

Физика плазмы и плазменные технологии

УДК 539.23

Реактивное магнетронное напыление пленок оксидов ванадия для неохлаждаемых болометров

*В. А. Марченко*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Россия

Исследованы характеристики магнетронного разряда при реактивном распылении V в смесях Ar с O₂ при различных скоростях откачки напылительной камеры. Выявлены условия реализации стабильного и нестабильного (гистерезисного) режимов распыления. Дополнительная стабилизация режима распыления по давлению кислорода позволяет повысить воспроизводимость электрических характеристик пленок VO_x. При равных величинах температурного коэффициента сопротивления (ТКС) оптимальное легирование молибденом приводит к снижению удельного сопротивления пленок (V—Mo)O_x на порядок.

В оксидах ванадия зона проводимости образована в основном d -уровнями металла, валентная — $2p$ -состоянием кислорода. В высшем оксиде V₂O₅ пустая зона проводимости расщеплена на узкие подзоны и отделена щелью в 2,3 эВ от полностью заполненной валентной [1]. Недостаток кислорода или включение в оксид атомов электроположительного металла вводит электроны в зону проводимости, что приводит к интересным физическим характеристикам промежуточных оксидов V₂O₄ (VO₂), V₂O₃ и т. д., многие из которых привлекательны для практических приложений [2, 3]. В частности, электросопротивление оксидов с составами, близкими к VO₂, при обычных температурах имеет полупроводниковый характер: $\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta/T)$. Большая (несколько процентов) величина ТКС $(1/\rho) \cdot (d\rho/dT) = -\Delta/T^2$ и невысокие значения самого сопротивления стимулировали разработку пленочных неохлаждаемых болометров на основе оксидов ванадия для приемников ИК-излучения [4—7]. Наблюдающийся в кристаллизованных оксидах ванадия фазовый переход полупроводник—металл, приводящий к термохромизму, также обусловил изучение возможностей различных методов изготовления пленок с желаемыми характеристиками [3—12].

Для создания необходимых кристаллических фаз рост пленок производится при температурах 400—525 °С [1—3] или используется термообработка при 300—500 °С напыленных на холодные подложки пленок [4—6]. В последнем случае пленки без термообработки рентгеноаморфны [4, 5] и не обладают фазовым переходом.

Электрические свойства таких пленок известны лишь для нескольких образцов, полученных импульсным лазерным испарением [7]. Влияние концентрации кислорода и легирования на сопротивление и ТКС не изучалось. В технологическом отношении напыление пленок без нагрева подложек очень удобно, так как сильно упрощает технологию изготовления приборных структур и не изменяет характеристики ранее сформированных функциональных слоев.

В настоящей работе выяснены условия реактивного магнетронного напыления оксидов ванадия с любым содержанием кислорода и представлены результаты измерений температурных зависимостей сопротивления пленок VO_x и (V—Mo)O_x в области концентраций кислорода x , приводящей к полупроводниковому ($d\rho/dt < 0$) виду проводимости. Молибден как легирующая добавка выбран по двум соображениям: он обладает большей на единицу валентностью, чем ванадий, и может добавит электроны в зону проводимости оксидов; в кристаллическом VO₂ он заметно снижает температуру фазового перехода [13].

Для оптимизации режимов реактивного магнетронного напыления пленок изучены вольт-амперные характеристики (ВАХ) разрядов при различных скоростях откачки и расходах кислорода.

Осаждение пленок

Осаждение пленок магнетронным распылением металлических мишеней диаметром 75 мм в смесях Ar с O₂ в режиме стабилизации тока произво-

дилось в установке Z-400 Leybold, укомплектованной турбомолекулярным насосом с паспортной производительностью 450 л/с. Использовалось давление Ar в диапазоне $(0,8—2) \cdot 10^{-2}$ мбар. Давление кислорода в камере P_{O_2} определялось как разность текущего давления реакционной смеси и исходного давления аргона и (или) самодельным датчиком P_{O_2} .

Датчик P_{O_2} выполнен в виде ионного проводника — монокристаллической пластинки $ZrO_2+9\%Y_2O_3$ (YSZ) с пористыми металлическими электродами на противоположных гранях и выводами из Pt проволочек, помещенного в трубчатый нагреватель. Принципы работы подобных датчиков хорошо изучены [14, 15]. При наложении разности потенциалов на электроды ток датчика зависит от давления кислорода в среде (рис. 1). Оптимальные температура (663 °C) и смещение (100 мВ) выбраны на основе компромисса между чувствительностью и скоростью дрейфа. По сравнению с датчиками, использующими керамический YSZ [15], применение монокристалла подавило электронный вклад в проводимость и расширило рабочий диапазон вниз по P_{O_2} . Выявленный в процессе эксплуатации основной недостаток таких датчиков в потенциостатическом режиме — это ограниченная долговременная стабильность. Тем не менее он позволяет измерять и стабилизировать P_{O_2} с точностью не хуже 0,5 % в течение 30 мин.

