

Селективная конденсация соединений Тi при его ионном распылении в разреженной атмосфере воздуха

Перекрестов В.И., Косминская Ю.А.

Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 г. Сумы, Украина

1. ВВЕДЕНИЕ

Упрощенные варианты технологий получения слоев в виде окислов и нитридов Тi в последнее время привлекают пристальное внимание. Это связано с возможностью использования рутила и анатаза в качестве высокоэффективных фотокатализаторов при очистке воды и воздуха практически от всех вредных веществ, бактерий и вирусов [1-3]. Кроме этого, наноструктурированные слои TiO_2 применяются в качестве базовых элементов нового перспективного вида фотопреобразователей [4-6]. Хорошо известны также востребованные функциональные возможности и TiN [7].

При использовании реактивного ионного распыления (РИР) металлов технологические условия перехода в конденсированное состояние могут определять разнообразные структурные и фазовые состояния. В этом случае, как правило, в качестве основной технологической задачи выступает получение одной из структурных или фазовых форм конденсата. Поскольку подобные селективные процессы зависят от параметров осаждения,

применение РИР расширяет возможность получения тех или иных соединений.

Обычно для получения нитридов и оксидов Ti методом РИР используют рабочий газ в чистом виде (например, O_2 или N_2) или с добавкой инертных газов [8]. Так как O_2 и N_2 являются основными компонентами воздуха, представляется возможным использование воздушной атмосферы в качестве рабочего газа. Основная задача в этом случае заключается в определении технологических условий, при которых компоненты воздуха избирательно поглощаются конденсируемым Ti в необходимых пропорциях. Такой вариант структурообразования конденсата возможен при реализации технологических условий осаждения, необходимых для образования соответствующих химических связей между компонентами, причем все адатомы, находящиеся за пределами стехиометрического состава, должны подвергаться повторному распылению или реиспарению. Другими словами, необходимо определить технологические параметры, при которых в условиях общей неравновесности перехода в конденсированное состояние формирование той или иной необходимой фазы было бы наиболее равновесным. В этой связи следует отметить, что при снижении пересыщения осаждаемых паров наблюдается усиление избирательного механизма конденсации по признаку образования достаточно прочной связи адатома с ростовой поверхностью [9-14]. Очевидно, неравновесность перехода в конденсированное состояние определяется также энергией конденсируемых атомов, воздействием на ростовую поверхность

всевозможных частиц (электронов, ионов и т.д.) и степенью ионизации конденсируемого потока.

Известна работа [8], в которой излагается возможность селективного образования различных окислов Cu и даже металлического медного конденсата при реактивном осаждении Cu в чисто кислородной среде, причем с повышением энергии конденсируемых атомов происходят переходы $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$. Такая закономерность определяется тем, что энергия связи Cu-O уступает энергии связи Cu-Cu. Подобное соотношение энергий обычно характерно для металлов, которые не обладают геттерными свойствами. Поскольку Ti относится к высокоэффективным геттерам, следует ожидать, что с повышением неравновесности перехода в конденсированное состояние и использовании в качестве рабочего газа атмосферы воздуха доля кислородосодержащих фаз будет возрастать. Этот вывод подтверждается самой высокой энергией хемосорбции кислорода поверхностью Ti [15].

К числу важных предварительных результатов также следует отнести закономерность изменения состава остаточных газов в процессе магнетронного нанесения пленок Ti на внутреннюю поверхность вакуумной камеры [16], которая указывает на первоочередное поглощение кислорода и кислородосодержащих компонент. Примечательно, что водород в этом случае поглощается относительно слабо [16]. Это может стать предпосылкой получения более чистых соединений.

Таким образом, при использовании неравновесных форм перехода Ti в конденсированное состояние, а также в случае применения атмосферы воздуха в качестве рабочего газа следует ожидать селективное образование окислов, что значительно может удешевить техпроцесс не только за счет замены чистых N₂ или O₂, но и из-за возможности использования упрощенной системы откачки вакуумной камеры.

