моделированием и интерпретацией. Так, например, в ходе реакционной диффузии существует как минимум три события, которые определяют рост одной новой фазы. Это диффузия одного или нескольких видов частиц, а также реакции на межфазовых границах образующегося продукта. В то время как процессы диффузии хорошо описываются на основе существующих феноменологических закономерностей, во втором случае ситуация оказывается более сложной. Для нахождения значений скоростей реакции на межфазных границах в случае образования пленок необходимо преодолеть ряд существенных экспериментальных затруднений. Следует отметить также, что в качестве скорости определяющих в данном случае могут выступать и процессы, зависящие от границ зерен, дислокаций, пор, микротрещин и т.д. Если раньше единственным методом, позволяющим определять химический состав на микронном уровне, был электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ (EPMA), появившийся на вооружении исследователей с конца 50-х годов, то к настоящему времени для изучения тонких пленок широко и успешно используются такие экспериментальные методы, как масспектрометрия вторичных ионов (SIMS), просвечивающая микроскопия высокого разрешения (HRTEM), атомно-силовая микроскопия (AFM). Эти методы приближают исследователей к рассмотрению явлений, происходящих на межфазовых границах, на атомном уровне.

При образовании пленки – новой фазы в гетероструктуре пленка–подложка возникают следующие вопросы, ответ на которые необходимо иметь для развития технологии их синтеза с использованием реакционной диффузии:

- является ли рост пленки диффузионноконтролируемым процессом или он определяется скоростью протекания реакций на межфазовых границах ?
- какой процесс контролирует образование новой фазы – процесс зародышеобразования или процесс роста кристаллов ?

– все ли фазы, присутствующие на равновесной фазовой диаграмме, появляются в тонкопленочной гетероструктуре ?

Надо отметить, прежде всего, что фазы появляются не одновременно. Скорее всего, есть две причины, ограничивающие число фаз.

Первая – это барьер, который надо преодолеть при зародышеобразовании. В большинстве рассматриваемых случаев оказывается, что для первой фазы (Me, Fe) O, кристаллизующейся в диффузионной паре MeO – Fe₂O₃, энергетический барьер для процесса зародышеобразования не является высоким и флуктуации свободной энергии системы, которые и являются движущей силой процесса фазообразования, гораздо выше этого барьера. Вместе с тем, как отмечается в работе [1], флуктуации свободной энергии становятся все меньшими, когда в системе начинает кристаллизоваться вторая фаза (MeFe₂O₄), и в этом случае процесс зародышеобразования может сыграть существенную роль и быть скоростью определяющим.

Вторая причина – это кинетический барьер. Действительно, кинетические особенности образования пленки зависят не только от диффузионной подвижности отдельных частиц, но и от реакций на межфазных границах. Эти реакции включают в себя создание и разрушение кристаллических решеток, возникновение и аннигиляцию точечных дефектов. Ибо потоки точечных дефектов различны в различных фазах. Однако это не меняет существенно математическое описание процесса в целом и уравнение, характеризующие рост новой фазы, помимо члена, связанного с диффузией, включает в себя и член, относящийся к реакциям. Следует отметить, что противоположное влияние этих двух членов в уравнении должно суммироваться.

Для чисто диффузионного процесса скорость роста толщины слоя соединения подчиняется следующему уравнению [2]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \Omega D \frac{c' - c''}{\varepsilon},$$

где Ω – коэффициент пропорциональности; $(c' - c'')$ – изменение концентрации от одной стороны слоя до другой; ε – толщина слоя; D – коэффициент диффузии.

Если учесть, что на межфазовых границах слоя протекают химические реакции, то уравнение примет вид

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \Omega \frac{c' - c''}{\frac{1}{k} - \frac{\varepsilon}{D}},$$

где k – константа скорости реакции.

Это соотношение точно описывает следующие важные результаты. В частности, оно позволяет устранить трудности в случае использования ряда уравнений при очень маленьких толщинах образовавшейся фазы. В этом случае скорость роста фазы уже не будет неопределенной величиной, она становится пропорциональной реакционной константе k . Тогда можно ожидать линейного закона увеличения толщины слоя новой фазы в зависимости от времени, а параболическая зависимость проявляется уже для больших значений времени роста.

Рассмотренные общие закономерности будут проиллюстрированы в данной работе на примере тонких пленок (50–300 нм) ферритов магния, никеля, полученных методом реакционной диффузии на монокристаллических подложках α -Fe₂O₃, MgO.

