

03,13

Кинетические свойства тонких пленок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления

© М.Н. Солован¹, В.В. Брус^{1,2}, П.Д. Марьянчук¹, Т.Т. Ковалюк¹,
J. Rappich², M. Gluba²

¹ Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
Черновцы, Украина

² Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,
Berlin, Germany

E-mail: solovan-86@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2013 г.)

Представлены результаты исследований кинетических свойств тонких пленок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. Установлено, что тонкие пленки TiN являются поликристаллическими и обладают полупроводниковым *n*-типом проводимости. Концентрация носителей заряда составляет $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, а рассеяние электронов происходит на ионизированных атомах титана.

1. Введение

Нитрид титана (TiN) — перспективный широкозонный материал, который обладает удачной совокупностью физико-химических параметров: низкое удельное сопротивление, достаточно высокий коэффициент пропускания в видимой части спектра, высокий коэффициент отражения в инфракрасной части спектра, высокая твердость, высокая износостойкость, хорошая химическая инертность и устойчивость к коррозии [1–3].

Тонкие пленки TiN часто используют для микроэлектронных устройств [4,5], солнечных батарей [6] и в качестве защитных и декоративных покрытий [7]. Кроме того, благодаря биосовместимости TiN успешно применяется в качестве поверхностного слоя и электрического контакта в ортопедических протезах, кардиологических клапанах и других биомедицинских приборах [8,9]. Используются различные методы напыления пленок TiN [1–3,10–12]. Наиболее подходящим методом считается реактивное магнетронное распыление. Особенностью метода реактивного распыления является то, что он позволяет в широких пределах контролировать ряд технологических параметров, таких как давление рабочих газов при распылении, мощность магнетрона, смещение и температура подложки, для получения высокого качества пленок с необходимыми свойствами.

В литературе очень мало работ по исследованию кинетических свойств нитрида титана [2,13] и, насколько нам известно, отсутствуют результаты детальных температурных исследований кинетических свойств полупроводниковых тонких пленок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления. Указанные исследования имеют важное значение для дальнейшей разработки приборов на основе гетеропереходов для электроники и солнечной энергетики, поскольку на эффективность работы этих приборов существенно влияют электрические характеристики полупроводниковых компонентов гетероструктур [14–16].

В настоящей работе исследуются кинетические свойства тонких пленок TiN, изготовленных методом реактивного магнетронного распыления.

2. Эксперимент

Напыление тонких пленок TiN проводилось на предварительно очищенные подложки из стекла и ситалла (размером $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}$) на универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 с помощью реактивного магнетронного распыления мишени чистого титана в атмосфере смеси аргона и азота при постоянном напряжении.

Подложки из стекла и ситалла размещались над магнетроном с последующим вращением столика для обеспечения однородности пленок по толщине. Перед началом процесса напыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$.

Формирование газовой смеси аргона и азота в необходимой пропорции происходило из двух независимых источников в процессе напыления.

Для удаления неконтролируемого загрязнения поверхности мишени и подложек использовалось кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона.

В процессе напыления парциальные давления в вакуумной камере составляли $\sim 0.35 \text{ Pa}$ для аргона и $\sim 0.7 \text{ Pa}$ для азота. Установленная мощность магнетрона $\sim 120 \text{ W}$. Процесс напыления длился $\sim 15 \text{ min}$ при температуре подложек $\sim 570 \text{ K}$.

Исследования кинетических коэффициентов проводились в интервале температур 77–340 K. Образцы для измерения эффекта Холла и электропроводности имели четыре холловских и два токовых омических контакта, которые создавались с помощью трафарета методом термического осаждения индия при температуре подложки $\sim 400 \text{ K}$ [14]. Измерения кинетических коэффициентов

проводились на постоянном токе в постоянном магнитном поле. Влияние побочных („паразитных“) гальвано- и термомагнитных эффектов на результаты измерений исключалось путем усреднения результатов измерений при различных направлениях тока и магнитного поля. Ток, протекавший через образец, составлял $\sim 10 \mu\text{A}$, а магнитное поле $H = 5 \text{ kOe}$.