Учитывая изложенное выше, целью настоящей работы является изучение возможности получения слоев TiO₂ и TiN методом реактивного ионного распыления Ti в атмосфере воздуха.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Ионное распыление Ti производилось при помощи магнетрона на постоянном токе. При этом в работе были использованы три варианта напуска воздуха в вакуумную камеру. В первом из них образование конденсата происходило при напуске и одновременной интенсивной откачке диффузионным насосом атмосферы воздуха. Во втором варианте распыление производилось одновременно с напуском воздуха и менее интенсивной его откачкой при помощи форнасоса. Уравнение газовых балансов для первых двух вариантов можно представить в следующем виде:

$$V_{\text{н}} + V_{\text{дес}} - V_{\text{отк}} - V_{\text{адс}} = 0$$

где $V_{\text{н}}$ – скорость напуска атмосферы воздуха, которая регулируется при помощи кварцевого натекателя; $V_{\text{дес}}$ – скорость десорбции газов,

находящихся на внутренней поверхности вакуумной камеры; $V_{отк}$ – скорость откачки либо диффузионным, либо форвакуумным насосами; $V_{адс}$ – скорость поглощения газов конденсируемой пленкой Ti. Оба варианта экспериментов выполнялись при постоянном давлении газов $\sim 2-3$ Па.

В третьем варианте с целью минимизации $V_{дес}$ предварительно производилось обезгаживание вакуумной камеры путем ее прогрева при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 2-3 часов. После этого система откачки полностью отключалась от вакуумной камеры, и кратковременно напускался воздух до давления ~ 10 Па. В последующем формирование конденсата проходило в полностью замкнутом объеме. В этом случае уравнение газового баланса имеет вид:

$$V_{дес} - V_{адс} = dP/dt$$

где dP/dt – скорость изменения давления. Так как при распылении Ti $V_{дес} < V_{адс}$, давление газа в камере уменьшалось. Следовательно, в работе были использованы два проточных и один беспроточный варианты напуска воздуха.

Осаждение слоев производилось на подложках из Si, KCl и нержавеющей стали 08X18H9. Структура и фазовый состав исследовались при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции электронов. Химический состав конденсатов определялся на основании рентгеновского энергодисперсного анализа (РЭА), а также обратного резерфордского рассеяния (ОРР).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Для определения условий селективного образования TiO_2 , прежде всего, в работе были исследованы закономерности структурообразования конденсатов при варьировании интенсивности осаждаемого потока путем изменений расстояния мишень - подложка и подводимой к распылителю мощности. При этом вначале использовались два первых проточных варианта напуска воздушной атмосферы. Температура подложки (T_k), без учета воздействия на ростовую поверхность вторичных электронов, составляла 400-420 °С. Так как скорость откачки форвакуумного насоса при давлении ~ 3 Па существенно меньше скорости откачки диффузионного насоса, использование последнего повышало содержание кислорода в реактивной среде. Этот факт в полной мере был подтвержден экспериментально. Так, использование проточного варианта с диффузионным насосом позволяло получать слои, содержание кислорода в которых было примерно на 5 ат.% больше, чем при использовании форвакуумного насоса. В свою очередь, более высокие концентрации O_2 определяли конденсацию слоёв с удельным электросопротивлением (ρ), примерно на порядок превышающем ρ слоев, полученных при тех же технологических параметрах, но с использованием проточного варианта с форнасосом. Наряду с этим, на основании РЭА-исследований установлено, что с уменьшением подводимой к распылителю мощности от 450 до 40 Вт при расстоянии между мишенью и подложкой $0.5S$ (S -радиус зоны эрозии

распылителя) существенно возрастает концентрация кислорода (см. рис. 1). При этом происходит увеличение ρ примерно на пять порядков, а прозрачность слоев толщиной ~ 4 мкм в видимом участке спектра возрастает до 60-80%. Эти закономерности подтверждают снижение селективных процессов при увеличении степени пересыщения конденсируемых паров.