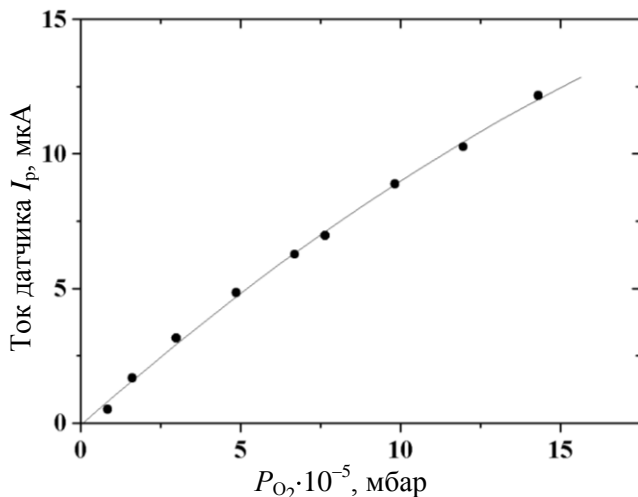


Рис. 1. Характеристика одного из датчиков кислорода

Для напыления легированных $(V—Mo)O_x$ -пленок в мишени из ванадия равномерно по эрозионной канавке запрессовывались молибденовые стержни диаметром 3 мм. Число стержней рассчитано по известным в литературе коэффициентам распыления V и Mo ионами Ar из условия получения металлических пленок с содержанием Mo в количестве 7 и 14 ат. %.

Для определения критической скорости откачки рабочей камеры [16], разделяющей гистерезисные и стабильные режимы напыления оксидов ванадия при постоянном расходе газов, были измерены ВАХ разрядов при различных скоростях откачки (рис. 2). Скорость откачки определялась как частное между расходом газа и давлением, измеряемым вакуумметром при выключенном разряде. Минимальная скорость 35 л/с получена при частичном перекрытии входного отверстия насоса, 146 л/с — при обычном режиме откачки и 233 л/с — при демонтаже защитной сетки турбомасла.

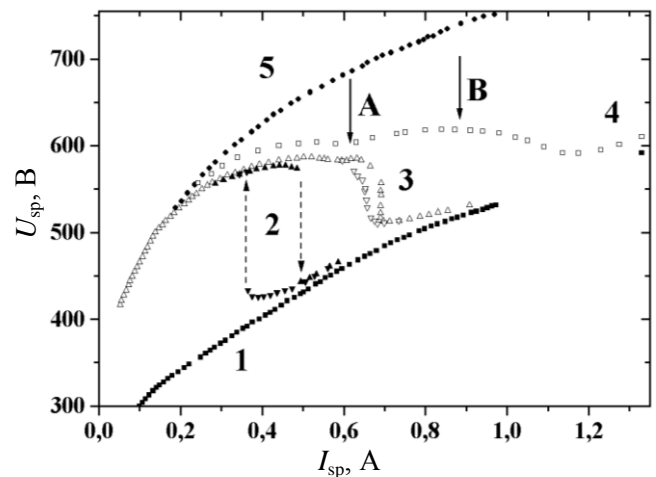


Рис. 2. ВАХ разрядов:

в Ar (1); Ar+ $4 \cdot 10^{-4}$ мбар (6 %) O_2 (2, 3, 4);

Ar+ $2 \cdot 10^{-3}$ мбар (25 %) O_2 (5).

Скорости откачки: 35 л/с (2); 146 л/с (3); 233 л/с (4)

Как следует из ВАХ, представленных на рис. 2, критическая скорость откачки при использованном диаметре мишени лежит вблизи 146 л/с. Близкие результаты получены и при распылении других металлов V группы — Nb и Ta. Для магнетронов других размеров, учитывая общие закономерности реактивного распыления [16], можно ожидать, что критическая скорость откачки в первом приближении пропорциональна площади мишени.