Суммарная погрешность определения электропроводности составляла $\sim 2\%$, коэффициента Холла $\sim 6\%$, а при измерении коэффициента термоэдс не превышала 6% .

Измерение толщины пленок TiN проводилось с использованием интерферометра МИИ-4 по стандартной методике.

Исследование поверхности пленок и их скола выполнялось на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-4100.

Спектры рамановского рассеяния измерялись на рамановском микроскопе LabRAM при длине волны лазерного излучения 632.82 nm .

3. Результаты и их обсуждение

Микрофотографии поверхности и поперечного сечения тонких пленок TiN, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления на стеклянные подложки, показаны на рис. 1. Микрофотография поверхности (рис. 1, *a*) показывает достаточно высокую однородность исследуемых пленок (отсутствуют проколы). Из микрофотографии поперечного сечения (рис. 1, *b*) следует, что толщина пленки составляет $\sim 100 \text{ nm}$. Это значение хорошо согласуется с толщиной пленки $\sim 100 \text{ nm}$, полученной с помощью интерферометра МИИ-4. Ступенчатое нарастание тонких пленок TiN (рис. 1, *b*) (ступенчатый режим нарастания хорошо согласуется с данными [17,18]) обусловлено тем, что температура подложки в процессе осаждения пленок составляет $\sim 570 \text{ K}$. Это намного ниже, чем температура плавления TiN (3200 K).

Спектр рамановского рассеяния тонкой пленки TiN приведен на рис. 2. На этом спектре наблюдаются пики при 218 , 320 и 547 cm^{-1} . Наличие размытых пиков свидетельствует о том, что тонкая пленка TiN является поликристаллической. Пики при 218 и 320 cm^{-1} соответствуют акустическим фоновым модам TiN, что хорошо согласуется с ранее полученными значениями 207 и 310 cm^{-1} для стехиометрического TiN [19], а пик при 547 cm^{-1} относится к оптическим фоновым модам TiN и также хорошо согласуется с ранее измеренным значением 550 cm^{-1} для TiN [19]. Известно, что рассеяние первого порядка для TiN с кубической решеткой типа NaCl является запрещенным [20]. Поэтому наличие рамановского рассеяния первого порядка свидетельствует о наличии точечных дефектов, которые присутствуют даже в стехиометрических образцах TiN [21,22]. Пики

первого порядка акустических мод связаны с колебаниями тяжелых ионов Ti (обычно $150\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$), а пики первого порядка в оптическом диапазоне возникают в результате колебаний более легких ионов N (как правило, $400\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$).

