

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМ Ti-Nb

© 2014 С. В. Зайцев<sup>1</sup>, Ю. В. Герасименко<sup>1</sup>, М. В. Лобанов<sup>2</sup>, А. М. Ховив<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт полупроводникового машиностроения (ОАО НИИППМ), Ленинский проспект, д. 160а 394033 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: zaytsev@vsu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2014 г.

**Аннотация.** Изучено влияние концентрации Nb на морфологию поверхности оксидированных пленок системы Ti-Nb, полученных методом магнетронного распыления металлических мишеней. Формирование металлических пленок осуществлялось в среде аргона в вакуумной установке двумя неравномоными магнетронными источниками. Соотношение Ti и Nb в образцах, установленное с помощью энергодисперсионного анализа, составило соответственно: 89:11, 80:20, 74:26, 47:53, 23:77 ат. %. Морфология поверхности металлических пленок после отжига в атмосфере кислорода при 1073 К значительно различается, как по однородности пленок, так и по толщине получаемых оксидных структур, и зависит от концентрации Nb в полученных металлических образцах.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, магнетронное распыление, морфология поверхности, оксидсодержащие структуры.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие промышленное использование прозрачных проводящих оксидов (TCOs) увеличилось, благодаря их применению в устройствах плоских дисплеев, светоизлучающих устройствах и солнечных батареях. Привлекательным является использование в качестве TCO оксида TiO<sub>2</sub>, легированного Nb, который обладает высокой электрической проводимостью и прозрачностью, сопоставимой с таковой для ITO (оксид олова, легированный In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1].

Зависимость свойств тонких пленок от их структуры, определяемой условиями получения, очень велика. Это приводит, с одной стороны, к существенным различиям параметров массивных и пленочных образцов и, с другой, к большому разбросу характеристик самих пленок.

Авторами [2] была исследована система Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — TiO<sub>2</sub> и показано, что при спекании массивных образцов оксидов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub> в интервале температур 1373—1673 К с общей продолжительностью всех обжигов до 40 часов образуются соединения следующих составов: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·TiO<sub>2</sub>, 3Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·TiO<sub>2</sub>, 5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2TiO<sub>2</sub>. Общим для всех структур ниобатов титана является образование блоков

из связанных вершинами кислородных октаэдров NbO<sub>6</sub>, соединенных в бесконечные ленты путем касания октаэдров ребрами, установлен конгруэнтный характер их плавления. При образовании рутиловых твердых растворов в системе Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — TiO<sub>2</sub> большую роль играют ионы Nb<sup>+4</sup>, появляющиеся уже при незначительном дефиците кислорода, что вызывает растворимость изоструктурных NbO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. В области составов, близких к Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, установлено наличие соединения 7Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·TiO<sub>2</sub>. Область гомогенности твердых растворов на основе TiO<sub>2</sub> — рутила зафиксирована до концентраций 13±2 мол. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температуре 1673 К. Отмечен факт кислородной нестехиометрии TiO<sub>2</sub>, спекаемой на воздухе при высоких температурах, в том числе с добавками Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (что вызывает помутнение системы при высокотемпературном отжиге), указывающий на большую роль ионов Nb<sup>+4</sup> в образовании рутиловых твердых растворов.

Таким образом, высокотемпературное взаимодействие в системе Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — TiO<sub>2</sub> выявляет индивидуальность природы каждого из компонентов, приводит к образованию со стороны TiO<sub>2</sub> твердых растворов структуры типа рутила, а со стороны Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — к реализации пяти генетически связанных

индивидуальных фаз, формирующихся по типу  $H - Nb_2O_5$  и  $N - Nb_2O_5$ , т. е. с сохранением структурных элементов этих модификаций. Учитывая, что образование соединений типа полиниобатов и полититанатов свойственно обоим компонентам, можно считать, что в данном случае эта тенденция оказывается более выраженной у оксида ниобия.

Проблема формирования пленок с заданными физико-химическими свойствами требует определения связи их состава и структуры с условиями синтеза. Таким образом, на первый план выдвигается изучение изменения кристаллической структуры и поверхностной морфологии пленок, происходящих при их термообработке. Варьируя условия синтеза, можно изменять в требуемом направлении состав и свойства получаемых пленок.