Измерения электрических характеристик пленок VO_x показали, что область режимов, обеспечивающих полупроводниковую проводимость, расположена между перегибом и максимумом ВАХ, отмеченными стрелками А и В на характеристике, соответствующей максимальной скорости откачки. При меньших токах осаждаются диэлектрические пленки желтого цвета, т. е. высший оксид V_2O_5 [17], при больших — с металлической проводимостью. У пленок, осажденных при токах, лежащих между перегибом и максимумом ВАХ, сопротивление и ТКС уменьшаются с ростом тока. Ширина этой области растет с увеличением не только скорости откачки, но и расхода кислорода

(рис. 3), где показана эволюция ВАХ, измеренных при разных расходах.

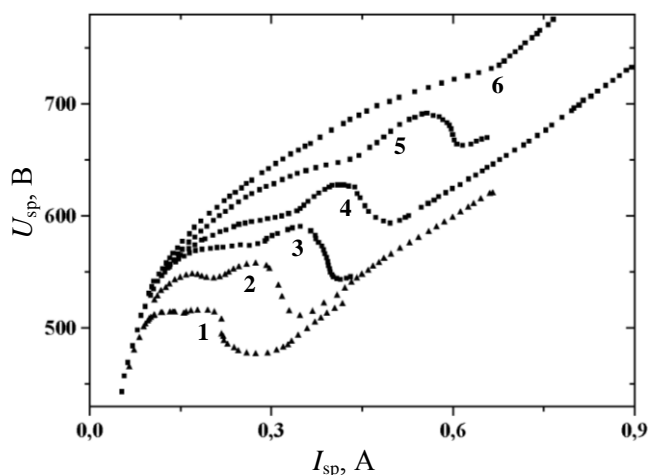


Рис. 3. ВАХ разрядов при 233 л/с и $P_{Ar} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ мбар.
Расход O_2 (в % от расхода Ar: 1—1,3 %; 2—2 %; 3—2,7 %; 4—3,3 %; 5—4,7 %; 6—8,7 %)

Парциальное давление кислорода P_{O_2} при стабильном режиме распыления непрерывно снижается с ростом тока разряда, скорость осаждения пленки, нормированная на мощность разряда, R_d/W непрерывно растет (рис. 4). В гистерезисных режимах, при скорости откачки ниже критической, обе величины испытывают скачок.

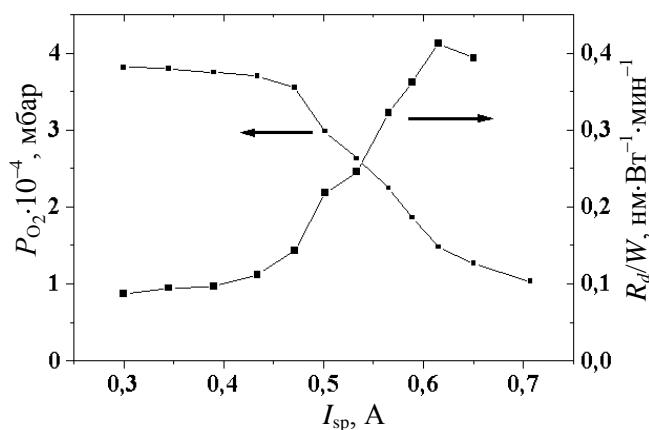


Рис. 4. Изменение P_{O_2} и скорости осаждения VO_x при росте разрядного тока и неизменном расходе кислорода. Скорость откачки 233 л/с

Измерения P_{O_2} датчиком кислорода при напылении пленок показали, что при заданном стационарном расходе O_2 на многих этапах процесса (инициация разряда, выход на запланированное значение катодного тока, перемещение заслонок

или магнетрона) P_{O_2} нестабильно во времени, зависит от предыдущих операций. При его принудительном поддержании на заданном уровне воспроизводимость электрических характеристик пленок VO_x , полученных в различных сеансах напыления, радикально улучшается. Необходимая точность стабилизации P_{O_2} может быть оценена по данным, приведенным в таблице для пленок, осажденных при стабилизированном токе разряда.

Напыления в этой серии были проведены при одинаковых токах разряда (300 мА) и расстояниях мишень — подложка 60 мм. Сапфировые подложки пружинками прижимались к медному держателю, по каналам которого прокачивалась вода. Варьировалось только парциальное давление кислорода. В столбце P_{O_2} приведено парциальное давление кислорода, определяющее установочный ток датчика кислорода, поддерживаемый на постоянном уровне при напылении. Толщину пленок измеряли профилометром на ступеньке, полученной стравливанием части пленки в перекиси водорода.

