

12.1;13.1

Синтез тонких пленок $MgAl_2O_4$ анодным испарением Al и Mg в дуге низкого давления (Ar/O_2 , 1 Pa)

© Н.В. Гаврилов, Д.Р. Емлин, А.И. Медведев

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: erd@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 11 июля 2023 г.

В окончательной редакции 20 октября 2023 г.

Принято к публикации 9 ноября 2023 г.

Реактивным анодным испарением Al и Mg в дуге низкого давления (Ar/O_2 , 1 Pa) и осаждением паров при $\sim 400^\circ C$ синтезированы пленки алюмомагниевого шпинели. Низкотемпературный синтез пленок происходил в условиях воздействия потока ионов ($25\text{--}100\text{ eV}$, $1\text{--}2\text{ mA/cm}^2$) со значительным содержанием металлических ионов. Пленки кубической шпинели имели сильную текстуру (100) и уровень микроискажений кристаллической решетки $\sim 1\%$. Скорость осаждения пленок с регулируемым в пределах $1.2\text{--}2.4$ относительным содержанием атомов Al и Mg составляла $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m/h}$.

Ключевые слова: анодное испарение, ионная бомбардировка, алюмомагниевого шпинель, самонакаливаемый катод, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57041.19681

Алюмомагниевого шпинель $MgAl_2O_4$ (АМШ) обладает высокой химической и термической стойкостью, высокой температурой плавления и твердостью, прозрачностью в широком спектральном диапазоне. Тонкие пленки АМШ перспективны для применения в качестве термобарьерных и буферных слоев и отражающих оптических покрытий [1]. В настоящее время пленки АМШ получают преимущественно методами, основанными на химических реакциях, такими как химическое осаждение из паровой фазы, в том числе металлоорганическое химическое осаждение, атомно-слоевое осаждение, нанесение с помощью плазменной струи и т.д. [1]. Физическое паровое осаждение пленок АМШ реализовано путем испарения [2] или распыления [3] мишеней из соединения $MgAl_2O_4$. В экспериментах с реакционным распылением чистых металлов Al и Mg в дуальном магнетроне при увеличении концентрации алюминия осаждаемые пленки переходили из кристаллического (MgO) в аморфное состояние [4]. Энергия атомов на поверхности пленки при температуре 500 K не обеспечивала преодоления активационного барьера реакции образования шпинели, поэтому увеличение концентрации атомов алюминия приводило к росту концентрации вакансий и аморфизации пленок MgO .

Известно, что температура кристаллизации пленок, в том числе оксидных, может быть снижена под действием ионной бомбардировки, которая увеличивает энергию атомов на поверхности растущего покрытия и повышает их диффузионную подвижность [5]. Так, в [6] было показано, что бомбардировка поверхности растущей пленки оксида алюминия потоком ионов с энергией до 100 eV и плотностью тока до 20 mA/cm^2 приводит к снижению температуры формирования $\alpha\text{-Al}_2O_3$ в пленке, осаждаемой методом реакционного термического испарения

Al, до $500\text{--}550^\circ C$, тогда как в равновесных условиях температурный интервал превращения $\gamma\text{-Al}_2O_3$ в α -фазу находится в диапазоне $850\text{--}1050^\circ C$, а полностью переход завершается при $1200\text{--}1300^\circ C$.

Цель настоящей работы состоит в получении кристаллической АМШ отдельным испарением Al и Mg в дуговом разряде низкого давления с самонакаливаемым полым катодом. Такой разряд способен длительно функционировать в режиме генерации кислородной плазмы, а также обеспечивает возможность регулировать в широких пределах интенсивность ионного сопровождения и скорость осаждения пленок [7].