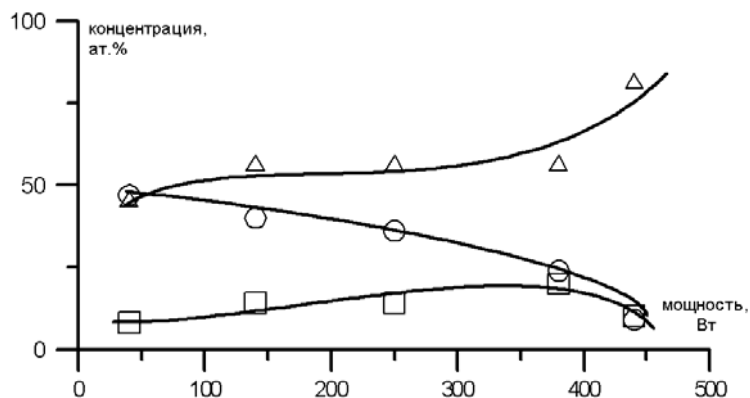


Рис. 1 – Закономерности изменения химических составов конденсатов в зависимости от подводимой к распылителю мощности:
 Δ – Ti; \circ – O; \square – N

На основании структурных исследований было установлено, что конденсаты первой серии экспериментов, как правило, находились в аморфном состоянии. Исключение составляют слои с максимальным содержанием кислорода, электронограммы от которых содержат отражения от мелкодисперсной ГЦК-фазы TiO (см. рис. 2). Наряду с этим рекристаллизация конденсатов электронным пучком непосредственно в ПЭМ приводила к образованию кристаллического двухфазного состояния. Первая из этих фаз принадлежит рутилу. Провести идентификацию второй фазы не удалось. Однако, исходя из исследований химического состава, эта фаза предположительно является азотосодержащей. Под действием электронного

пучка ПЭМ происходит распад второй фазы и усиление отражений от рутила (см. рис. 3а, 3б и 3в). Возможно, разложение стыкующихся с рутилом фаз происходит не только при участии фотонов, но и электронов.

Увеличение расстояния мишень-подложка от 0.5 до 2S не приводит к существенному изменению структуры и химического состава конденсатов. По-видимому, этот факт обусловлен тем, что рост селективных процессов при уменьшении плотности конденсируемого потока компенсируется одновременным снижением воздействия на ростовую поверхность вторичных электронов.

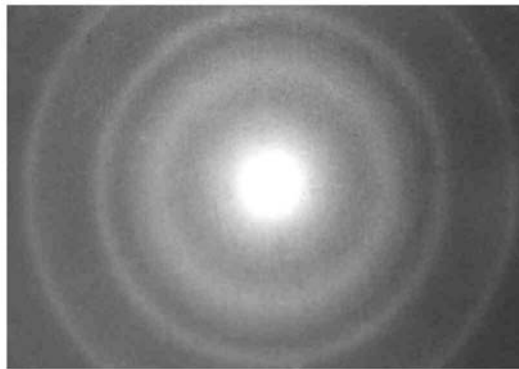


Рис. 2 – Электронограмма конденсатов, содержащая отражения от TiO

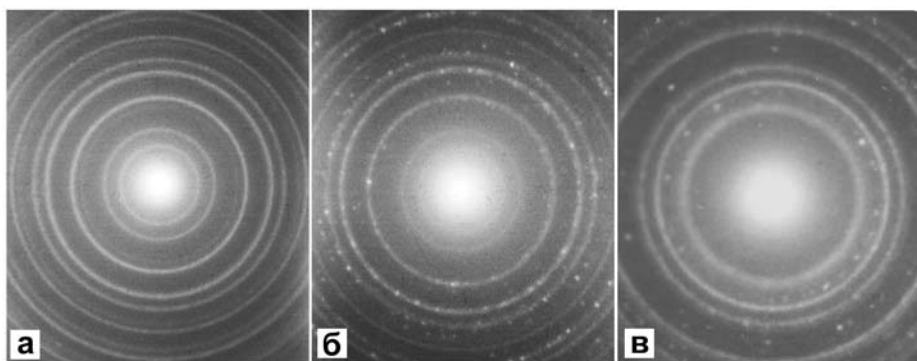


Рис.3 – Этапы распада предположительно азотсодержащей фазы под действием электронного пучка