Электрические характеристики VO_x и $(V-Mo)O_x$ -пленок

Температурные зависимости проводимости пленок с отрицательным ТКС, как легированных так и нелегированных, при температурах ниже 110—90 °С хорошо подгоняются одной экспонентой $\rho_i(T) = \rho_{0i} \exp(\Delta_i/T)$. При более высоких температурах сопротивление падает быстрее и удовлетворительно подгоняется суммой двух экспонент (параллельное соединение двух пленок с разными Δ). Предварительное объяснение такому поведению — неоднородное по толщине распределение кислорода в пленке. Слои с повышенным содержанием кислорода (и более высокими Δ и ТКС) имеют при комнатной температуре высокое сопротивление и не дают вклада в проводимость. При росте температуры их сопротивление падает быстрее, чем в слоях с меньшим содержанием кислорода, чем и вызвано отклонение от зависимости, описываемой одной экспонентой.

Возможная причина неоднородного распределения кислорода — доокисление с поверхности после выгрузки из напылительной установки. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты эпизодических повторных измерений сопротивления пленок, показывающие его рост во времени со скоростью около 10 %/сут для холоднонапыленных пленок. Рост сопротивления со временем сопровождается соответствующим ростом ТКС.

Электрические свойства пленок VO_x в зависимости от P_{O_2}

$P_{\text{O}_2} \cdot 10^{-5}$, мбар	$R_{\text{д}}$, кОм	ТКС, %	ρ (300 К), Ом·см	Время напыления, мин	Толщина, нм
6,89	24	0,84	—	3	—
7,33	35	1,25	0,24	3	70
7,75	137	1,86	0,94	3	69
7,88	517	1,94	—	3	—
8,13	800	2,1	5,8	3	72
8,64	1100	2,05	7,4	3	67
19,2	—	2,96	—	4	64

Выборочный рентгеновский анализ показал, что пленки рентгеноаморфны. Результаты измерения пленок представлены на рис. 5 в виде карты ТКС — удельное сопротивление для комнатной температуры.

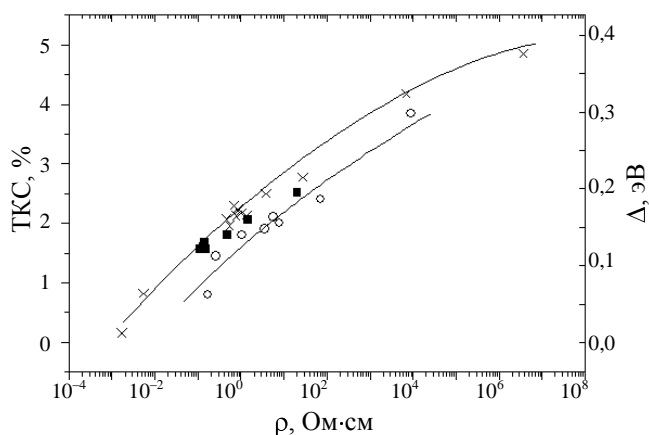


Рис. 5. Удельное сопротивление и ТКС пленок. Мишени: V — о; V-7 % Мо — +; V-14 % Мо — ■

Осажденные на холодные подложки легированные и нелегированные пленки с приемлемыми для микроболометров сопротивлениями $\rho \leq 1$ Ом·м демонстрируют достаточно высокие значения ТКС, равное 1,7—2,2 %.

При равных значениях ТКС пленки, полученные распылением мишени V-7 % Мо, имеют почти на порядок меньшее удельное сопротивление, чем нелегированные. Удвоение концентрации молибдена в мишени почти не меняет электрические свойства пленок.

Заключение

Для стабильного и воспроизводимого реактивного магнетронного напыления пленок неопределенных оксидов ванадия требуется дополнительный

контроль процесса. Полезным оказывается стабилизация парциального давления кислорода.

Легирование пленок VO_x молибденом снижает их удельное сопротивление с сохранением высоких значений ТКС.