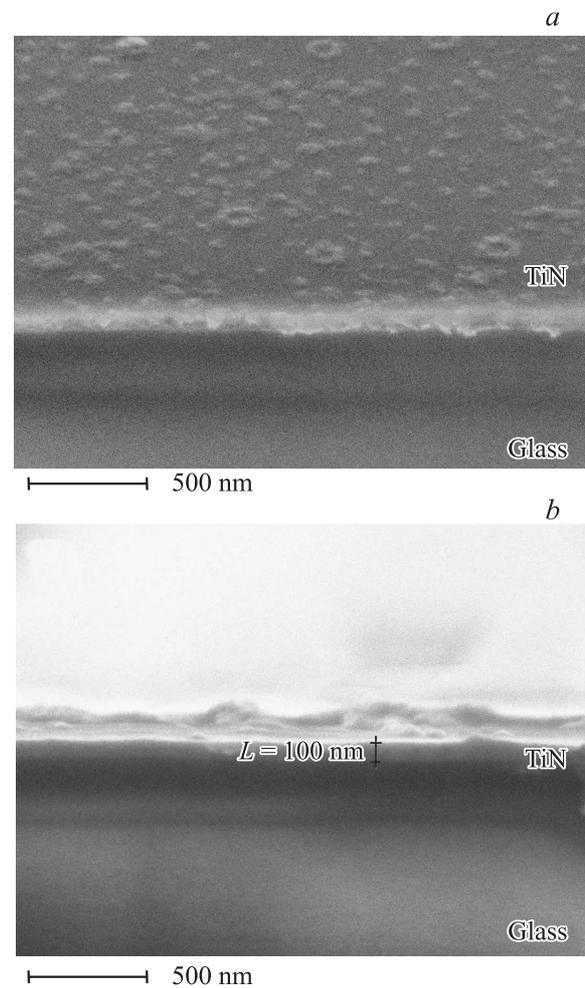


Рис. 1. Микрофотографии тонких пленок TiN. *a*) — поверхность, *b*) — поперечное сечение.

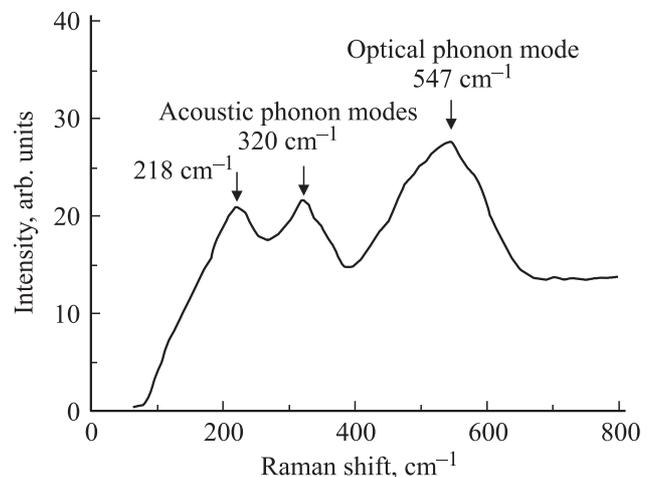


Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния тонкой пленки TiN.

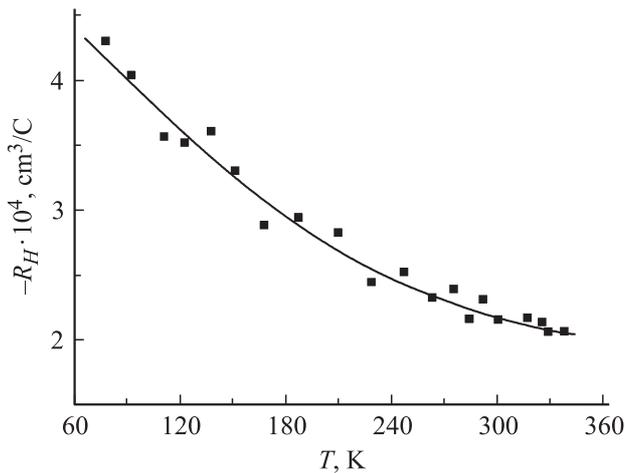


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла для тонких пленок TiN.

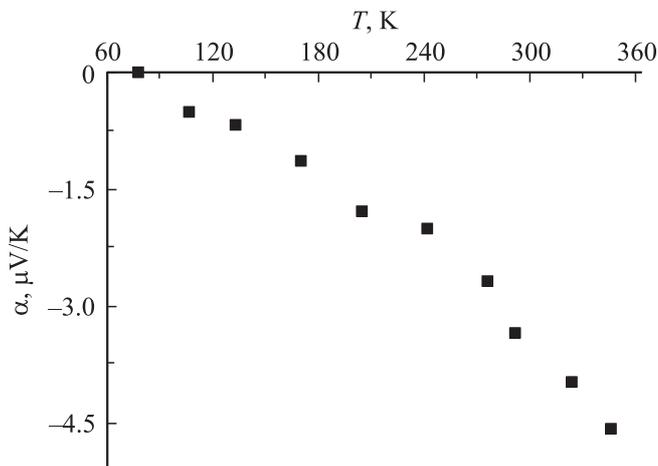


Рис. 4. Зависимость коэффициента термоэдс тонких пленок TiN от температуры.