Следовательно, анализ структуры, фазового и химического составов конденсатов первой серии указывает на недостаточную селективность процесса осаждения. По-видимому, при неизменности распылительной системы поставленную задачу можно решить, повысив температуру осаждения, ослабляя при этом конденсируемый поток. Однако такой подход приводит к снижению эффективности техпроцесса, что является нежелательным. В этой связи дальнейшие эксперименты по получению конденсатов проводились с использованием модернизированной распылительной системы. Как следует из рис. 4, суть этого усовершенствования состояла в том, что над магнетроном размещался дополнительный электрод в виде цилиндра, причем потенциал этого электрода совпадал с потенциалом распыляемой мишени. Очевидно, процессы, происходящие внутри цилиндрического электрода, будут подобны процессам внутри полого катода [17], в котором вокруг осевой части электрода двигаются электроны по траекториям в виде сжимающихся спиралей (см. рис. 4). Такое движение электронов порождает дополнительную ионизацию рабочего газа и распыленных атомов Ti и, соответственно, создает внутри электрода высококонцентрированную плазму. Это приводит к существенному повышению воздействия на ростовую поверхность потоков электронов и ионов, что и является причиной усиления селективности. Следует отметить, что применение дополнительного электрода сопровождается снижением скорости наращивания слоев примерно на 15-20%. Этот факт частично объясняется

процессами селективности и частично обратной диффузией распыленных атомов Ti.

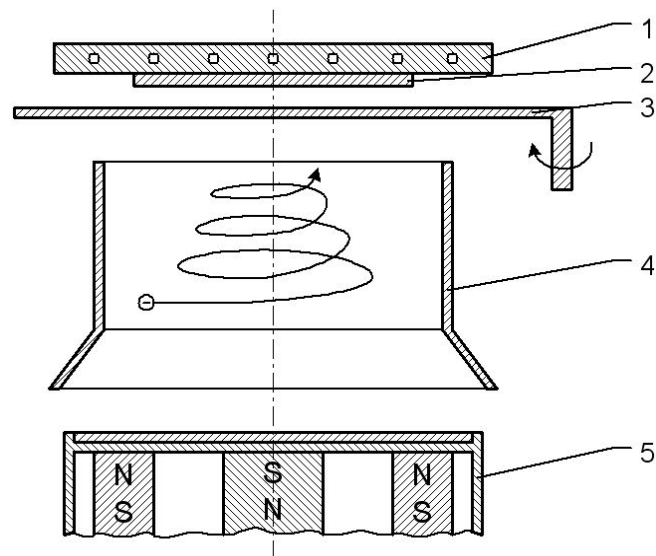


Рис. 4 – Схема распылительной системы с дополнительным электродом

Получение конденсатов при помощи усовершенствованной распылительной системы позволило выявить следующие закономерности структурообразования. Даже в случае проточного варианта напуска воздуха с использованием форнасоса и при $T_k=400-420^\circ\text{C}$ были получены поликристаллические слои рутила (см. рис. 5а) с соответствующим химическим составом (см. рис. 6 а). Важно подчеркнуть, что в этом случае использовалась мощность распылителя ~ 200 Вт, а подвод более низких мощностей позволял получать поликристаллические слои рутила даже без нагрева подложки. При воздействии на эти слои пучком электронов в ПЭМ происходит фазовый переход рутила в анатаз (см. рис. 5б). Если процесс такого перехода прервать на определенном этапе, можно получить смесь этих двух фаз, которая является наиболее эффективным фотокатализатором[5].