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Ток разряда с полым катодом I замыкается на два тигля 2, 3, имеющих анодный потенциал, и стержневой анод 4. Мощность нагрева графитовых анодных электродов определяется величинами тока и анодного падения потенциала. Изменением токов в цепях тиглей, в которые отдельно загружают Al и Mg, регулируют скорость испарения каждого из металлов. Величина тока в цепи стержневого анода влияет на плотность плазмы и соответственно на плотность тока ионного сопровождения. Температура образцов 5 зависит от интенсивности ионного сопровождения и регулируется с помощью радиационного нагревателя 6.

Основная трудность формирования потока паров алюминия и магния, соотношение парциальных давлений паров металлов в котором обеспечивает требуемый состав осаждаемых пленок, заключается в том, что, несмотря на близкие значения температуры плавления Al ($660.4^\circ C$) и Mg ($650^\circ C$), давление их насыщенных паров при одинаковых температурах различается на несколько порядков величины [8]. Поэтому, чтобы получить парциальное давление паров этих металлов

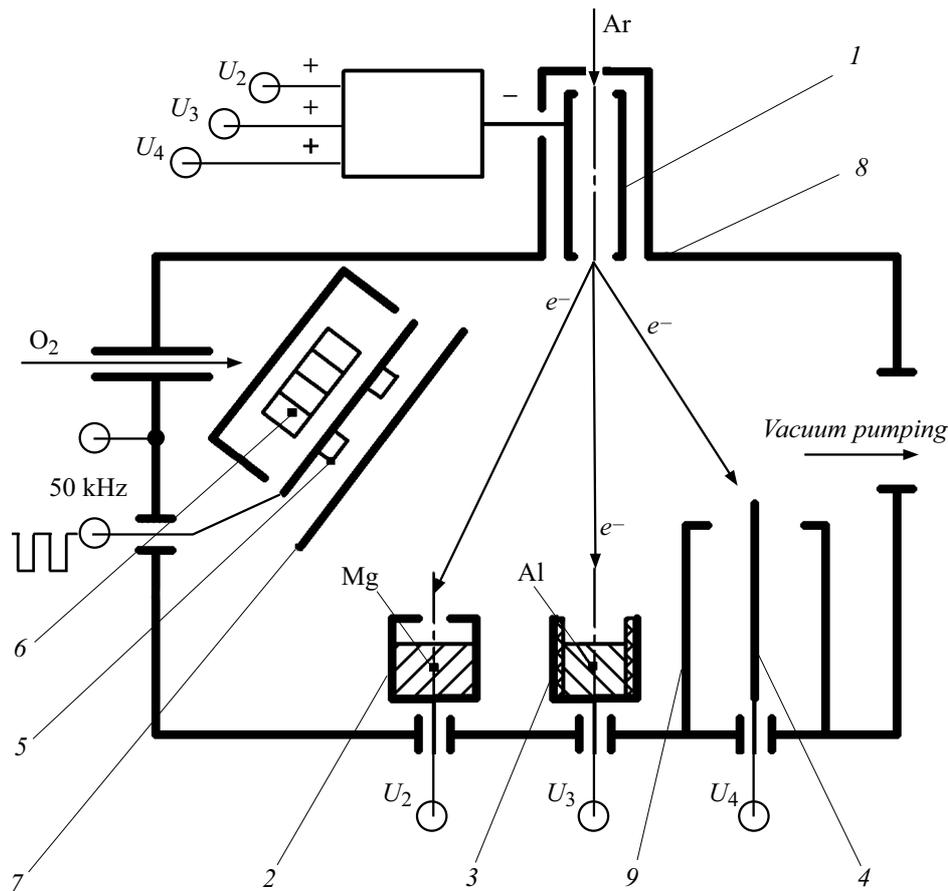


Рис. 1. Схема установки для нанесения тонких пленок $MgAl_2O_4$: самонакаливаемый катод (1), тигли (2, 3), стержневой анод (4), образцы (5), нагреватель (6), заслонка (7), вакуумная камера (8), экран (9).