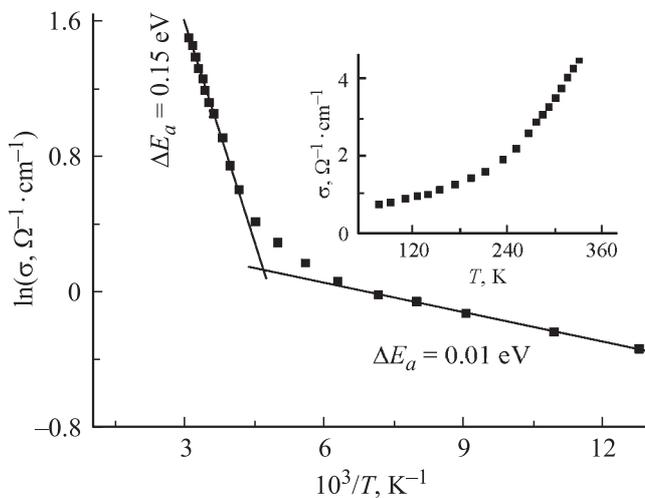


Рис. 5. Зависимость электропроводности тонких пленок TiN от обратной температуры в полулогарифмическом масштабе. На вставке — температурная зависимость электропроводности.

Зависимость коэффициента Холла $R_H = 1/(en)$ от температуры для тонких пленок TiN (рис. 3) свидетельствует о том, что пленки имеют полупроводниковый характер проводимости (R_H уменьшается с ростом T). А его значение при комнатной температуре $R_H = -2.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ хорошо согласуется с литературными данными [2].

С помощью измерений коэффициента Холла и коэффициента термоэдс для тонких пленок TiN установлено, что в явлениях переноса участвуют электроны, т.е. пленки TiN имеют n -тип проводимости.

Коэффициент термоэдс для тонких пленок TiN возрастает по абсолютной величине при повышении температуры (рис. 4), что связано с увеличением концентрации электронов при росте T .

На вставке к рис. 5 приведены измеренные значения электропроводности. Видно, что исследуемые тонкие пленки обладают полупроводниковым типом проводимости, а низкое значение электропроводности по сравнению с приведенным [2,13] связано с наличием кислорода в тонких пленках, который приводит к пассивированию вакансий азота и тем самым уменьшает проводимость материала. Наличие кислорода обусловлено недостаточно высоким вакуумом при технологическом процессе. Но электропроводность этих кислородсодержащих пленок TiN намного выше, чем в случае TiO_2 [23–25].

На рис. 5 приведена зависимость электропроводности σ тонких пленок TiN от обратной температуры в полулогарифмическом масштабе. На ней можно выделить два прямолинейных участка, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости электропроводности.

Энергия активации, которую определили по прямолинейному участку зависимости $\ln \sigma = f(10^3/T)$ для пленки TiN, составляет 0.01 eV в области температур $77 < T < 210 \text{ K}$ и, возможно, соответствует глубине залегания рабочего уровня, образованного лишним (не участвующим в ковалентной химической связи) электроном титана, природа появления которого объяснена далее. При повышении температуры ($210 < T < 330 \text{ K}$) энергия активации увеличивается и достигает значения 0.15 eV. Увеличение энергии активации связано с тем, что электроны с ростом T начинают занимать более высокие уровни в зоне проводимости (выше уровня Ферми), а уровень Ферми вследствие этого при повышении температуры поднимается выше в зоне проводимости. Объясним это более подробно.