Целью данной работы была разработка метода формирования тонких пленок системы Ti-Nb одинаковой толщины с различным соотношением элементов при помощи магнетронного распыления, а также изучение влияния концентрации Nb на морфологию поверхности в металлической и оксидированной структуре пленочной системы Ti-Nb.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение тонкопленочных покрытий системы Ti-Nb осуществлялось в вакуумной камере методом магнетронного распыления металлов в среде инертного газа аргона на подложки из монокристаллического кремния [3, 4]. В качестве исходных мишеней использовались металлы ниобий и титан с содержанием примеси не более 0.01 ат. %. Технологической особенностью метода распыления системы металлов Ti-Nb являлось вращение карусели с подложкодержателями вокруг центральной оси над двумя магнетронными устройствами в процессе осаждения пленок. Подобный подход позволяет добиться высокой степени перемешивания атомов металлов в процессе осаждения на подложку. При распылении с вращением сформированные пленки обладают большей равномерностью толщины по всей поверхности подложки.

Синтез смешанных тонких слоев системы титан-ниобий проводился с использованием двух магнетронных источников в одном цикле осаждения металлов. Использование неравномоощных магнетронных источников позволило осаждать пленки с достаточно широким диапазоном изменения соотношения металлов [5]. Остаточное давление газов в камере процесса составляло  $5 \cdot 10^{-6}$  Торр. Для воспроизводимости результатов фиксировалось количество инертного газа посту-

пающего в камеру, а также температура подложки. Расстояние мишень-подложка и скорость вращения оставались неизменными для всех получаемых образцов. Изменение силы тока при помощи блоков питания магнетронов позволило получать пленки с различной концентрацией Nb и Ti, сохраняя при этом общую толщину пленки.

Получение оксидсодержащих структур Ti-Nb осуществлялось путем отжига синтезированных металлических образцов в муфельной печи в атмосфере кислорода. Отжиг производился при температуре 1073 К в течение 60 минут. Далее образцы охлаждались внутри печи до комнатной температуры.

Контроль толщины пленки и морфологии [6] поверхности осуществлялся на сколах образцов при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6510 LV. Исследование концентрации Nb в пленке, а также элементного состава самой пленки проводилось при помощи энергодисперсионного спектрометра Bruker X'Flash 5010 [7].

Структуру и фазовый состав [8] полученных образцов изучали методом рентгено-фазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ThermoTechno ARL X'tra в автоматическом режиме при использовании излучения  $K\alpha$  меди ( $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ).

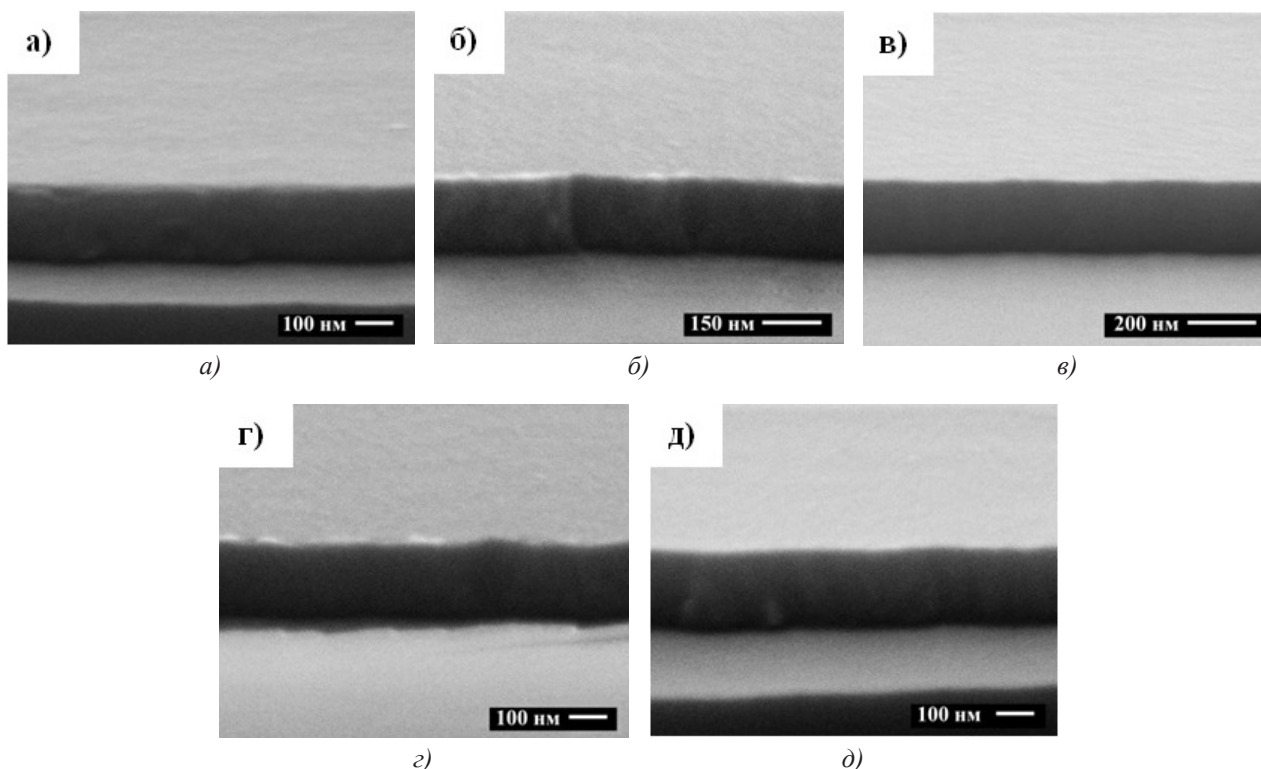
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате формирования ультратонких пленок системы Ti-Nb была получена серия из пяти тонкопленочных образцов с разной концентрацией металлов.