~ 10 Pa, при котором обеспечивается приемлемая скорость осаждения пленок, нужно нагреть Mg до температуры порядка 500°C , тогда как для Al требуется температура $\sim 1350^\circ\text{C}$. Однако при реакционном испарении Mg из твердого состояния на его поверхности формируется пленка оксида, которая блокирует испарение. Уменьшение размера апертуры Mg-тигля и повышение тока в цепи тигля, на внешней поверхности которого формируется непроводящая оксидная пленка, позволили реализовать режим испарения Mg из расплава и уменьшить поступление кислорода внутрь тигля, что обеспечило стабильное испарение магния. Взаимодействие алюминия с углеродом в процессе испарения Al из графитового тигля при температурах свыше 1200°C приводит к образованию на стенках тигля карбида алюминия [9], который в отличие от графита смачивается алюминием. Это способствует выходу пленки жидкого Al на внешнюю поверхность тигля. Экранировка внутренней стенки тигля керамической трубкой позволила устранить этот источник нестабильности процесса испарения алюминия.

Разрядная система с самонакаливаемым катодом и испаряемым анодом стабильно функционирует в режиме осаждения оксидных покрытий при подаче Ar

($100\text{ cm}^3/\text{min}$) через катодную полость и напуске O_2 ($35\text{ cm}^3/\text{min}$) в объем. Появление паров металлов приводит к снижению напряжения горения дуги. Так, при испарении магния в дуге с током 2 A напряжение снижается с 80 до 54 V. Высокая температура ($\sim 1000^\circ\text{C}$) стержневого анода обеспечивает быстрое реиспарение атомов металла, что препятствует формированию оксидных пленок на аноде, затрудняющих горение разряда. При этом вследствие низкого парциального давления углерода в объеме его возможная примесь в пленках оказывается меньше нижнего предела обнаружения методом энергодисперсионной спектроскопии.

После загрузки тиглей и установки подложек камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления 10^{-3} Pa, затем через катодную полость подавался аргон и зажигался разряд на стержневой анод (20 A, 50 kHz, $10\text{ }\mu\text{s}$), прикладывалось отрицательное импульсное напряжение смещения на держатель образцов (-500 V , 50 kHz, $10\text{ }\mu\text{s}$) и производилась очистка поверхности подложек ионным распылением. При использовании подложек из монокристаллического кремния Si(100) с буферным слоем тонкого SiO_2 подготовка образцов ограничивалась очисткой в ультразвуковой ванне с растворителем, ионная обработка не проводилась.

