

## Влияние бомбардировки ионов $O_2^+$ на состав и структуру TiN

© З.А. Исаханов, Ю.Е. Умирзаков, М.К. Рузибаева, С.Б. Донаев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан,  
100125 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: isakhanov@aie.uz

(Поступило в Редакцию 23 июня 2014 г.)

В работе показано, что имплантация ионов  $O_2^+$  при низких энергиях ( $E_0 \leq 2-3$  keV) и высоких дозах ( $D \geq 10^{16}$  cm $^{-2}$ ) приводит к существенному изменению состава и аморфизации приповерхностных слоев TiN. Постимплантационный отжиг при  $T \approx 950-1000$  K в течение 30 min приводит к формированию поликристаллической пленки с примерным составом TiN $_{0.6}$ O $_{0.4}$ . Анализ фотоэлектронных спектров дает возможность предположить, что пленки TiN и TiN $_{0.6}$ O $_{0.4}$  являются узкозонными вырожденными полупроводниками *n*-типа.

### Введение

Покрытия на основе нитридов и оксинитридов титана широко используются в различных областях народного хозяйства, в частности, в электронной технике, машиностроении, авиастроении и медицине [1–6]. Пленки оксинитрида титана находят широкое применение для изготовления солнечных фотоприемников, датчиков видимого и УФ-излучений, газовых сенсоров используются в качестве фотокатализаторов и антиотражающих покрытий. Использование их прежде всего связано с тем, что эти покрытия обладают уникальными сенсорными, оптическими и механическими свойствами, улучшают биологическую совместимость и антитромбогенные свойства сердечнососудистых имплантатов [7–9]. Перспективным направлением также является применение пленок оксинитрида титана в качестве high-*k*-диэлектрика в МОП (металл–окисел–полупроводник) структурах при изготовлении СБИС (сверхбольшие интегральные схемы) [5,6].

В настоящее время, стехиометрический состав, кристаллическая структура и физические свойства нитрида и оксинитридов титана с разным содержанием Ti, N и O и их изменение при различных внешних воздействиях, например при ионной бомбардировке, хорошо изучены [4,10–14]. В этих работах покрытия TiN и TiON в основном получены методом реактивного магнетронного распыления. Толщина покрытий составляла  $d \geq 200$  nm. Однако до настоящего времени малоизученным является процесс формирования тонких слоев ( $d \leq 10-15$  nm) трехкомпонентных соединений в приповерхностной области TiN при имплантации ионов активных элементов, в частности, кислорода.

Поэтому данная работа посвящена изучению влияния низкоэнергетической имплантации ионов  $O_2^+$  и последующего отжига на морфологию, энергетическую зонную и кристаллическую структуры поверхности TiN.

### 1. Методика эксперимента

Исследования проводились с использованием комплекса методов: электронной оже-спектроскопии (ЭОС),

фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). При снятии ВИМС использовался метод стимулирования вторичной отрицательной ионной эмиссии (ВОИЭ) с предварительной имплантацией ионов Cs $^+$  и последующим нагревом [15]. Оже-спектры снимались с помощью электростатического анализатора типа Юза–Рожанского с разрешающей способностью 0.2%. В настоящей работе в основном изучался монокристалл TiN толщиной 8–10  $\mu$ m, полученный методом ионно-плазменной технологии на поверхности стали. Имплантация ионов  $O_2^+$  проводилась с энергией  $E_0 = 0.5-5$  keV при дозе  $D \geq 10^{16}$  cm $^{-2}$ .

### 2. Результаты и их обсуждение

Перед исследованием образцы TiN обезгаживались при  $T = 1800$  K в условиях сверхвысокого вакуума ( $P \approx 10^{-7}$  Pa). Результаты ВИМС и ЭОС показали, что на поверхности хорошо очищенного TiN концентрация примесных атомов (O и C) не превышает 0.5–1 at%, имеется 5–6 at% избыточных (несвязанных с атомами N) атомов Ti.

На рис. 1 приведены РЭМ картина и АСМ-изображение поверхности TiN. Видно, что поверхностная область необлученного образца представляет собой отдельные монокристаллические блоки размерами от 100 до 200–250 nm (рис. 1, *a*), а среднее значение высоты рельефа составляет  $\sim 145$  nm (рис. 1, *b*).

Имплантации ионов  $O_2^+$  в зависимости от энергии и дозы ионов приводили к заметному изменению состава, структуры и свойств поверхностных слоев TiN. Наиболее существенные изменения наблюдались при низких энергиях ( $E_0 \leq 2-3$  keV) и высоких дозах ( $D > 10^{16}$  cm $^{-2}$ ) облучения. При этом поверхностная область полностью разупорядочивается, а в оже-спектре наряду с пиками TiN появляются пики, характерные для Ti–N–O и несвязанных атомов N и O. Постимплантационный отжиг при  $T \approx 950-1000$  K в течение 30 min приводил к кристаллизации приповерхностных

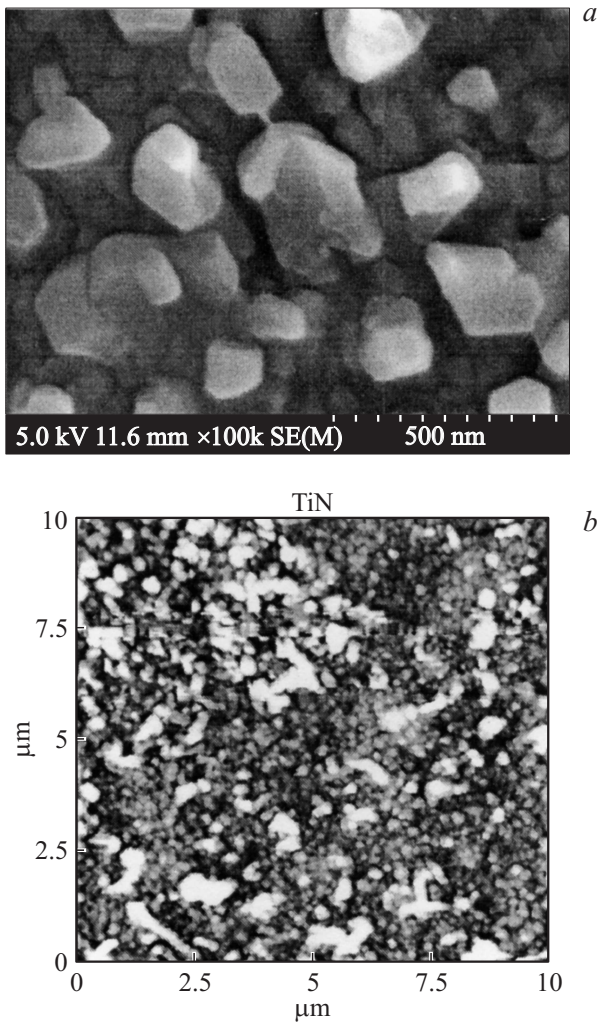


Рис. 1. РЭМ (а) и АСМ (b) изображенная поверхности TiN.

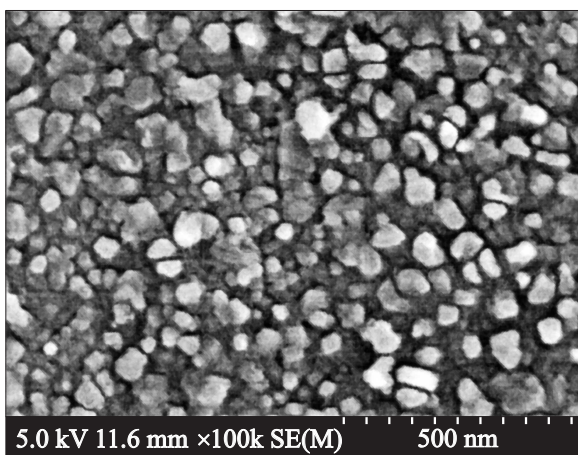


Рис. 2. РЭМ изображение поверхности трехкомпонентного соединения Ti-N-O, полученного после прогрева TiN, имплантированного ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 1 \text{ keV}$ ,  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

слоев и образованию сплошной пленки трехкомпонентного соединения Ti-N-O. Как видно из рис. 2, при

этом, как и в случае TiN, в приповерхностной области формируются отдельные монокристаллические блоки, однако их размеры в 3–5 раза меньше, чем в случае TiN. Результаты ЭОС и ВИМС показали, что в последнем случае концентрация атомов Ti, N и O на поверхности составляет 49, 29, 22 at% соответственно. Можно полагать, что после нагрева при  $T = 1000 \text{ K}$  формируется поликристаллическая пленка с примерным составом  $TiN_{0.6}O_{0.4}$ . Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению концентрации кислорода.

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры Ti, TiN и  $TiN_{0.6}O_{0.4}$ , полученные при  $\hbar\omega = 10.8 \text{ eV}$ . За начало отчета взята энергия Ферми  $E_F$  чистой поликристаллической пленки Ti. При этом энергетическое положение  $E_F$  этих образцов совпадает. Видно, что начало кривой энергетического распределения (КЭР) фотоэлектронов для TiN на  $\sim 0.5 \text{ eV}$ , а  $TiN_{0.6}O_{0.4}$  на  $\sim 0.6 \text{ eV}$  смещены в сторону меньших энергий относительно КЭР чистого титана. Это показывает, что TiN и  $TiN_{0.6}O_{0.4}$  являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 0.5$  и  $0.6 \text{ eV}$  соответственно. Средство к электрону этих пленок составляет  $\chi \approx 4.2 \text{ eV}$  (таблица). Так как удельное сопротивление TiN очень маленькое ( $\rho \approx (10-15) \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ), можно полагать, что он является вырожденным полупроводником n-типа. На КЭР фотоэлектронов чистого Ti обнаруживается три максимума, обусловленных возбуждением электронов из 4s ( $E_{bin} \approx -1.2 \text{ eV}$ ), 3d ( $E_{bin} \approx -4.5 \text{ eV}$ ) и 4s + 3d ( $E_{bin} \approx -3.4 \text{ eV}$ ) состояний Ti. В случае TiN максимумы на спектре при энергиях  $E_{bin} \approx -2, -3.2$  и  $-4.9 \text{ eV}$ . Первый максимум, по-видимому, связан с возбуждением электронов 4s состояний титана, а второй и третий пики с гибридизацией энергетических уровней 3d-титана и 2p-азота. Образование  $TiN_{0.6}O_{0.4}$  приводит к заметному

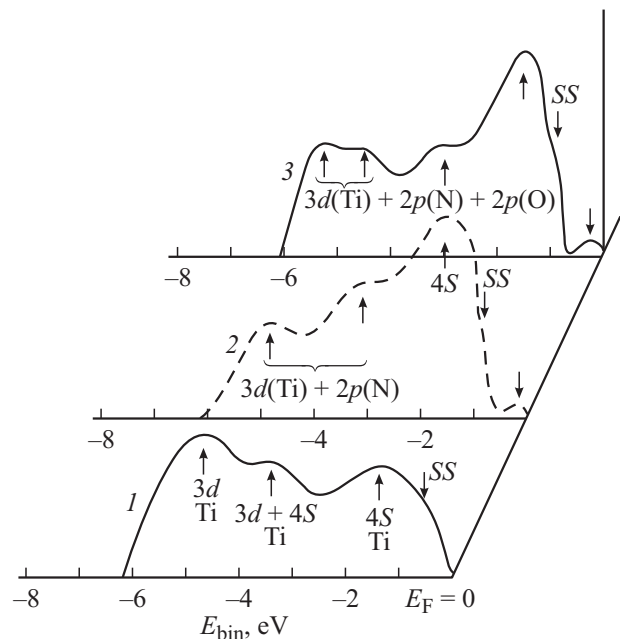


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры: 1 — чистого Ti, 2 — TiN и 3 —  $TiN_{0.6}O_{0.4}$ , полученных после имплантации ионами  $O_2^+$ .

Зонно-энергетические параметры Ti, TiN и TiN<sub>0.6</sub>O<sub>0.4</sub>.

Образец	Параметры, eV			
	$\chi$	$D_F$	$E_V$	$E_g$
Ti	4.5	4.5	4.5	0
TiN	4.2	4.2	4.7	0.5
TiN <sub>0.6</sub> O <sub>0.4</sub>	4.2	4.2	4.8	0.6

уширению третьего максимума, а положение и форма первого и второго максимумов существенно не меняются. По нашему мнению, третий максимум возникает вследствие гибридизации уровней  $3d$ -титана,  $2p$ -азота и  $2p$ -кислорода. Образование соединения титана с азотом и кислородом существенно изменяет плотность состояний валентных электронов Ti. Несмотря на это, можно полагать, что во всех случаях формирование 1-го максимума связано с возбуждением  $4s$ -электронов Ti. Наличие особенности вблизи  $E_F$  объясняется возбуждением электронов с поверхностных состояний (SS). Кроме того, для пленок TiN и TiN<sub>0.6</sub>O<sub>0.4</sub> вблизи  $E_F$  формируются малоинтенсивные максимумы, которые могут быть обусловлены образованием очень узкой примесной зоны на потолке запрещенной зоны.

## Заключение

1. Показано, что имплантация ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> в сочетании с отжигом позволяет получить на поверхности TiN трехкомпонентные соединения типа TiN<sub>0.6</sub>O<sub>0.4</sub>.

2. Анализ спектров ФЭС дает возможность предположить, что пленки TiN и TiN<sub>0.6</sub>O<sub>0.4</sub> являются узкозонными вырожденными полупроводниками  $n$ -типа.

3. Определены параметры энергетических зон и плотности состояний валентных электронов исследуемых покрытий.

Настоящая работа выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан (ИИПиЛТ АН РУз), по проекту Ф2-ФА-Ф161.

## Список литературы

- [1] Данилин Б.С. // Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 326 с.
- [2] Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2008. № 2. С. 119–130.
- [3] Кируханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Левашов Е.А., Штанский Д.В. // Вопросы материаловедения. 2008. № 2 (54). С. 187–201.
- [4] Локтев Д., Ямашкин Е. // Наноиндустрия. 2007. № 5. С. 24–30.
- [5] Пинаев В.В., Шаповалов В.И. // Изв. Государственного электротехнического ун-та. 2008. Вып. 10. С. 11–15.
- [6] Blasco N., Dussarrat Ch. Method of forming high-k dielectric films based on novel titanium, zirconium, and hafnium precursors and their use for semiconductor manufacturing (патент US N 8399056).
- [7] Левашов Е.А., Штанский Д.В. // Информация и инновации. 2007. № 1. С. 63–64.
- [8] Huang N., Yang P., Leng Y.X. et al. // Biomaterials. 2003. N 24. P. 2177–2187.
- [9] Lin Z., Lee I.S., Choi Y.J. et al. // Biomed. Mater. 2009. N 4. P. 110004.
- [10] Бойченко М.К., Булыгина Е.В., Быков Ю.А. и др. // Харьковская научная ассамблея. 2003. С. 144–147.
- [11] Панькин Н.А., Смоланов Н.А. Матер. Междун. конф. ВИП-2005. Россия, Звенигород. Т. 2. С. 395–397.
- [12] Белый А.В. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1989. № 10. С. 128–133.
- [13] Тушинский Л.И., Плохов А.В. // Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. Новосибирск: Наука, 1986. 197 с.
- [14] Углов В.В., Приходько Ж.Л., Ходасевич В.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 5. С. 48–52.
- [15] Алиев А.А., Исаханов З.А., Мухтаров З.Э., Рузибаева М.К. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 110–116.