При образовании соединения TiN азот, у которого на внешней оболочке расположено пять валентных электронов, отдает их для образования химических связей с ближайшими соседями, а атом титана, у которого на внешней оболочке расположены четыре валентных электрона, отдает три электрона на образование ковалентных связей с азотом (Ti–N), а четвертый электрон оказывается лишним, т.е. не участвует в создании ковалентных связей. Из-за большой диэлектрической

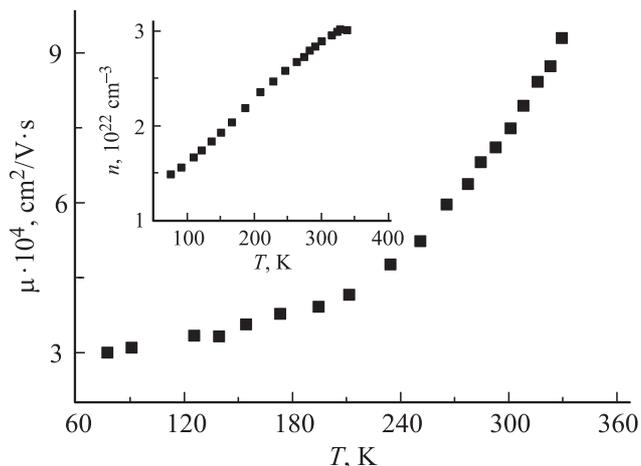


Рис. 6. Температурная зависимость подвижности тонких пленок TiN. На вставке — зависимость концентрации электронов от температуры.

проницаемости среды кулоновское взаимодействие этого лишнего электрона с ядром в значительной мере ослаблено. Достаточно небольшого теплового возбуждения, чтобы оторвать избыточный электрон от атома Ti. Эти электроны создают мелкие донорные уровни в запрещенной зоне TiN, и для их перевода в зону проводимости необходимо затратить небольшую энергию активации. Поэтому в TiN имеет место большая концентрация электронов проводимости, пропорциональная количеству атомов Ti. Поскольку в 1 cm^3 TiN находится $\sim 2.6 \cdot 10^{22}$ атомов Ti, концентрация электронов тоже должна быть $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, что и наблюдается в эксперименте (вставка на рис. 6) и хорошо согласуется с [2,26].

Атом титана, потеряв электрон, превращается в положительно заряженную частицу (ион), неподвижно расположенную в узле кристаллической решетки. Взаимодействие этих ионов со свободными электронами приводит к тому, что в TiN (кроме ковалентной) имеет место металлическая связь. Каждый ионизированный атом создает вокруг себя кулоновское поле. Носители заряда, попадая в область действия этого поля, испытывают кулоновское взаимодействие, вследствие чего искажается их первоначальная траектория. Существенное влияние на рассеяние имеет и концентрация ионов. Чем больше ионов, тем меньше расстояние между ними и тем ближе от заряженного центра должны проходить свободные носители заряда. Поэтому длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации ионов. С увеличением концентрации ионов максимум подвижности уменьшается и смещается в сторону более высоких температур. Таким образом, в случае преобладания рассеяния носителей заряда на ионизированных атомах подвижность увеличивается с ростом температуры, что и наблюдается в нашем случае (рис. 6), а низкие значе-

ния подвижности обусловлены большой концентрацией ионов.

4. Заключение

Исследование поверхностной морфологии тонких пленок показало, что пленки TiN толщиной 100 nm обладают хорошим качеством.

Исследованы спектры рамановского рассеяния, на которых наблюдаются пики, характерные для нитрида титана и свидетельствующие о том, что пленка нитрида титана является поликристаллической.

С помощью исследования кинетических явлений в тонких пленках TiN в интервале температур $77 < T < 330 \text{ K}$ установлено, что пленки TiN обладают полупроводниковым *n*-типом проводимости и концентрация носителей составляет $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, а рассеяние электронов происходит на ионизированных атомах титана.