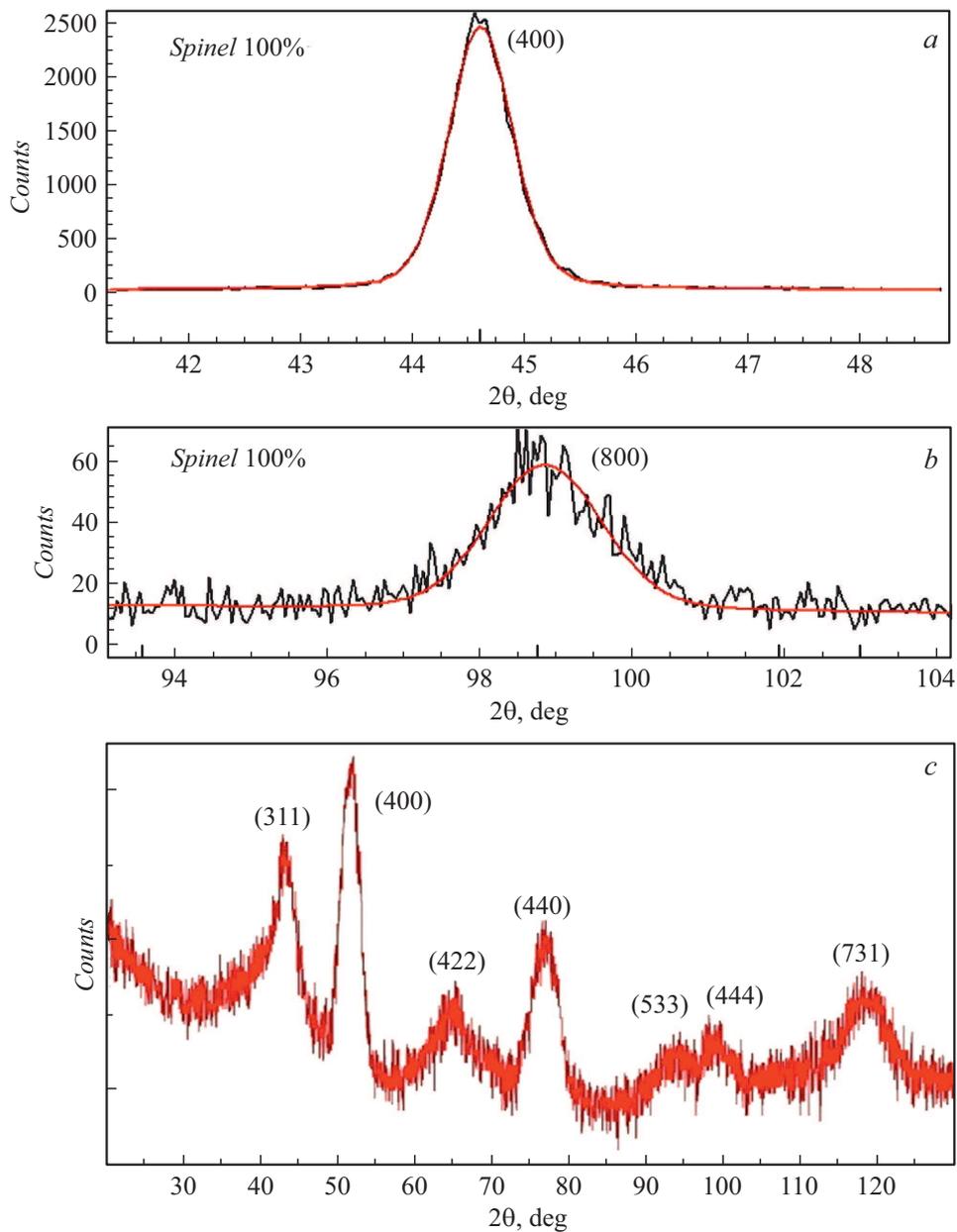


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленки АМО на Si-подложке, полученные в режиме θ – 2θ -сканирования линии (400) (a) и (800) (b) и в режиме скользящего падения пучка под углом 5° (c).

Затем в объем камеры подавали кислород и устанавливали токи нагрева в цепях тиглей. При достижении установившихся значений температуры тиглей задавали величину напряжения смещения (25–100 V), открывали заслонку и корректировали температуру подложек изменением мощности внешнего нагрева. Содержание металлов в паровом потоке контролировали измерением амплитуды линий возбужденных атомов Al (394.4 nm) и Mg (517.3 nm) в спектре излучения плазмы. Соотношение амплитуд линий, при котором обеспечивается стехиометрический состав АМО, было определено в предварительных экспериментах. Фазовый и элементный состав пленок анализировались методами рентгеновской

дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Пленки, осажденные при низких температурах (250°C), содержали одну кристаллическую фазу (MgO). Фаза АМО формировалась при температурах свыше 400°C в условиях ионного сопровождения ($1\text{--}2\text{ mA/cm}^2$, $25\text{--}100\text{ eV}$), без которого при температурах до 600°C формировались аморфные пленки, отжиг которых в атмосфере (2 h, 800°C) не приводил к образованию АМО.

