

05

Влияние термообработки на структуру пленок оксида тантала, выращенных на титане

© В.А. Жабрев, Ю.А. Быстров, Л.П. Ефименко, А.Е. Комлев,
В.Г. Барышников, А.А. Коломийцев, В.И. Шаповалов

Институт химии силикатов РАН, С.-Петербург

E-mail: efimenko@isc1.nw.ru

С.-Петербургский государственный электротехнический университет
„ЛЭТИ“

Поступило в Редакцию 12 сентября 2003 г.

В окончательной редакции 22 декабря 2003 г.

Исследованы аморфные пленки оксида тантала, осажденные на титановую подложку методом магнетронного реактивного распыления. Установлено, что отжиг при температурах выше 600°С приводит к кристаллизации пленок с образованием фазы β -Ta₂O₅. При термообработке в воздушной атмосфере подложка окисляется с образованием диоксида титана в модификации рутила.

Пленки оксида тантала обладают широким спектром физических свойств, что позволяет использовать их для решения разнообразных задач современной электроники.

Электретные свойства пленок оксида тантала представляют особый интерес, поскольку установлено [1,2-4], что квазистатическое электрическое поле стимулирует регенеративные биологические процессы в живой ткани. Следует ожидать, что осаждение пленок оксида тантала на титановые фиксаторы и имплантаты [5,6] приведет к повышению эффективности процессов остеосинтеза и остеointegrации. В литературе

отсутствуют систематические исследования физико-химических свойств структуры Ta₂O₅/Ti.

В данной работе исследованы общие закономерности кристаллизации аморфных пленок оксида тантала, выращенных на титановой подложке методом магнетронного реактивного распыления.

Пленки получены в типовой высоковакуумной системе при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Аксиальный магнетрон с мишенью из химически чистого тантала работал на постоянном токе. Установка снабжена ионной очисткой. Пленки выращены в газовой среде Ag + O₂ при температуре подложки 300°C. Использованы подложки из листового неполированного титана размером 12 × 12 mm.

Методами оптической эллипсометрии и спектрофотометрии в видимой области спектра установлено, что толщина пленок составляет величину порядка 0.3 μm.

Методом электронно-зондового микроанализа на установке Камебакс исследован химический состав пленок и проведена оценка их толщины. Анализ выполнен с поверхности напыленных слоев по линиям TaM_α, TiK_α при ускоряющих напряжениях электронов 5 и 10 kV.

Установлено, что при напряжении 5 kV размеры зоны генерации рентгеновского излучения линии TaM_α меньше толщины пленки, так как интенсивность линии подложки TiK_α находилась на уровне фона. При данном напряжении электронов 5 kV определен химический состав аморфной пленки: (29.2 ± 1.8) Ta – (70.8 ± 1.8) O, at. %. Видно, что после напыления состав пленок близок стехиометрическому составу оксида тантала Ta₂O₅ (28.6 Ta – 71.4 O, at. %).

При ускоряющем напряжении электронов 10 kV размеры зоны генерации рентгеновского излучения линии TaM_α превышали толщину пленки, о чем свидетельствовал значительный уровень сигнала линии TiK_α.

Оценка пространственного разрешения для TaM_α-линии выполнена по методике [7]. Сопоставление результатов расчета и реальных размеров зоны генерации при 5 и 10 kV показало, что эффективная толщина пленки находится в пределах 0.1–0.4 μm. Следует отметить, что данная оценка толщины пленки основана на усреднении поверхностной плотности вещества. Результаты оценки толщины пленки методом электронно-зондового микроанализа находятся в согласии с результатами измерения толщины пленки оптическими методами.

Рентгенофазовый анализ выполнен на установке ДРОН-2 с использованием излучения CuK_α. Проведено исследование пленок как непосред-

Результаты рентгенофазового анализа пленок

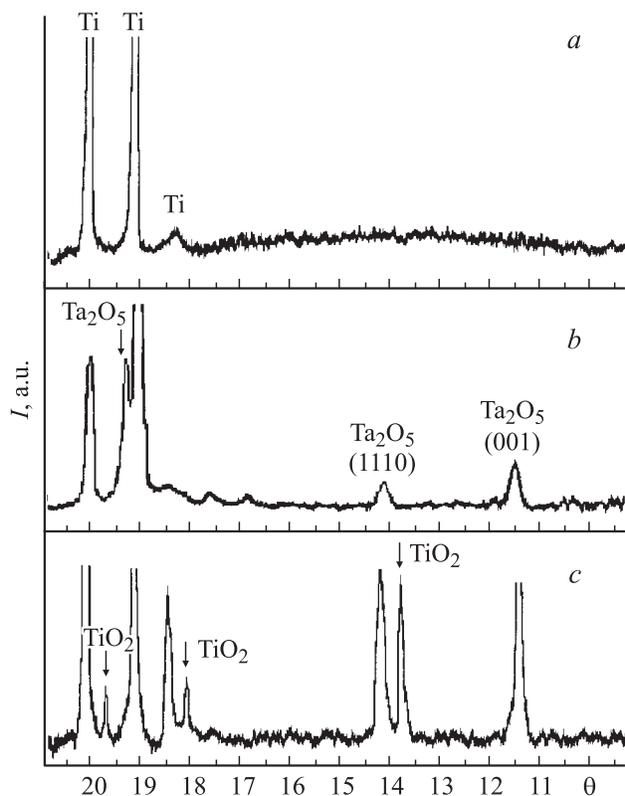
Условия получения	Данные РФА	Характеристика пленки
После напыления	Ti, аморфная фаза	Аморфная
500°С, 1 h, воздух	То же	То же
600°С, 1 h, воздух	Ti, TiO ₂ —рутил, Ta ₂ O ₅	То же
700°С, 1 h, воздух	То же	Кристаллическая
700°С, 1 h, вакуум	Ti, Ta ₂ O ₅	То же

ственно после напыления, так и после дополнительной термообработки, проведенной в воздушной атмосфере или вакууме (при остаточном давлении ниже 10^{-3} mm Hg). Время отжига составляло 1 h. Результаты рентгенофазового анализа (РФА), выполненного с поверхности пленок, представлены в таблице.

Как видно из таблицы, после напыления (см. рисунок, *a*) пленка является аморфной. Дифрактограмма практически полностью исчерпывается пиками титана. После термообработки на воздухе при 500°С в течение 1 h пленка остается аморфной (дифракционная картина не изменяется, новые пики отсутствуют). Повышение температуры термообработки до 600°С не приводит к структурным изменениям в пленке Ta₂O₅. Однако начинают появляться пики оксида титана со структурой рутила, что свидетельствует о процессе окисления титановой подложки.

Термообработка при 700°С в течение 1 h как в вакууме, так и на воздухе приводит к кристаллизации пленки. Изменяется дифракционная картина — аморфная фаза практически исчезает, на дифрактограмме появляются ярко выраженные максимумы, отвечающие оксиду β -Ta₂O₅. Кроме того, при отжиге в воздушной атмосфере идет окисление подложки (имеются интенсивные пики TiO₂ в модификации рутила). Дифрактограммы свидетельствуют о текстуре роста кристаллитов Ta₂O₅. Преимущественная ориентация кристаллитов отвечает направлению $\langle 001 \rangle$ орторомбической модификации Ta₂O₅. Отношение интенсивностей основных пиков Ta₂O₅ I(001)/I(1.11.0) в нашем случае равно 2, в то время как в порошковой композиции данное отношение равно 0.85.

Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными по закономерностям кристаллизации аморфных пленок Ta₂O₅, полученных разными методами на диэлектрических и полупроводниковых подложках (монокристаллический кремний, кварц, стекло, керамика) [8–16]. Отжиг этих пленок при температуре 500°С



Дифрактограммы пленок после осаждения (а) и термообработки 700°C, 1 h в вакууме (b) или на воздухе (c).

даже в течение 100 h не приводит к началу кристаллизации [14]; при температуре 600°C требуются десятки часов термообработки для получения 20–30 vol.% кристаллической фазы [14], при 700°C пики кристаллической фазы Ta₂O₅ обнаруживаются уже после 60 s отжига [16]. Таким образом, закономерности кристаллизации пленок Ta₂O₅ на диэлектрических, полупроводниковых и титановых подложках аналогичны.

Выводы. Методом магнетронного реактивного распыления на титановых подложках получены аморфные пленки Ta₂O₅ состава, близкого к стехиометрическому.

Установлено, что отжиг в кислородсодержащей атмосфере приводит к окислению титановой подложки — на гетерогенной границе образуется промежуточный слой диоксида титана в модификации рутила.

Температурно-временные режимы кристаллизации, полученные в настоящей работе для пленок Ta₂O₅ на титановой подложке, согласуются с имеющимися в литературе данными для диэлектрических и полупроводниковых подложек. Таким образом, физико-химическая природа подложки не оказывает существенного влияния на закономерности процесса кристаллизации аморфных пленок оксида тантала.

Исследование проводилось при финансовой поддержке РФФИ, грант 04-03-32253-а.

Список литературы

- [1] Моргунов М.С., Мухабаба В.М., Таиров В.Н. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3431–3436.
- [2] Ефашкин Г.В., Ченуров А.К. // Электретный эффект и электрическая релаксация. М.: МИЭМ, 1979. С. 226–237.
- [3] Wang Z., Wang J., Xia Z. et al. // Proc. 9th Int. Symp. on Electrets IEEE Report (ISE 9). 1996. P. 784–787.
- [4] Jiang J., Cui L., Song C. et al. // Proc. 10th Int. Symp. on Electrets IEEE Report (ISE 10). 1999. P. 171–173.
- [5] Silva R.A., Walls M., Rondot B. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2002. V. 13. N 5. P. 495.
- [6] Matsuno H., Yokoyama A., Watari F. et al. // Biomat. 2001. V. 22. N 11. P. 1253.
- [7] Руд С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 424 с.
- [8] Fu Z.-W., Chen L.-Y., Qin Q.-Z. // Thin Solid Films. 1999. V. 340. N 1–2. P. 164.
- [9] Ozer N. // J. Sol-Gel Sci. and Tech. 1997. V. 8. N 1/2/3. P. 703.
- [10] Ghodsi F.E., Tepehan F.Z., Tepehan G.G. // Thin Solid Films. 1997. V. 295. N 11.
- [11] Kukli K., Aarik J., Aidla A. et al. // Thin Solid Films. 1995. V. 260. P. 135.
- [12] Kukli K., Ritala M., Matero R. et al. // J. Crystal Growth. 2000. V. 212. N 3–4. P. 459.
- [13] Franke E., Schubert M., Trimble C.L. et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 388. N 1–2. P. 283.
- [14] Beckage P.J., Knorr D.B., Wu X.M. // J. Mater. Sci. (full set). 1998. V. 33. N 17. P. 4375.
- [15] Peng-Heng Chang, Hung-Yu Liu. // Thin Solid Films. 1995. V. 258. P. 56.
- [16] Pignolet A., Rao G.M., Krupanidhi S.B. // Thin Solid Films. 1995. V. 258. P. 230.