На рис. 1 приведены микрофотографии всех образцов, которые наглядно демонстрирует схожесть морфологии поверхности тонкопленочных образцов с различным содержанием Ti и Nb.

В табл. 1 представлены толщины сформированных образцов, которые измерялись на сколах при помощи растровой электронной микроскопии, а также данные по составу полученных тонких пленок. Исследования показывают, что выбранные режимы напыления металлов позволяют получать пленки с незначительной разницей по толщине, но с широким различием в составе.

По результатам определения позиции рефлекса дифрактограммы на рис. 2 образца (а) было установлено, что сформировалась структурная модификация  $\beta$ -Ti, на существование которой при комнатной температуре указывают литературные данные [9] по легированию титана ниобием, стабилизирующему высокотемпературную фазу титана. Так как чистые Nb и  $\beta$ -Ti имеют ОЦК решетку, а также



**Рис. 1.** Микрофотографии тонких пленок системы Ti-Nb с различной концентрацией Nb

близкие по значению ионные радиусы, то в системе образуется ряд непрерывных твердых растворов со стороны ниобия. Математическая аппроксимация дифракционного рефлекса функцией Лоренца позволила оценить межплоскостное расстояние для атомной плоскости (110) для Nb:  $\beta$ -Ti. Оно отличается от случая чистого металла в большую сторону. Это объясняется встраиванием атомов ниобия в ОЦК структуру титана в процессе роста пленки. Также на дифрактограмме присутствуют очень слабые рефлексы от плоскостей фазы  $\alpha$ -Ti, что согласно квазиколичественной оценке свидетельствует о пренебрежимо малом содержании низкотемпературной фазы титана в тонкой пленке.

Увеличение концентрации ниобия до значения 20 ат.% приводит к увеличению элементарной ячейки.

Для образца (в) с соотношением металлов Ti (74 ат.%) и Nb (26 ат.%) пропорциональное изменение межплоскостного расстояния при увеличении концентрации примесного элемента сохраняется.

При достижении соотношения атомов Ti: Nb, равном 47:53, было отмечено уширение дифракционного пика на 15% относительно чистых металлов, что указывает на изменение кристалличности металлической пленки при изменении режима синтеза.

**Таблица 1.** Описание сформированных образцов пленочной системы Ti-Nb

Образец	Мишень магнетрон 1	Мишень магнетрон 2	Плотность тока магнетрон 1, А/м <sup>2</sup>	Плотность тока магнетрон 2, А/м <sup>2</sup>	Состав (Ti/Nb), ат. %	Толщина, нм
а	Ti	Nb	40	6,86	89/11	204 ± 4
б	Ti	Nb	40	13,7	80/20	201 ± 4
в	Ti	Nb	40	17,2	74/26	204 ± 4
г	Ti	Nb	17,2	17,2	47/53	206 ± 4
д	Ti	Nb	17,2	40	23/77	203 ± 4