Для нанесения пленок предшественников MgO, Fe₂O₃, NiO на подложки Fe₂O₃ и MgO использовался импульсный лазер ГОС-1001 с длиной волны 1.06 мк. Напыление проводилось в вакууме, анализ напыленной пленки показал, что она представляет собой фазу α -Fe₂O₃. Формирование тонких пленок ферритов происходило при термообработке в момент взаимодействия пленки предшественника с подложкой в системах MgO–Fe₂O₃ (подложка), NiO–Fe₂O₃ (подложка). Микроструктура и фазовый состав пленок исследовался методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа в условиях θ -2 θ (Philips X Pert MRD-дифрактометр).

Толщина наносимой пленки предшественника (NiO, MgO, Fe₂O₃) составляла 150–200 нм. Определение толщины пленок проводилось по методике, включающей нанесение на свободную поверхность пленки полимеризующейся массы с последующим разломом гетероструктуры пленка – подложка по торцевой плоскости в соответствии с надрезом, сделанным со стороны подложки. Затем на полученном АФМ-изображении излома измерялась толщина пленки.

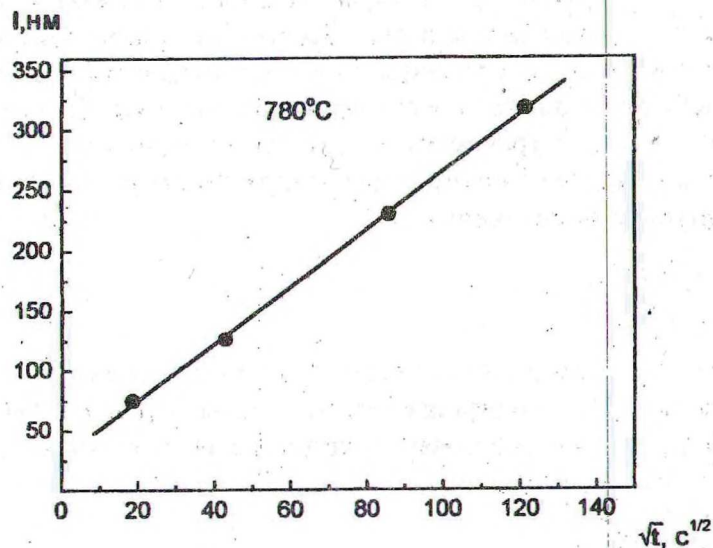


Рис. 1. Параболитическая зависимость от времени (\sqrt{t}) толщины пленки MgFe₂O₄, полученной в диффузионной паре Fe₂O₃–MgO (подложка)

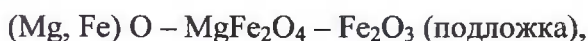
По имеющимся обширным литературным данным [3], в системе Fe₂O₃–MgO (подложка) рост пленки MgFe₂O₄ подчиняется параболитическому закону (рис. 1). Причем вместе с фазой MgFe₂O₄ в реакционной зоне обязательно присутствует фаза (Mg, Fe) O.

На это указывает параметр решетки участков монокристалла MgO, непосредственно прилегающих к пленке. Оказалось, что его значения ($a=4.23$ Å) лежат между значениями параметров, относящихся к чистым фазам MgO ($a = 4.213$ Å) и FeO ($a=4.309$ Å). О существовании твердого раствора (Mg, Fe) O при взаимодействии MgO и Fe₂O₃ свидетельствуют и данные экспериментов с диффузионными парами [4]. Таким

образом, рассматриваемая гетероструктура состоит из следующей последовательности слоев:



Иная картина наблюдается, если тонкая пленка оксида магния наносится на монокристаллическую подложку оксида железа, то есть образование феррита магния происходит в реакционной паре $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (подложка). В этом случае последовательность соединений, образовавшихся после термообработки, ввиду, очевидно, малой толщины пленки прекурсора будет следующей:



хотя реально по данным рентгенофазового анализа фаза $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ нами не была обнаружена. В силу того, что толщина напыляемой пленки MgO , в отличие от первого случая, когда в реакции участвует объемная подложка MgO , незначительна, меняется механизм реакции.