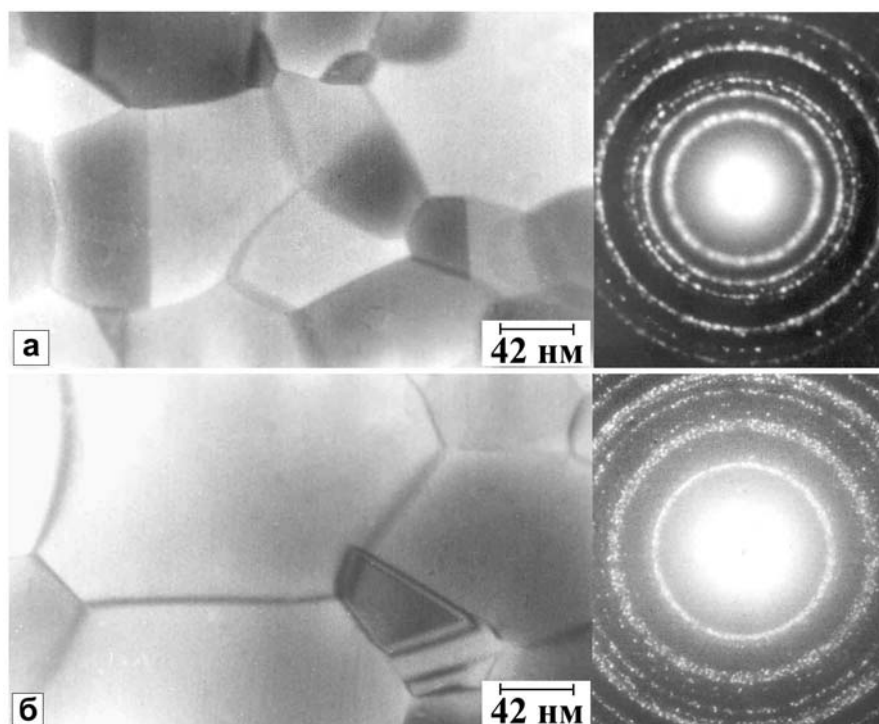


Рис. 5 – Микроструктура и фазовый состав конденсатов TiO_2 , полученных при помощи системы с дополнительным электродом:

а – рутил;
б – анатаз

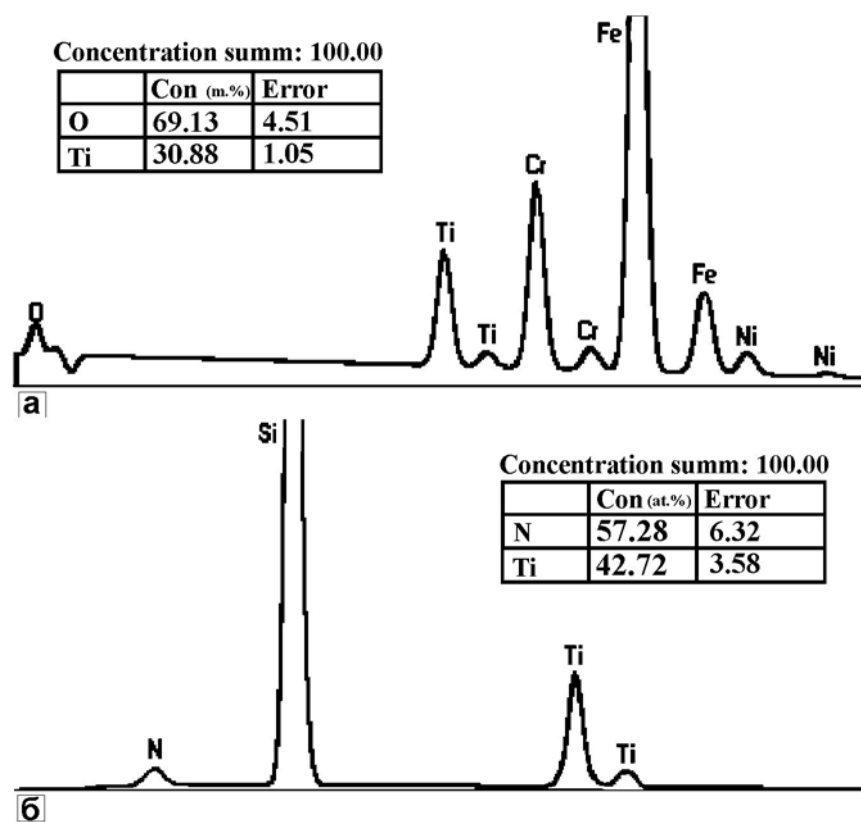


Рис. 6 – Химический состав конденсатов, полученных при помощи системы с дополнительным электродом, по результатам РЭА:

а – TiO_2 на стали 08X18H9; б – TiN на кремнии

Как и следовало ожидать, при использовании беспроточного варианта напуска воздуха и усовершенствованной распылительной системы в период осаждения наблюдается уменьшение давления рабочего газа, а также формирование конденсата в виде структуры, состоящей из последовательных слоёв TiO_2 , системы Ti-O-N и TiN . Следовательно, производя периодический напуск воздуха и открывая заслонку на определенном этапе уменьшения давления реактивного газа в камере, можно осаждать слои того или иного соединения. Так, открывая заслонку в момент уменьшения давления примерно на 60% осаждались поликристаллические слои TiN (см. рис. 6б), имеющие характерный золотистый блеск и микротвердость $\sim 1400 \text{ КГ/мм}^2$. Кроме этого, установлено, что слои TiN устойчивы к рекристаллизации под действием электронного пучка. Используя предложенный в работе подход, была также получена трехслойная структура в виде $\text{TiN-TiO}_2\text{-TiN}$, окисел которой в дальнейшем под действием электронного пучка непосредственно в ПЭМ подвергался перекристаллизации через жидкую фазу. В итоге формировались тонкие монокристаллы анатаза (см. рис. 7) с поперечными размерами, примерно соответствующими диаметру электронного пучка. Следовательно, предлагаемая технология может быть использована для получения различных варизонных структур.

Вполне закономерным является вопрос о возможности прохождения селективных процессов для получения нитридов или окислов Ti более низких порядков. С целью проверки такой возможности был использован беспроточный вариант напуска воздуха, причем снижение давления в

вакуумной камере компенсировалось напуском Ar, а магнетронный распылитель использовался без дополнительного электрода. Этим самым производилось постепенное уменьшение концентрации азота, и достигались менее жесткие условия селективности. На определенном этапе уменьшения концентрации азота вместо TiN произошел переход к образованию Ti_2N , что подтверждается ОРР-исследованиями (см. рис. 8).

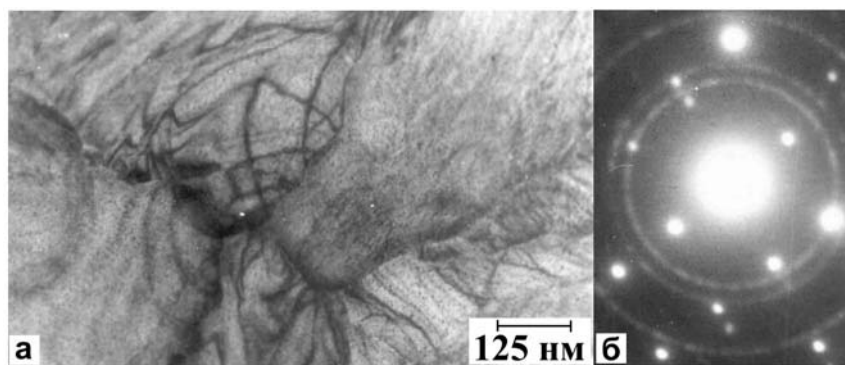


Рис. 7 – Микроструктура и фазовый состав трехслойного конденсата TiN-TiO₂-TiN после перекристаллизации оксидной фазы

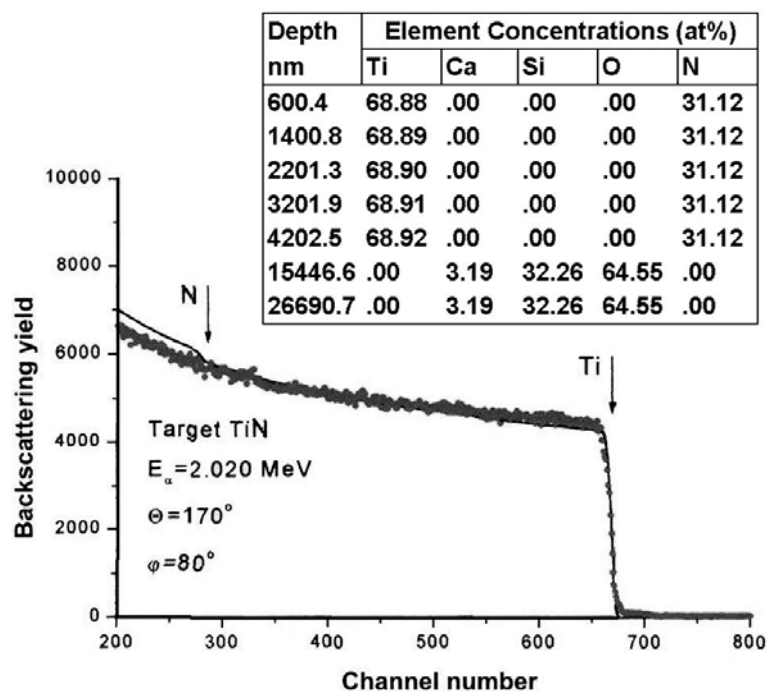


Рис. 8 – Спектр рассеянных ионов гелия и соответствующий химический состав конденсатов TiN