Дифрактограммы пленки АМО, осажденной на подложку Si(100)/SiO₂ при температуре 400°C и напряжении смещения -25 V , были получены в стан-

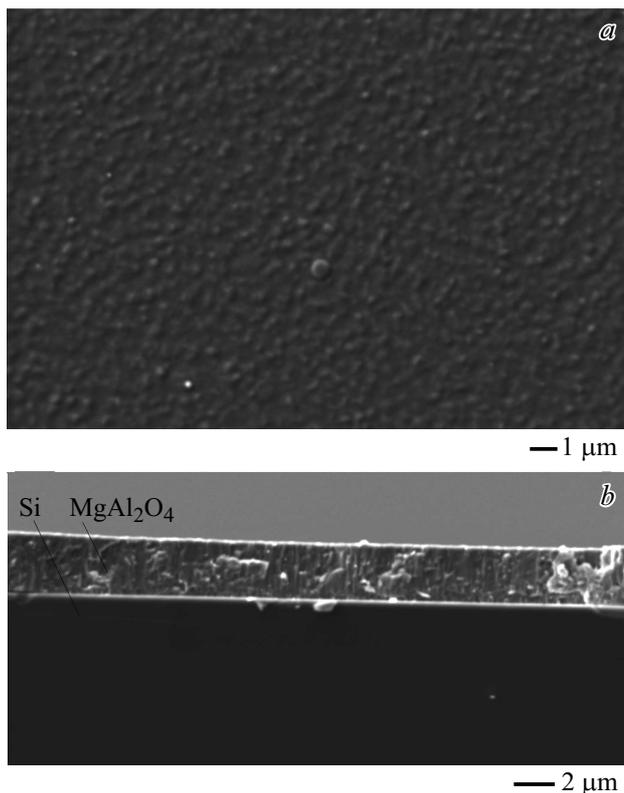


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (b) пленки MgAl_2O_4 .

дартном режиме $\theta-2\theta$ -сканирования на дифрактометре D8 DISCOVER на медном излучении ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$). Дифрактограммы содержат линию Si(400) и линии кубической АМШ, расположенные при $2\theta = 44.61^\circ$ (400) и 98.76° (800), которые смещены в направлении меньших углов относительно табличных значений 44.833 и 99.347° соответственно (JCPDS pdf 00-021-1152) (рис. 2, а, b). Обработка дифрактограмм выполнялась с использованием программы TOPAS 3. Полученные результаты свидетельствуют о формировании сильно текстурированной пленки с высокой степенью разориентации кристаллической решетки АМШ, уровень микроискажений которой составил 1.3%, размер области когерентного рассеяния 51 nm, период кристаллической решетки $a = 0.8122$ nm, тогда как табличное значение составляет $a = 0.80831$ nm. В режиме скользящего падения пучка под углом 5° на дифрактометре Pananalytical Empyrean на излучении кобальта в геометрии параллельного пучка детектированы многочисленные сигналы от поликристаллической шпинели (рис. 2, с). Отметим, что возникновение сильной текстуры пленок в условиях низкотемпературной кристаллизации под действием ионной бомбардировки наблюдалось нами ранее при синтезе пленок α -оксида алюминия [6].

На рис. 3 показаны изображения поверхности пленки АМШ и ее поперечного сечения, полученного методом скола. Использовался сканирующий электронный

микроскоп EVO LS 10 Carl Zeiss NTS. Пленка имеет плотную столбчатую структуру. Толщина пленки, осаждавшейся в течение 1 h, составила $2.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Плотность пленки, оцененная по изменению массы образца и толщине пленки, составила $3.6 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$, что близко к известным данным для стехиометрической шпинели (3.58 g/cm^3) [1]. Элементный состав пленки, измеренный энергодисперсионным рентгеновским методом, характеризуется соотношением $\text{Mg}:\text{Al}:\text{O} = 16.79:22.89:60.32$ (at. %), при этом избыток Mg не привел к выделению второй фазы.