Процесс образования пленки MgFe_2O_4 в конфигурации $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (подложка) контролируется уже не диффузией ионов через слой продукта. Такой же тип зависимости установлен и для системы $\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (подложка), в которой образовывалась пленка феррита никеля (рис. 2). Данные AFM-анализа показывают, что образование MgFe_2O_4 происходит за счет поверхностной диффузии, что приводит к поступлению ионов Mg^{2+} на границу с Fe_2O_3 не через слой продукта, а по поверхности, кислород поступает из газовой фазы. Оказалось, что в последнем случае обнаруживается существенное влияние типа ориентации подложки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на величину слоя NiFe_2O_4 . Скорость образования слоя на плоскости $(1\bar{1}02)$ оксида железа существенно больше, чем на плоскости (0001) . Феррит магния образуется в основном на подложке Fe_2O_3 , и реакция на границе $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ является, вероятно, скоростью определяющей, о чем говорит линейная зависимость толщины пленки MgFe_2O_4 от времени обжига (рис. 3).

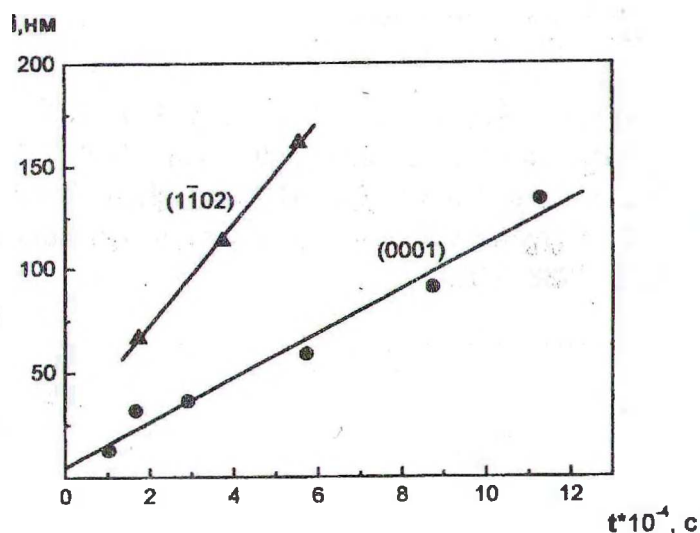


Рис. 2. Зависимость толщины пленок NiFe_2O_4 , полученных на плоскостях (0001) и $(1\bar{1}02)$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, от времени при 1050°C

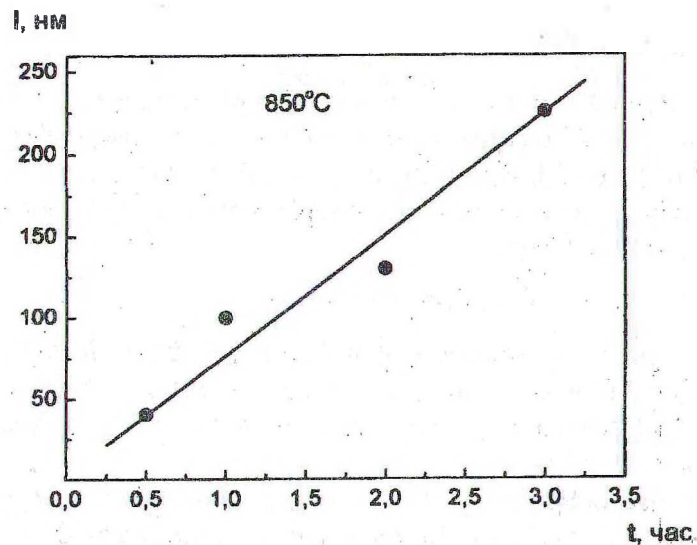


Рис. 3. Зависимость от времени толщины пленки $MgFe_2O_4$, полученной в диффузионной паре $MgO-Fe_2O_3$ (подложка)

Данные экспериментальные примеры свидетельствуют о необходимости тщательного выбора условий синтеза пленок методом реакционной диффузии и значимости правильного определения механизма реакций их кристаллизации.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований. Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела материалов Технологического университета (Швеция) за проведение рентгенографических исследований пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. d'Heurle F. // *J. Mater. Res.* – 1988. – Vol. 3. – P. 167.
2. Philibert J. // *Diffusion Defect Data.* – 1990. – Vol. 66–69. – P. 995.
3. M.T. Johnson, C.B. Carter // *Microscopy and Microanalysis.* – 1998. – Vol. 3. – P. 141.
4. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. – Минск: Наука и техника, 1988. – 262 с.