Энергия активации, которую определили по прямолинейному участку зависимости $\ln \sigma = f(10^3/T)$ в области температур $77 < T < 210 \text{ K}$ для пленки TiN, составляет 0.01 eV. При повышении температуры ($210 < T < 330 \text{ K}$) она увеличивается и достигает значения 0.15 eV.

Список литературы

- [1] G. Gagnon, J.F. Currie, C. Beique, J.L. Brebner, S.G. Gujrathi, L. Onllet. *J. Appl. Phys.* **75**, 1565 (1994).
- [2] П.А. Андриевский, З.М. Дашевский, Г.В. Калинин. *Письма в ЖТФ* **30**, 22, 1 (2004).
- [3] M.S.R.N. Kiran, M. Ghanashyam Krishna, K.A. Padmanabhan. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 1934 (2008).
- [4] M. Tao, D. Udeshi, S. Agarwal, E. Maldonado, W.P. Kirk. *Solid State Electron.* **48**, 335 (2004).
- [5] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук. *ФТП*, в печати (2013).
- [6] G.B. Smith, A. Ben-David, P.D. Swift. *Renew. Energy* **22**, 79 (2001).
- [7] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, K. Pischow, J. de Rijk. *Thin Solid Films* **447–448**, 449 (2004).
- [8] K.H. Chung, G.T. Liu, J.G. Duh, J.H. Wang. *Surf. Coat. Technol.* **188–189**, 745 (2004).
- [9] W. Franks, I. Schenker, P. Schmutz, A. Hierlemann. *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **52**, 1295 (2005).
- [10] Y.L. Jeyachandran, Sa.K. Narayandass, D. Mangalaraj, Sami Areva, J.A. Mielczarski. *Mater. Sci. Eng. A* **445–446**, 223 (2007).
- [11] L. Escobar-Alarcon, E. Camps, M.A. Castro, S. Muhl, J.A. Mejia-Hernandez. *Appl. Phys. A* **81**, 1221 (2005).
- [12] Gaoling Zhao, Tianbo Zhang, Tao Zhang, Jianxun Wang, Gaorong Han. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 1272 (2008).
- [13] Г.В. Самсонов. *Нитриды*. Наук. думка, Киев (1969). 350 с.
- [14] М.Н. Солован, П.Д. Марьянчук, В.В. Брус. *Восточно-европейский журн. передовых технологий* **6/12**, 34 (2012).
- [15] V.V. Brus, M.I. Ilyashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytskiy. *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 125 006 (2011).
- [16] V.V. Brus. *Solar Energy* **86**, 1600 (2012).

- [17] J.A. Thornton. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4/6**, 3059 (1986).
- [18] A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, S. Bourgeois, M.C. Marco de Lucas, L. Imhoff. *J. Power Sources* **194**, 93 (2009).
- [19] M. Stoehr, C.-S. Shin, I. Petrov, J.E. Greene. *J. Appl. Phys.* **110**, 083 503 (2011).
- [20] W. Moller, R. Kaiser, H. Bilz. *Phys. Lett. A* **32**, 171 (1970).
- [21] C.-S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov, J.E. Greene. *J. Appl. Phys.* **93**, 6025 (2003).
- [22] C.-S. Shin, S. Rudenja, D. Gall, N. Hellgren, T.-Y. Lee, I. Petrov, J.E. Greene. *J. Appl. Phys.* **95**, 356 (2004).
- [23] М.Н. Солован, П.Д. Марьянчук, В.В. Брус, О.А. Парфенюк. *Неорган. материалы* **48**, 1154 (2012).
- [24] V.V. Brus, M.I. Pashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 055 008 (2012).
- [25] В.В. Брус, М.И. Илашук, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий, Б.Н. Грицюк. *ФТП* **45**, 1109 (2011).
- [26] S. Kadelec, J. Musil, J. Vyskocil. *Surf. Coat. Technol.* **54–55**, 287 (1992).