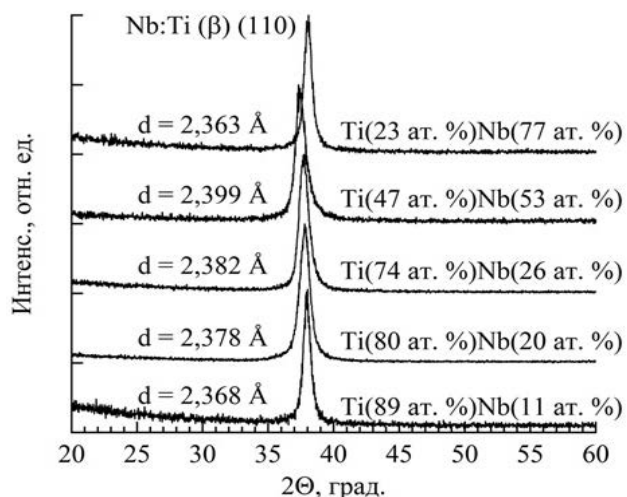


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок системы Ti-Nb

В случае легирования ниобия титаном, когда состав тонкой металлической пленки имеет соотношение Ti (23 ат.%) и Nb (77 ат.%), морфология поверхности, как и в обратном случае, отличается отсутствием выраженных дефектов и сравнительно малой шероховатостью. По результатам расшифровки дифрактограммы кристаллическая структура пленки близка к ОЦК структуре ниобия с несколько большим межплоскостным расстоянием для плоскости (110), что является следствием

искажения элементарной ячейки при легировании титаном.

Исследованные металлические образцы обрабатывались в муфельной печи резистивного нагрева при температуре 1073 К в течение 60 минут. Отожженные тонкопленочные структуры были изучены при помощи РЭМ для установления влияния концентрации металлов на морфологию поверхности полученной оксидной пленки. Микрофотографии сколов пленочных образцов представлены на рис. 3.

Исследование морфологии поверхности пленки с концентрацией Nb 20% дало результаты, схожие с данными, полученными для меньших концентраций ниобия в диоксиде титана.

При изучении микрофотографии поверхности третьего образца (в) необходимо отметить не только четко выраженную слоистую морфологию, но и, в отличие от пленок с меньшей концентрацией ниобия, возникновение сильных механических стрессов в процессе роста пленки из-за различных коэффициентов увеличения объема при оксидировании для разных слоев. Синтезированная пленка имеет несколько большую толщину, чем однофазные легированные пленки (394 нм против 360 нм), по всей видимости, из-за особенностей кристаллизации верхнего деформированного слоя.