Предварительно установлено, что при температуре более 400°C в условиях ионной бомбардировки при увеличении потока алюминия относительно стехиометрического формируются пленки со структурой АМШ и атомным соотношением $\text{Al}:\text{Mg} > 2$. При увеличении потока паров магния существенно выше стехиометрического формировались двухфазные пленки, в которых при примерно одинаковом содержании фаз MgAl_2O_4 и MgO наблюдалось возникновение текстуры с доминированием близкорасположенных линий шпинели (400) при $2\theta = 43.45^\circ$ ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$) и MgO (100) при $2\theta = 42.85^\circ$ ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$). Влияние соотношения Mg и Al в паровом потоке на фазовый состав, микроструктуру и свойства получаемых пленок будет предметом отдельного исследования.

Микротвердость H_v пленок измерялась с использованием динамического ультрамикротвердомера DУН-211/211S (Shimadzu) при глубине проникновения индентора, равной 0.1 от толщины пленки. Величина микротвердости H_v пленок зависела от их элементного и фазового состава. Для однофазных пленок АМШ величина H_v обычно составляла 13–15 GPa. Пленки со значительным избытком магния имели микротвердость не более 8 GPa, что близко к значениям H_v для периклаза MgO . Микротвердость показанной на рис. 3 пленки с высоким уровнем микронапряжений (1.3%) находилась в интервале 17–25 GPa. При увеличении энергии ионов от 25 до 100 eV возрастала доля отслоений, что свидетельствует о росте внутренних напряжений в пленке.

Таким образом, отдельным испарением металлов в Ar/O_2 -дуге низкого давления при температуре осаждения свыше 400°C с ионным сопровождением ($25-100 \text{ eV}$, $1-2 \text{ mA/cm}^2$) синтезированы пленки кубической алюмомагниево-шпинели, имеющие плотную столбчатую структуру. Метод отдельного испарения позволяет в широких пределах регулировать относительное содержание Al и Mg в пленках шпинели. Именно интенсивное ионное сопровождение обеспечило формирование структуры шпинели в пленках, полученных реактивным испарением, при сопоставимых значениях температуры и скорости осаждения пленок в наших экспериментах и в системе с магнетронным распылением [4] (400°C , $3 \mu\text{m/h}$ и 500 K , $6 \mu\text{m/h}$ соответственно).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-1348 в рамках мероприятия № 3.2.7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Ganesh, *Int. Mater. Rev.*, **58** (2), 63 (2013). DOI: 10.1179/1743280412Y0000000001
- [2] A.V. Stanchik, V.F. Gremenok, E.L. Trukhanova, V.V. Khoroshko, S.X. Suleymanov, V.G. Dyskin, M.U. Djanklich, N.A. Kulagina, S.Y. Amirov, *Comput. Nanotechnol.*, **1**, 125 (2022). DOI: 10.33693/2313-223X-2022-9-1-125-131
- [3] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, A. Bearzotti, G. Petrocco, A. D'Amico, C. Di Natale, *Sensors Actuators B*, **7**, 460 (1992). DOI: 10.1016/0925-4005(92)80344-W
- [4] M. Saraiva, R. Persoons, D. Depla, *J. Appl. Phys.*, **111**, 103532 (2012). DOI: 10.1063/1.4722173
- [5] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A.A. Voevodin, A. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 1084 (1997). DOI: 10.1116/1.580434.
- [6] А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, П.В. Третников, А.В. Чукин, А.И. Меньшаков, С.О. Чолах, *Изв. вузов. Физика*, № 10, 144 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/10/144 [A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilov, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin, A.I. Men'shakov, S.O. Cholakh, *Russ. Phys. J.*, **63**, 1797 (2021). DOI: 10.1007/s11182-021-02236-2].
- [7] Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, Д.Р. Емлин, П.В. Третников, А.В. Чукин, *ЖТФ*, **89** (6), 861 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47632.214-18 [N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, D.R. Emlin, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin, *Tech. Phys.*, **64**, 807 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219060082].
- [8] R.E. Honig, *RCA Rev.*, **18**, 195 (1957).
- [9] А.Д. Зимон, *Адгезия пленок и покрытий* (Химия, М., 1977).