Литература

1. Chakrabarti A., Hermann K., Druzinic R., Witko M., Wagner F. and Petersen M. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 16. P. 10583.
2. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. — Л.: Наука, 1979.
3. Величко А. А., Стефанович Г. В., Пергамент А. Л., Борисков П. П. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 10. С. 82.
4. Зеров В. Ю., Куликов Ю. В., Маляров В. Г., Хребтов И. А., Шаганов И. И., Шадрин Е. Б. // Там же. 2001. Т. 27. Вып. 9. С. 57.
5. Маляров В. Г., Хребтов И. А., Куликов Ю. В. и др. Сравнительные исследования болометрических свойств тонкопленочных структур на основе диоксида ванадия и аморфного гидрированного кремния // Прикладная физика. 1999. № 2. С. 86—96.
6. Han Y.-H., Choi I.-H., Kang H.-K. et al. // Thin Solid Films. 2003. V. 425. P. 260.
7. Rajendra Kumara R. T., Karunakaran B., Mangalaraj D. et al. // Sensors and Actuators. 2003. V. A 107. P. 62.
8. Shigesato Y., Enomoto M., Odaka H. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 6016.
9. Bialas H., Dillenz A., Downar H. et al. // Thin Solid Films. 1999. V. 338. P. 60.
10. Schlag H. J., Scherber W. // Ibid. 2000. V. 366. P. 28.
11. Lee M.-H., Kim M.-G., Song H.-K. // Ibid. 1996. V. 290—291. P. 30.
12. Beteille F., Livage J. // J. Sol-Gel Science and Technology. 1998. V. 13. P. 915.
13. Hanlon T. J., Coath J. A., Richardson M. A. // Thin Solid Films. 2003. V. 436. P. 269.
14. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. — М.: Химия, 1978.
15. Sridhar K. R., Blanchard J. A. // Sensors and Actuators. 1999. V. B59. P. 60.
16. Steenbeck K., Steinbeiß E., Ufert K.-D. // Thin Solid Films. 1982. V. 92. P. 371.
17. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем, Т.2. — М.: Ф.М., 1962.

Статья поступила в редакцию 11 октября 2006 г.

Vanadium oxide films for uncooled microbolometers produced by reactive magnetron sputtering

V. A. Marchenko

Institute of Microelectronics Technology, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Magnetron discharge characteristics as a function of chamber pumping speed were measured at reactive sputtering of V-targets in Ar/O₂ mixtures. Both stable and unstable (hysteretic) regimes of sputtering are realized. Additional control of oxygen partial pressure during film deposition increases the reproducibility of VO_x film electric characteristics. Sputtering of V-7%Mo target results in ten fold decreasing ρ value as compared with undoped films.

УДК 621.3.038:621.521

Разработка метода деконтаминации с использованием интегрального воздействия пучково-плазменного разряда на клетки микроорганизмов

О. А. Зиновьев

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

Л. В. Неумывакин

Институт молекулярной генетики РАН, Москва, Россия

Приведены экспериментальные данные стерилизации поверхностей и внутреннего содержимого различных объектов (конверты, пакеты с порошками фармпрепаратов) пучково-плазменным разрядом (ППР). Даны описания установки для получения ППР и условий получения на ней эффекта деконтаминации, а также предварительное теоретическое обоснование процесса стерилизации с помощью ППР. Предложена область применения ППР в фармацевтической и косметической индустрии, а также в антитеррористических мероприятиях.

Материалы и методы

Устройство для создания ППР

Основным узлом установки стерилизации поверхности с помощью ППР является электронный ускоритель с выводом электронов в атмосферу. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

На рис. 2 дана фотография ускорительного блока, с помощью которого происходит формирование электронного пучка с энергией 180—250 кэВ и током 1—3 кА при $\tau = 1$ мкс. Электронный пучок возникает в вакуумном диоде, катод которого работает в режиме взрывной автоэмиссии. Высокое напряжение попадает на катод от генератора импульсного напряжения (ГИН), на шести ступенях которого происходит умножение зарядного напряжения при коммутации шестью разрядниками. Генератор заряжается от высоковольтного трансформатора типа В-140 через систему высоковольтных выпрямительных диодов СВЛ.

Электронный пучок ижектируется в атмосферу сквозь анодную алюминиевую фольгу толщиной 20—50 мкм. Общая площадь электронной засветки 6×15 см.

На выпускном окне ускорителя имеется поддерживающая решетка, которая вместе с выпускной фольгой является анодом, имеющим нулевой потенциал по отношению к корпусу (земле) установки. По всей площади сечения выпускного окна под действием энергичных электронов возникает пучково-плазменный разряд при атмосферном давлении, который и обеспечивает стерилизующее воздействие на поверхность различных объектов.

Толщина образующегося плазменного слоя в районе выпускной фольги зависит от глубины проникновения энергичных электронов в атмосферу. Для воздуха имеем [1]

$$\rho\delta = 10^{-5}E^{1.5},$$

где ρ — плотность атмосферного воздуха.