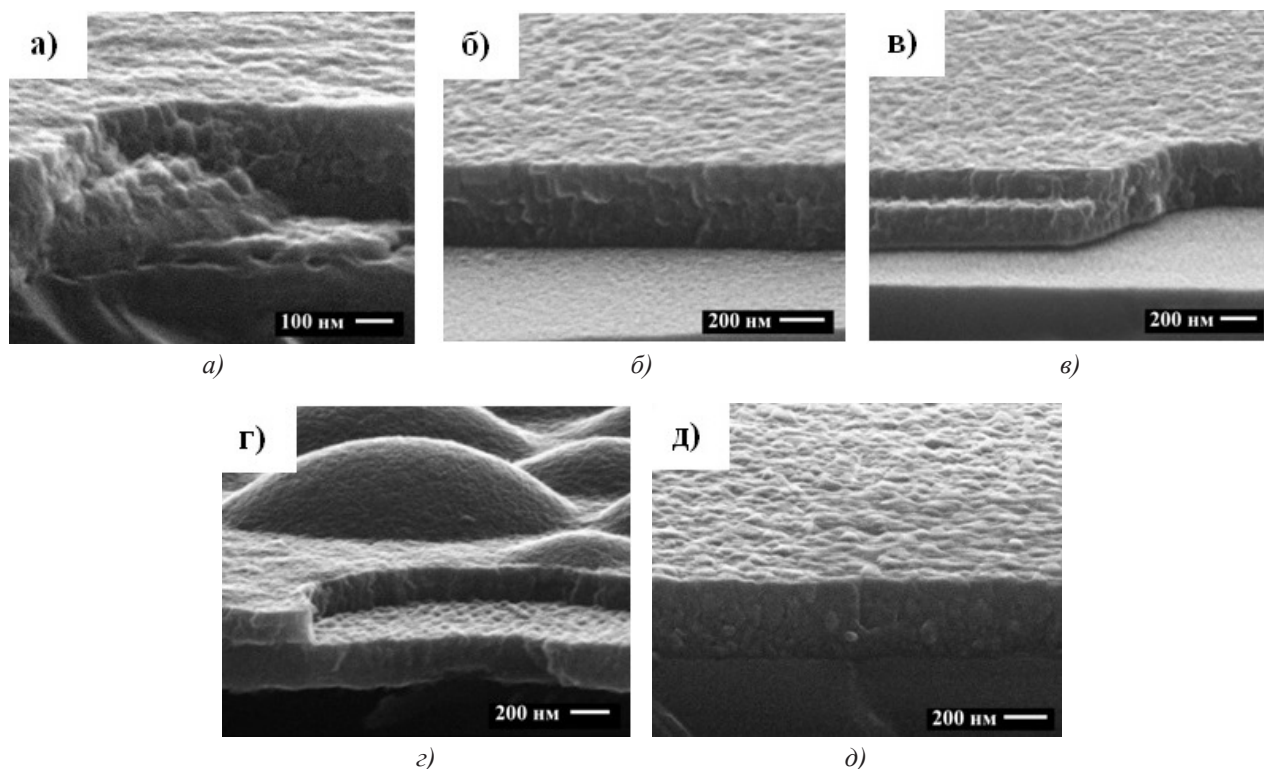


Рис. 3. Микрофотографии оксидных пленок системы Ti-Nb

При равном соотношении титан/ниобий в образце микрофотография свидетельствует об отсутствии существенных механических напряжений в пленке. Наблюдается изменение кристалличности по направлению от подложки к поверхности пленки, что также может свидетельствовать об изменении состава пленки по глубине в процессе отжига.

Морфология поверхности пятого образца ( $\delta$ ) отличается от оксидных пленок, легированных ниобием, указывая на рост пленки без явления расслоения. Толщина пленки в данном случае оказалась наибольшей среди исследованных образцов, составив  $430 \pm 5$  нм при условии примерного равенства толщин металлических пленок разного состава до процесса оксидирования.

Пленки с большей концентрацией ниобия, формировавшиеся при данной температуре, вследствие значительного несоответствия объема металла и его оксида, оказались механически нестабильными.

## ВЫВОДЫ

1. Формирование тонких металлических пленок системы Ti-Nb при помощи распыления металлических мишеней двумя неравномоными магнетронными источниками с вращением карусели позволяет получать образцы одинаковой толщины с широким диапазоном соотношения элементов.

2. Добавка Nb оказывает стабилизирующий эффект на высокотемпературную фазу титана, благодаря встраиванию атомов ниобия в ОЦК структуру Ti в процессе роста пленки.

3. Морфология поверхности металлических пленок после отжига значительно различается, как по однородности пленок, так и по толщине получаемых оксидных структур, и зависит от соотношения атомов Ti: Nb в исходных металлических пленках.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ladam, J. Moe Graff* // Surface and Interface Analysis. 1999. V. 112. P. 271—277
2. *Федоров Н. Ф., Салтыкова О. В., Пивоварова А. П.* // Журнал неорганической химия 1989. Т. 34. С. 1316—1319.
3. Технология тонких пленок (справочник) / [под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга]. М: Сов. радио, 1977. Т. 1. 664 с.
4. *Минайчев В. Е., Одинокоев В. В., Тюфаева Г. П.* Магнетронные распылительные устройства (магнетроны). М: ЦНИИ Электроника, 1979. 56 с.
5. *Зайцев С. В., Лукин А. Н., Ховив А. М., Чернышев В. В.* Влияние наноструктурирования анодных оксидов алюминия на их оптические параметры // Изв. вузов: Физика. 2009. Т. 52. № 12/3. С. 100—106.
6. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Гоулдстейн Дж. и др. М.: Мир, 1984. Т. 1. 303 с.
7. *Русаков А. А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
8. *Рид С. Дж. Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем/ [под. ред. Н. П. Лякишева]. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

*Зайцев Сергей Витальевич* — к. х. н., начальник отдела ОАО «НИИПМ»; тел.: (473) 2230457, e-mail: zaytsev@vsu.ru

*Герасименко Юлия Владимировна* — к. ф.-м. н., директор управления ОАО НИИПМ; тел.: (473) 2502581, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

*Лобанов Михаил Викторович* — зам. начальника отдела ОАО «НИИПМ»; тел.: (473) 2230457, e-mail: misha\_lobanoff@mail.ru

*Ховив Александр Михайлович* — д. ф.-м. н., д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

*Zaitsev Sergey V.* — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Department JSC «RISMB»; tel.: (473) 2230457, e-mail: zaytsev@vsu.ru

*Gerasimenko Yuliya V.* — Cand. Sci. (Phys.-Math), Director of the Department JSC «RISMB»; tel.: (473) 2502581, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

*Lobanov Mihail V.* — Deputy Head of Department JSC «RISMB»; tel.: (473) 2230457, e-mail: misha\_lobanoff@mail.ru

*Khoviv Aleksander M.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru