

Влияние способа подачи газов в камеру на процессы реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени

© Х.Т. Доан,¹ Д.А. Голосов,¹ Дж. Джанг,² Н.А. Кананович,³ С.М. Завадский,¹ С.Н. Мельников¹

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

² Ведущая лаборатория провинции Шэньси в области технологии тонких пленок и оптических исследований, Школа оптоэлектронного инжиниринга, Сианьский политехнический университет, 710021 Сиань, Китай

³ Физико-технический институт НАН Беларуси, 220084 Минск, Беларусь
e-mail: golosov@bsuir.by

Поступило в Редакцию 30 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 16 января 2023 г.

Принято к публикации 22 января 2023 г.

Представлены результаты исследования процессов реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени в Ar/O₂ смеси газов при различных способах подачи газов в камеру. Установлено, что независимо от способа подачи газов при изменении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов происходит изменение соотношения содержания Al и Ti в нанесенных пленках Ti_{1-x}Al_xO_y. На основе исследований диэлектрических характеристик нанесенных пленок Ti_{1-x}Al_xO_y установлено, что при раздельной газоподаче (Ar подается в область мишени, O₂ подается в область подложки) в отличие от совместной газоподачи (смесь Ar/O₂ рабочих газов подается в область мишени) возможно нанесение диэлектрических пленок в переходном режиме при сравнительно высоких скоростях распыления. При этом подача кислорода в область подложки позволяет увеличить содержание кислорода в пленках до 60–64 at.%.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, составная мишень, тонкие пленки, оксид титана-алюминия, элементный состав, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

DOI: 10.21883/JTF.2023.03.54854.261-22

Введение

Одной из актуальных проблем современной микроэлектроники является внедрение в технологические процессы новых материалов со специальными свойствами [1–6]. К группе таких материалов относятся сложные многокомпонентные оксиды, которые в зависимости от состава и структуры обладают уникальными свойствами. Примерами являются широкозонные оксидные полупроводники, высокотемпературные сверхпроводники, сегнетоэлектрики, ферромагнетики, твердые электролиты [3]. Такие материалы в настоящее время начинают применяться в современных интегральных схемах в качестве функциональных слоев элементов памяти, металл–оксид–полупроводник (МОП) транзисторов, интегральных датчиков и источников питания, конденсаторных и резистивных структур, а также диффузионно-барьерных и покровных слоев [1,4,5].

Улучшение функциональных свойств пленок сложных оксидов сейчас в основном происходит за счет расширения их спектра и усложнения состава [2]. Однако практика показывает, что свойства таких материалов крайне чувствительны к элементному составу и структурному устройству. Это предъявляет жесткие требования к процессу формирования пленок сложных оксидов. Метод

нанесения должен обеспечивать точное и воспроизводимое от процесса к процессу повторение структуры, элементного и фазового состава наносимых слоев. При этом толщина отдельных слоев должна выдерживаться с точностью до единиц нанометров.

Для формирования пленок сложных оксидов большие перспективы имеет метод реактивного магнетронного распыления составных (мозаичных) мишеней [7], т.е. мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками из других металлов. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона, обеспечивает высокие скорости нанесения пленок, их высокую химическую чистоту, плотность и адгезию к подложке. Однако при реактивном магнетронном нанесении пленок бинарных соединений элементный состав наносимых пленок имеет сильную зависимость от парциального давления реактивного газа, что связано с процессами формирования пленки соединения на поверхности мишени [8]. Поэтому чаще всего при реактивном распылении нанесение пленок производится в „оксидном“ состоянии мишени (больших концентрациях кислорода) [9,10]. При этом смесь газов (Ar/O₂) подается в камеру или непосредственно в зону разряда. Работа в оксидном состоянии позволяет в

некоторых случаях избавиться от нестабильности процесса. Однако в данном режиме возможно формирование пленок только с низкими скоростями нанесения. При реактивном распылении составных мишеней процессы в разряде усложняются, и состав наносимых пленок должен зависеть не только от скорости распыления каждого из компонентов мишени, но и от скорости их окисления. Это требует точного контроля процесса распыления.

Улучшение контролируемости процесса реактивного распыления и состава наносимых пленок при распылении составных мишеней возможно за счет уменьшения влияния реактивного газа (кислорода) на процессы формирования соединения на поверхности мишени. Это может быть достигнуто за счет уменьшения парциального давления реактивного газа в зоне распыления. Такой эффект может быть получен при использовании процессов высоковакуумного магнетронного распыления [11] и/или пространственного разделения процессов распыления и окисления пленок за счет раздельной подачи газов. При раздельной газоподаче мишень распыляется в среде инертного газа (Ar), который подается непосредственно в область разряда магнетрона, а реактивный газ подается в область подложки, где происходит конденсация распыленного потока и формирование пленки соединения. Однако практически отсутствуют публикации, в которых бы анализировались особенности формирования многокомпонентных тонких пленок при использовании различных способов подачи рабочих газов в камеру и их преимущества.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование процессов реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени в среде Ar/O₂ рабочих газов и влияния способа подачи газа в камеру на контролируемость процесса нанесения и свойства наносимых пленок оксида титана-алюминия.

1. Эксперимент

Исследование процессов реактивного магнетронного распыления составной мишени производилось на установке магнетронного нанесения тонких пленок FERO-001. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-1Б. Камера вакуумной установки оборудована магнетронной распылительной системой MAPC.011-80 с мишенью Ø 80 mm, ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя ЕНРМ.100.005 и вращаемым подложкодержателем. Магнетрон имел собственный газораспределитель, который был интегрирован в катодный узел и инжектировал газ непосредственно в разрядную зону магнетрона. Вращаемый подложкодержатель располагался на расстоянии 120 mm от поверхности мишени. Для повышения равномерности толщины наносимых пленок ось подложкодержателя была смещена относительно оси

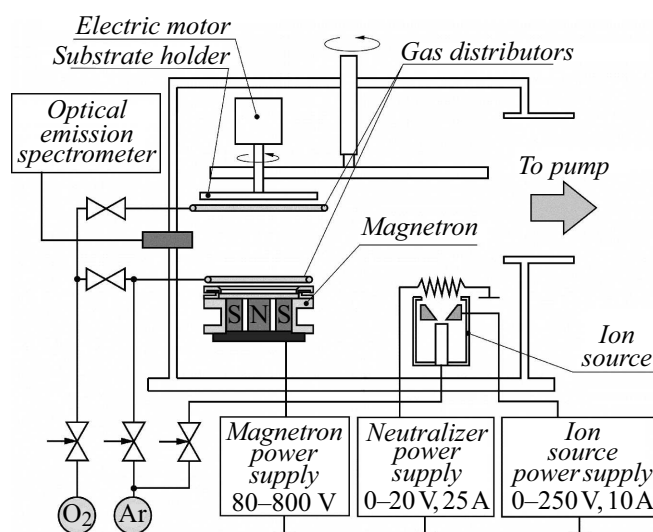


Рис. 1. Схема экспериментальной установки магнетронного нанесения тонких пленок FERO-001.

магнетрона на 100 mm. Скорость вращения подложки составляла 24.5 rpm. По периметру подложкодержателя был установлен дополнительный кольцевой газораспределитель. Это позволяло подавать реактивный газ (O₂) непосредственно в область подложки.

В ходе экспериментов использовались два способа подачи рабочих газов в камеру:

1. Совместная газоподача. Смесь газов (Ar/O₂) подавалась в газораспределительную систему магнетрона (Joint Gas Supply или JGS);
2. Раздельная газоподача. Инертный газ (Ar) подавался в газораспределительную систему магнетрона, а реактивный газ (O₂) подавался в газораспределитель в области подложки (Separate Gas Supply или SGS).

Расход рабочих газов контролировался с помощью автоматических регуляторов расхода газа РРГ-1. Для распыления использовалась Ti-Al составная мишень Ø 80 mm и толщиной 5 mm. Мишень состояла из трех частей: центральной Al вставки шириной 18.5 mm и двух боковых Ti сегментов. При этом размеры Al вставок подбирались так, чтобы соотношение Al/Ti в наносимых пленках, рассчитанное по предложенной в статье [12] методике, составляло 4:6.

Пленки оксида титана-алюминия наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01 (100). В ходе экспериментов подложки устанавливались на подложкодержатель. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10⁻³ Pa и производилась ионная очистка подложек. Для этого подложка подводилась в зону очистки и в ионный источник подавался Ar. Поток аргона составлял Q_{Ar} = 30 sccm. Время очистки, напряжение и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 6 min, 80 V, 7.0 A соответственно. Затем подложка подводилась в зону нанесения, и произво-

дилось нанесение пленок. Распыление Ti-Al составной мишени осуществлялось методом импульсного реактивного магнетронного распыления в среде Ar/O₂ газов. Содержание кислорода в камере (Γ_{O_2}) изменялось от 0 до 90% при общем расходе 60 ссст. При этом давление в камере составляло 0.08 Па. Для питания магнетрона использовался источник питания APEL-M-5PDC-800A-2 (ООО „Прикладная электроника“, Россия) мощностью 5.0 kW. Питание магнетрона осуществлялось униполярным импульсным током (частота следования импульсов $F = 10$ kHz, коэффициент заполнения $D = 80\%$). Ток разряда магнетрона во всех экспериментах поддерживался постоянным и составлял $I_t = 1.5$ А. При этом напряжение разряда (U_t) в зависимости от концентрации кислорода и способа газоподачи изменялось от 300 до 520 V. Толщина нанесенных пленок составляла около 100 nm и регулировалась временем нанесения.

Для контроля процесса реактивного магнетронного распыления использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) плазмы магнетронного разряда. Регистрация оптических спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью анализатор спектра *SI150 Duo* (ООО „СОЛ инструментс“, РБ). Данный спектрометр позволял регистрировать спектры в диапазоне 290–865 nm со спектральным разрешением менее 0.15 nm и абсолютной погрешностью по шкале длин волн не более ± 0.06 nm. Для регистрации спектров излучения оптический эмиссионный спектрометр подключался с помощью световода к камере, и наконечник световода через смотровое окно направлялся на плазму. Идентификация эмиссионных линий плазмы осуществлялась с помощью таблиц спектральных линий [13].

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Элементный состав нанесенных пленок анализировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с помощью высоко разрешающего автоэмиссионного растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 с EDX спектрометром Bruker Quantax 200. Исследования распределения элементного состава покрытий по толщине проводились методом атомной эмиссионной спектроскопии (AES) на оптико-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GD Profiler 2 (HORIBA Jobin Yvon S.A.S.).

Диэлектрические характеристики нанесенных пленок оксида титана-алюминия измерялись на тестовых МОП структурах. Для этого на пленку оксида методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь обкладки конденсатора составляла 0.096 mm². Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь пленок измерены с использованием измерителя иммитанса E7-20 на частотах 1.0 kHz и 1.0 MHz. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры.

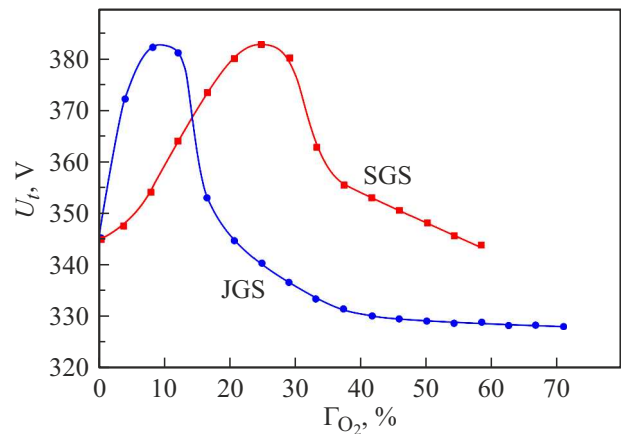


Рис. 2. Зависимость напряжения разряда магнетрона от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов при совместной (JGS) и раздельной (SGS) подаче рабочих газов в камеру.

2. Результаты и обсуждение

Проведены исследования разрядных характеристик магнетрона при реактивном распылении Ti-Al составной мишени. На рис. 2 представлены зависимости напряжения разряда магнетрона от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов при совместной (JGS) и раздельной (SGS) подаче рабочих газов в камеру. Зависимости получены в режиме стабилизации тока разряда $I_t = 1.5$ А. При распылении мишени в среде Ar напряжение разряда магнетрона U_t составляло 345 V. При совместной газоподаче и добавке кислорода (рис. 2, кривая JGS) напряжение разряда увеличивалось и достигало максимума $U_t = 383$ V при $\Gamma_{O_2} = 10\%$. При дальнейшем увеличении концентрации кислорода напряжение разряда первоначально резко снижалось до 345 V при $\Gamma_{O_2} = 20.8\%$, и далее наблюдалось медленное снижение до 328 V при $\Gamma_{O_2} = 70.8\%$. При концентрациях кислорода более 40% напряжение разряда практически не зависело от Γ_{O_2} . При Γ_{O_2} более 72% разряд магнетрона становился неустойчивым из-за формирования большого количества микродуг на поверхности мишени.

При раздельной газоподаче (рис. 2, кривая SGS) форма кривой зависимости $U_t(\Gamma_{O_2})$ не изменялась, но экстремумы смещались в область более высоких концентраций кислорода в камере. Максимум напряжения наблюдался при концентрациях кислорода 25%, а переход на участок с медленным падением напряжения — при Γ_{O_2} более 37.5%. Разряд магнетрона устойчиво существовал при концентрациях кислорода до 59%.

Скорость нанесения пленок также зависела от способа газоподачи. При распылении Ti-Al мишени в среде Ar скорость нанесения составляла 0.37 nm/s. При совместной газоподаче и добавке кислорода (рис. 3, кривая JGS) скорость нанесения первоначально увеличивалась до 0.4 nm/s при $\Gamma_{O_2} = 7\%$ и далее резко уменьшалась до 0.03 nm/s при $\Gamma_{O_2} = 16.7\%$. При дальнейшем увеличении

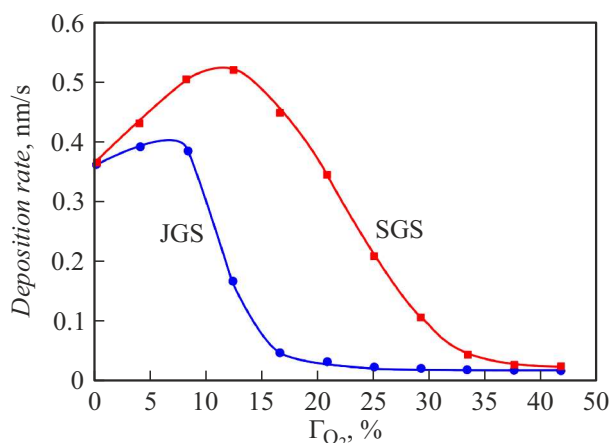


Рис. 3. Зависимость скорости нанесения пленок оксида титана-алюминия от концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси газов при совместной (JGS) и раздельной (SGS) подаче рабочих газов в камеру.

Спектральные линии, используемые для контроля состава плазмы при реактивном магнетронном распылении Ti-Al мишеней

Линия	λ , nm	Тип перехода
AlI	396.15	$3s^2 4s - 3s^2 3p$
TiI	395.82	$3d^3 ({}^4F) 4p - 3d^2 4s^2$
ArI	750.39	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^\circ) 4p - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^\circ) 4s$
OI	777.15	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p - 2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s$

O_2 скорость нанесения почти не зависела от концентрации кислорода. При раздельной газоподаче (рис. 3, кривая SGS) и увеличении потока кислорода скорость нанесения увеличивалась до 0.52 nm/s и максимум скорости нанесения наблюдался при $\text{O}_2 = 12\%$. Переход на плоский участок кривой с низкой скоростью нанесения происходил при концентрациях кислорода более 40%.

Исследования методом ОЭС спектров излучения плазмы при распылении Ti-Al мишени в среде Ar показали, что в спектре присутствовали линии возбужденных атомов аргона ArI, которые находились в диапазоне длин волн 690–1050 nm, возбужденных атомов титана TiI — в диапазоне длин волн 390–530 nm, ионов титана TiII — в диапазоне длин волн 320–380 nm и двойная линия возбужденных атомов алюминия AlI — на длинах волн 394.40 и 396.15 nm. При добавке кислорода и распылении мишени в среде Ar/O_2 рабочих газов в спектре были идентифицированы тройные линии возбужденных атомов кислорода OI на длинах волн 777.1–777.6 nm и 844.63–844.64 nm. При анализе процессов распыления Ti-Al мишени для распыляемых металлов и рабочих газов в качестве контрольных были выбраны наиболее интенсивные линии алюминия AlI (396.15 nm), титана TiI (395.82 nm), аргона ArI (750.39 nm) и кислорода OI (777.15 nm) (см. таблицу).

Исследования зависимостей интенсивности контрольных линий излучения плазмы от концентрации кислорода в камере показали, что, независимо от способа газоподачи, при увеличении O_2 происходило снижение интенсивности линий титана I_{Ti} , алюминия I_{Al} , аргона I_{Ar} и увеличение интенсивности линии кислорода I_{O} (рис. 4, a). При совместной газоподаче снижение интенсивности линий титана и алюминия наблюдалось даже при небольшой добавке кислорода, и их интенсивность уменьшалась практически линейно до $\text{O}_2 = 16.7\%$. При больших концентрациях кислорода линии Ti и Al имели малую интенсивность, которая не зависела от концентрации кислорода, и при O_2 более 30% линии невозможно было идентифицировать на уровне шумов. Поскольку аргон не участвует в химических реакциях, интенсивность линии I_{Ar} изменялась пропорционально концентрации Ar в камере. На зависимости интенсивности линии кислорода от O_2 можно было выделить два участка. На первом участке от 0 до 10% интенсивность линии OI медленно увеличивалась, что связано с высокой скоростью поглощения кислорода поверхностью мишени и растущей пленкой. На втором участке (более 10% O_2) интенсивность линии росла практически пропорционально O_2 .

В отличие от совместной газоподачи при раздельной газоподаче (рис. 4, b) и небольших концентрациях кислорода (до 12% O_2) интенсивность линии OI была близкой к нулю, а интенсивность линий TiI и AlI практически не изменялась, что связано с низкой концентрацией кислорода в зоне разряда и отсутствием процессов окисления мишени. При больших концентрациях кислорода интенсивности линий I_{Ti} и I_{Al} почти линейно снижались, и при O_2 более 40% линии имели малую интенсивность, которая не зависела от концентрации кислорода.

Исследования элементного состава нанесенных пленок $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ методом AES показали, что распределение элементов по глубине во всех образцах имело равномерный характер (рис. 5). Только в поверхностных слоях толщиной 5–10 nm наблюдалось повышенное содержание кислорода, что связано с адсорбцией кислорода из атмосферы и окислением пленки. Сравнение результатов анализа элементного состава пленок методами AES и EDX показало, что оба метода показывали одинаковые результаты относительного содержания металлов в нанесенной пленке. Однако метод EDX давал большее содержание кислорода в пленке, что, по-видимому, связано с тем, что метод EDX определяет общую интегральную концентрацию элементов, а поверхностные слои пленок имели повышенную концентрацию кислорода.

С использованием результатов AES-анализа были построены зависимости атомного содержания элементов в пленках $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ от концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси газов (рис. 6). Как при совместной, так и при раздельной газоподаче резкий рост содержания кислорода в пленках (C_{O}) наблюдался при концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси газов до 7%. При этом C_{O} достигала 40%. При совместной газоподаче и дальнейшем увеличении

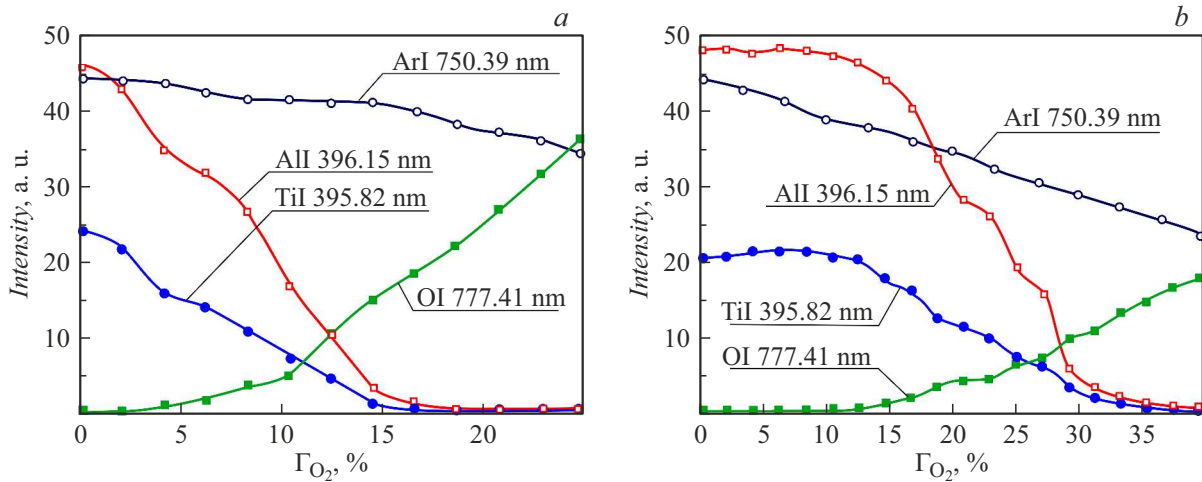


Рис. 4. Зависимости интенсивности контрольных линий излучения плазмы TiI, AlI, ArI и OI от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов при совместной (а) и раздельной (б) газоподаче.

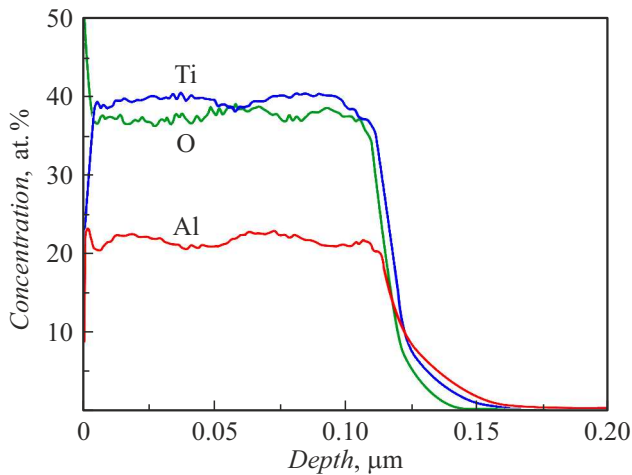


Рис. 5. Распределение элементного состава пленки оксида титана-алюминия по глубине (совместная газоподача, $\Gamma_{O_2} = 10.4\%$).

Γ_{O_2} содержание кислорода в пленках увеличивалось до 48% и далее почти не зависело от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов. При раздельной газоподаче концентрация кислорода в пленках продолжала увеличиваться и достигала 64% при $\Gamma_{O_2} = 41.7\%$. Таким образом, можно сделать вывод, что подача кислорода в область роста пленки при раздельной газоподаче способствует повышению содержания кислорода в пленках.

При нанесении пленок сложных оксидов особое значение имеет концентрация металлов в пленке. На рис. 7 представлены зависимости отношения атомного содержания металлов C_{Al}/C_{Ti} в пленках $Ti_{1-x}Al_xO_y$ от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов. Как видно из рисунка, в обоих случаях при изменении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов происходило изменение соотношения содержания металлов в пленке, причем

независимо от способа газоподачи на кривых наблюдался минимум содержания алюминия, который при совместной и раздельной газоподаче находился соответственно при $\Gamma_{O_2} = 12.5$ и 30%. При этом отношение C_{Al}/C_{Ti} уменьшалось с 0.52 до 0.36.

Данное уменьшение содержания алюминия связано с процессами формирования пленок оксидов на поверхности Ti и Al частей мишени и различием скоростей окисления этих металлов. Окислительную активность металлов можно оценить по значению свободной энергии Гиббса образования оксида ΔG^0 . Чем отрицательнее значение ΔG^0 , тем более благоприятно протекание такой реакции, и образование оксида будет наблюдаться при меньшем парциальном давлении реактивного газа [14]. Так, значение свободной энергии Гиббса образования оксидов алюминия Al_2O_3 и титана TiO_2 составляют соответственно -1582 kJ/mol и -943 kJ/mol [15]. Поэтому протекание реакции образования оксида алюминия более благоприятно по сравнению с оксидом титана, и при увеличении парциального давления кислорода в камере в первую очередь происходит окисление Al и формирование пленки оксида на алюминиевой части мишени. При этом скорость распыления алюминия снижается и в пленках наблюдается недостаток алюминия. При дальнейшем увеличении Γ_{O_2} окисленный алюминий практически не поглощает кислород, и начинается интенсивное окисление Ti части мишени. При высоких концентрациях кислорода изменение отношения C_{Al}/C_{Ti} определяется коэффициентами распыления оксидов титана и алюминия. Данное предположение было подтверждено результатами ОЭС. На рис. 7 (кривые calc) представлено расчетное отношение C_{Al}/C_{Ti} , полученное на основе анализа интенсивностей контрольных линий алюминия и титана в плазме. Отношение содержания металлов в пленке было рассчитано по методике, предложенной в работе [16], где было показано, что отношение атомного содержания алюминия и титана в

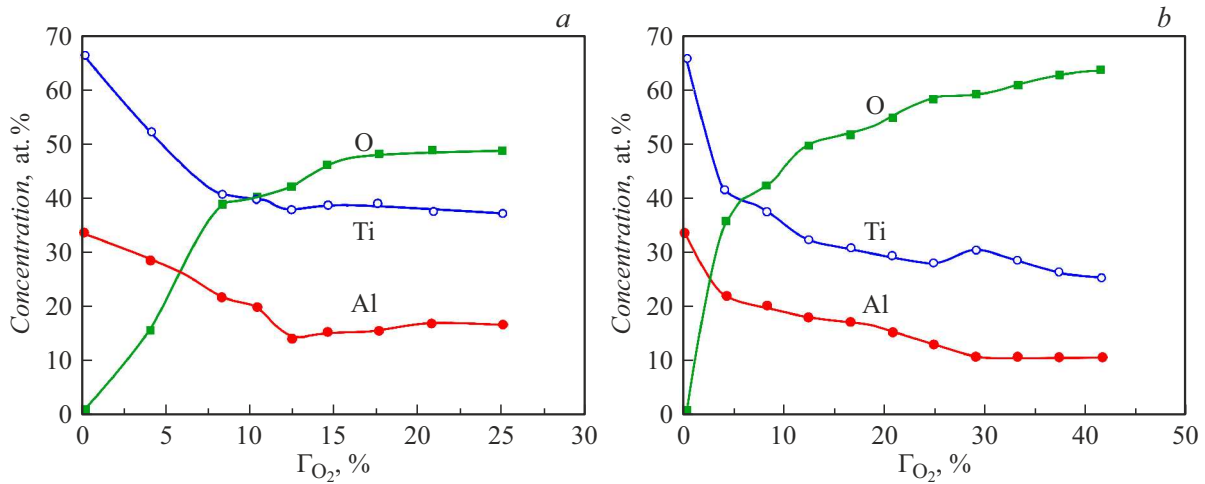


Рис. 6. Зависимость атомного содержания элементов в нанесенных пленках $Ti_{1-x}Al_xO_y$ от концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси газов при совместной (a) и раздельной (b) газоподаче.

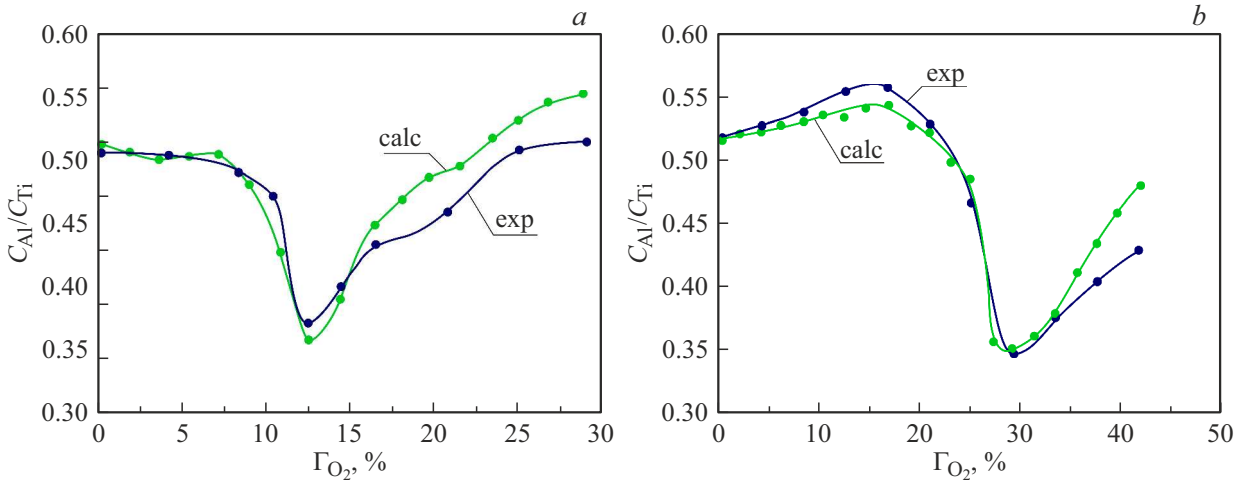


Рис. 7. Экспериментальные (exp) и расчетные (calc) зависимости отношения атомного содержания металлов в наносимых пленках от концентрации кислорода в камере при совместной (a) и раздельной (b) подаче рабочих газов в камеру.

пленке линейно зависит от отношения интенсивностей контрольных линий алюминия и титана в плазме и зависимость описывается линейной функцией

$$\frac{C_{Al}}{C_{Ti}} = 0.221 \frac{I_{Al}}{I_{Ti}}$$

Как видно из рис. 7, отношение содержания металлов в пленках изменялось пропорционально изменению отношения интенсивностей линий алюминия и титана I_{Al}/I_{Ti} в плазме. Это свидетельствует о том, что на содержание металлов в наносимой пленке при реактивном распылении составной мишени решающее влияние оказывают процессы окисления и распыления мишени.

Также проведены исследования влияния способа газоподачи на диэлектрические характеристики наносимых пленок $Ti_{1-x}Al_xO_y$. На рис. 8 и 9 представлены зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и

тангенса угла диэлектрических потерь ($tg \varphi$) пленок оксида титана-алюминия от концентрации кислорода в камере. Как при раздельной, так и при совместной газоподаче формирование диэлектрических пленок происходило при определенной концентрации кислорода (при Γ_{O_2} более 12.5% при совместной и 25% при раздельной газоподаче). Однако такие пленки характеризовались высокими диэлектрическими потерями на низких частотах (1 kHz). При дальнейшем увеличении Γ_{O_2} происходило снижение ϵ и $tg \varphi$ как на высоких, так и на низких частотах, причем пленки, нанесенные при раздельной газоподаче, имели более высокие значения диэлектрической проницаемости $\epsilon = 18-25.2$ на частоте 1 MHz и более низкие значения диэлектрических потерь $tg \varphi = 0.011-0.02$ на частоте 1 kHz по сравнению с пленками, нанесенными при совместной газоподаче. Увеличение диэлектрической проницаемости и сниже-

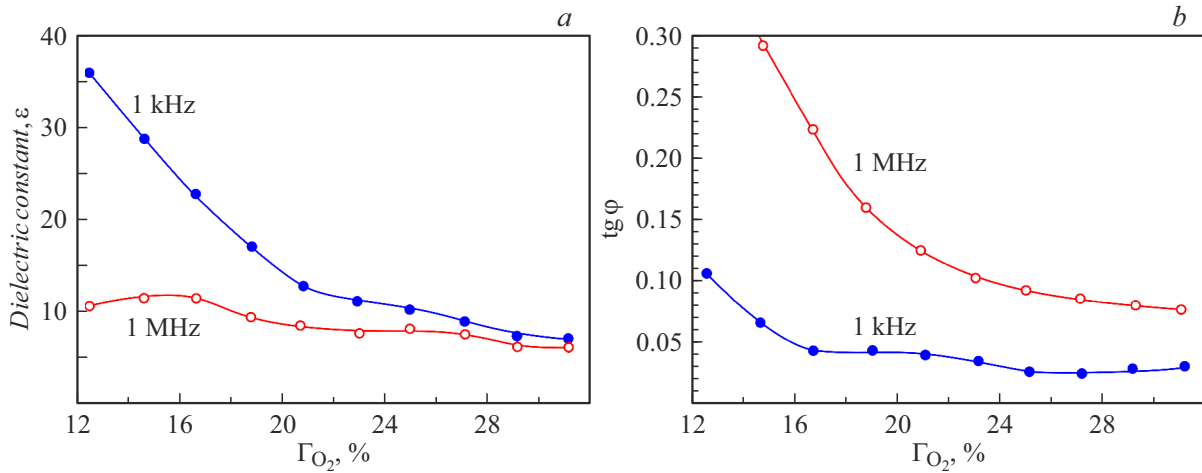


Рис. 8. Зависимости диэлектрической проницаемости (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) пленок оксида титана-алюминия от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов при совместной газоподаче.

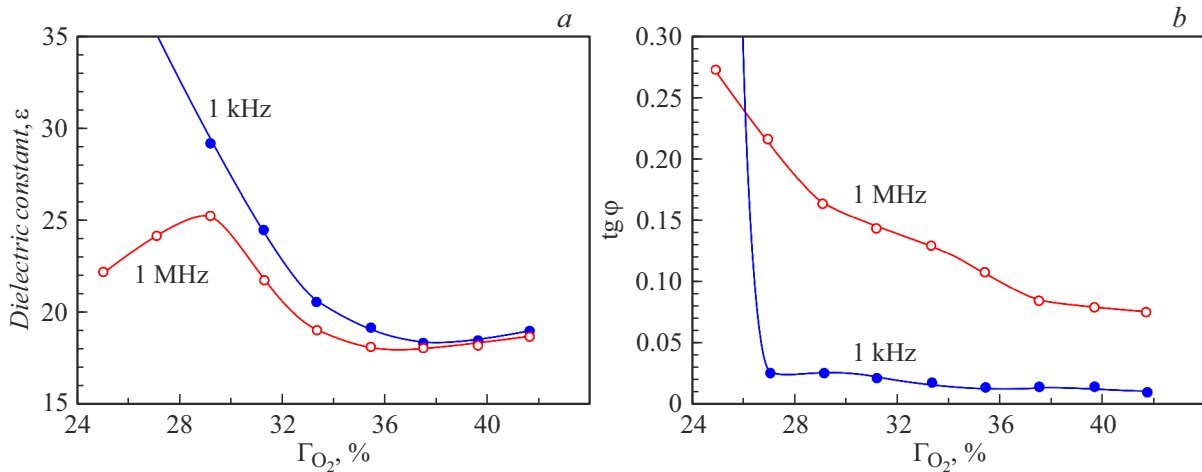


Рис. 9. Зависимости диэлектрической проницаемости (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) пленок оксида титана-алюминия от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов при раздельной газоподаче.

ние диэлектрических потерь при раздельной газоподаче, по-видимому, связаны с более низкой концентрацией алюминия в пленках и более полным окислением титана и алюминия (рис. 6, b и 7, b). Также следует отметить, что на зависимости ε(Γ_{O₂}) при раздельной газоподаче на частоте 1 МГц наблюдался максимум диэлектрической проницаемости ε = 25 при Γ_{O₂} = 29%, который совпадал с минимумом концентрации алюминия.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что при реактивном магнетронном распылении содержание элементов в наносимых пленках (как металлов, так и кислорода) зависит от концентрации кислорода в камере и способа газоподачи. При изменении Γ_{O₂} соотношение алюминия и титана в пленках изменяется от 0.36 до 0.55. Если предположить, что пленки Ti_{1-x}Al_xO_y представляют собой смесь предельных оксидов TiO₂ и Al₂O₃, то содержание кислорода в пленках при таком соотношении металлов должно изменяться от

64.57 до 65.16 at.%. Однако при совместной газоподаче максимальное содержание кислорода в пленках даже при высоких концентрациях кислорода в Ar/O₂ смеси газов составляло менее 50 at.%. При раздельной газоподаче содержание кислорода в пленках достигало 60–64 at.%, т.е. формировались пленки практически предельных оксидов.

Формирование диэлектрических пленок Ti_{1-x}Al_xO_y с низкими диэлектрическими потерями наблюдалось при Γ_{O₂} более 16% при совместной газоподаче и 27% при раздельной газоподаче. Данные концентрации кислорода соответствуют начальному участку резкого падения напряжения разряда. Однако при совместной газоподаче и Γ_{O₂} более 16% наблюдается реактивный режим процесса распыления, который характеризуется низкой скоростью нанесения пленок (0.02–0.04 nm/s) из-за окисления поверхности мишени. При раздельной газоподаче нанесение диэлектрических пленок с низки-

ми потерями возможно в переходном режиме процесса, при котором мишень частично покрыта оксидом, и скорости нанесения составляют порядка 0.05–0.15 nm/s. При этом за счет увеличения концентрации кислорода в области подложки формируются пленки с более высоким содержанием кислорода. Изменение содержания металлов в наносимых пленках при изменении концентрации кислорода в камере усложняет процесс нанесения пленок сложных оксидов методом реактивного распыления составных мишеней. Однако использование метода ОЭС для контроля процесса позволяет с достаточной точностью прогнозировать состав наносимых пленок.

Заключение

В результате исследований процессов магнетронного распыления Ti-Al-мишени в Ag/O₂ смеси газов и характеристик наносимых пленок Ti_{1-x}Al_xO_y установлено, что при реактивном распылении составной мишени содержание элементов в наносимых пленках (как металлов, так и кислорода) зависит от концентрации кислорода в камере и способа газоподдачи. Изменение содержания металлов в пленке связано с различием скоростей окисления металлов мишени и формированием оксидной пленки на поверхности каждой из частей мишени. Отношение содержания металлов в наносимых пленках изменяется пропорционально изменению отношения интенсивностей линий алюминия и титана I_{Al}/I_{Ti} в плазме. Это позволяет эффективно использовать метод ОЭС для прогнозирования и контроля содержания металлов в наносимых пленках.

Использование отдельной газоподдачи позволяет наносить пленки Ti_{1-x}Al_xO_y в переходном режиме распыления при сравнительно высоких скоростях распыления и способствует повышению содержания кислорода в пленках до 60–64 at.% за счет снижения парциального давления O₂ в области разряда магнетрона и его увеличения в области роста пленки. При отдельной газоподдаче и концентрации кислорода в Ag/O₂ смеси газов более 27% получены пленки оксида титана-алюминия с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 18-25.2$ на частоте 1 МГц и тангенсом угла диэлектрических потерь $\tan \phi = 0.011-0.02$ на частоте 1 кГц. Данные концентрации кислорода соответствуют начальному участку резкого падения напряжения разряда.

Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках совместных научных проектов № Т22КИТГ-023 (2022YFE0123400) и № Т22КИТГ-027 (2022YFE0122900) при финансовой поддержке БРФФИ и Министерства науки и технологии КНР.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Coll, J. Fontcuberta, M. Althammer, M. Bibes, H. Boschker, A. Calleja, G. Cheng, M. Cuoco, R. Dittmann, B. Dkhil, I.E. Baggari, M. Fanciulli, I. Fina, E. Fortunato, C. Frontera, S. Fujita, V. Garcia, S. Goennenwein, C.-G. Granqvist, J. Grollier, R. Gross, A. Hagfeldt, G. Herranz, K. Hono, E. Houwman, M. Huijben, A. Kalaboukhov, D. Keeble, G. Koster, L. Kourkoutis, J. Levy, M. Lira-Cantu, J. MacManus-Driscoll, J. Mannhart, R. Martins, S. Menzel, T. Mikolajick, M. Napari, M. Nguyen, G. Niklasson, C. Paillard, S. Panigrahi, G. Rijnders, F. Sanchez, P. Sanchis, S. Sanna, D. Schlom, U. Schroeder, K. Shen, A. Siemon, M. Spreitzer, H. Sukegawa, R. Tamayo, J. van den Brink, N. Pryds, F.M. Granozio. *Appl. Surf. Sci.*, **482**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.312
- [2] K.V. Madhuri. *Ad. Res. Engineer. Sc. „ARES“ J.*, **2**(3), 2 (2014).
- [3] J. Robertson, R.M. Wallace. *Mater. Sci. Engineering R.*, **88**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.mser.2014.11.001
- [4] B. Wang, W. Huang, L. Chi, M. Al-Hashimi, T.J. Marks, A. Facchetti. *Chem. Rev.*, **118**, 5690 (2018).
- [5] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins. *Adv. Mater.*, **24**, 2945 (2012).
- [6] S.R. Thomas, P. Pattanasattayavong, T.D. Anthopoulos. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 6910 (2013).
- [7] J. Nakano, H. Miyazaki, T. Kimura, T. Goto, S. Zhang. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**(5), S908 (2004).
- [8] S. Kadlec, J. Musil, H. Byskocil. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **19**(9), L187 (1986). DOI: 10.1088/0022-3727/19/9/004
- [9] Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. *Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением* (Техносфера, М., 2014)
- [10] W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter. *Thin Solid Films*, **491**(1–2), 1 (2005). DOI: 10.1016/j.tsf.2005.05.022
- [11] А.П. Достанко, Д.А. Голосов, С.М. Завадский, С.Н. Мельников, Д.Э. Окоджи, Д.Д. Котинго, Г.М. Рубан. *ПФМТ*, **27**(2), 12 (2016).
- [12] Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, А.П. Достанко. *Электронная обработка материалов*, **48**(1), 63 (2012). [D.A. Golosov, S.N. Melnikov, A.P. Dostanko. *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, **48**(1), 52 (2012). DOI: 10.3103/S1068375512010073]
- [13] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics* (London; Teylor & Francis, 2006)
- [14] C.C. Chen. *Atlas J. Mater. Sci.*, **1**(1), 1 (2014). DOI: 10.5147/ajms.v1i1.116
- [15] J.A. Dean, N.A. Lange. *Lange's Handbook of Chemistry* (McGraw-Hill Education, NY., 2005)
- [16] Х.Т. Доан, Д.А. Голосов, Дж. Джанг, С.Н. Мельников, С.М. Завадский. *Электронная обработка материалов*, **59**(1) (2023). [H.T. Doan, D.A. Golosov, J. Zhang, S.N. Melnikov, S.M. Zavadski. *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, **59**(1) (2023).]