Следовательно, для образования того или иного соединения важно определить оптимальный баланс концентрации необходимой компоненты в рабочем газе и степени селективности при конденсации. Этот баланс и устанавливает минимум свободной энергии в конденсате, который соответствует тому или иному соединению. Однако не всегда чисто энергетический подход позволяет объяснить решение задачи селективного получения различных соединений. Так, применение углеводородов или подложки из алмаза позволяют сохранять избирательную конденсацию алмазной фазы даже в условиях более равновесного образования графита [18,19]. По-видимому, в этом случае сохраняется пространственная ориентация σ -связей, свойственная алмазу, т.е. фазовый состав конденсата определяют не только энергетические, но и ориентационные параметры.

4. ВЫВОДЫ

1. Проточные варианты напуска воздуха и создание над распыляемой мишенью при помощи дополнительного цилиндрического электрода высококонцентрированной плазмы являются необходимыми условиями формирования высокостехиометричных слоев рутила.

2. В условиях селективного фазообразования и при беспроточном периодическом напуске воздуха, а также открывании заслонки в необходимый момент уменьшения давления рабочего газа в камере, можно

осаждать как TiO_2 или TiN , так и многослойные структуры с различным химическим и фазовым составом.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Tanaka, Т. Hisanaga, *Solar Energy*, **52**, №5 (1994).
2. Е.Н. Савинов, *Соросовский образовательный журнал*, **6**, № 11 (2000).
3. В.А. Белоус, И.В. Заливадная. *Сборник докладов Международного научно-практического симпозиума "Функциональные покрытия на стеклах"* (Харьков: НИЦ ХФТИ: 2003).
4. М.М. Gómez, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, C.G. Grankvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **64**, №4 (2000).
5. Y Li, J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, D. Haarer, *Solar Energy Materials and Solar Cell*, **56**, №2 (1999).
6. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **395**, №6702 (1998).
7. А.С. Верещака, В.П. Третьяков. *Режущие инструменты с износостойкими покрытиями* (Москва: Машиностроение: 1986).
8. Л. Майссел. *Получение пленок методом ионного распыления*, в кн. *Технология тонких пленок. Справочник. Т.1* (Под ред. Л. Майсселла, Р. Гленга.) (Москва: Советское радио: 1977).
9. Коропов А.В., Сагалович В.В., *Поверхность*, №6 (1987).
10. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, А.В. Павлов, *ФММ*, **88**, №5 (1999).

11. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, №4, (2001).
12. В.И. Перекрестов, В.А. Хворост, С.Н. Кравченко. *Сборник докладов 12-го Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике"* (Харьков: ИПЦ "Контраст": 2001).
13. V.I. Perekrestov, A.V. Koropov, S.N. Kravchenko, *Physics of the Solid State*, **44**, №6 (2002).
14. В.И. Перекрестов, А.В. Павлов, *Письма в ЖЭТФ*, **73**, №1(2001).
15. Р.Глэнг, Р. Холмвуд, Дж. Хурц. Р. *Техника высокого вакуума*, в кн. *Технология тонких пленок. Справочник. Т.1* (Под ред. Л. Майселла, Р. Гленга.) (Москва: Советское радио: 1977).
16. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *Приборы и техника эксперимента*, №2 (2002).
17. А.Г. Жиглинский, В.В. Кучинский, *Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью* (Москва: Энергоатомиздат: 1991).
18. И.И. Кулакова И.И., А.П. Руденко. *Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials* (Kharkov: IPZ "Kontrast": 1999).
19. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, *Письма в ЖЭТФ*, **78**, № 4 (2003).