

УДК 661.55

doi 10.18101/978-5-9793-0803-6-148-155

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДНЫХ СЛОЕВ НА ПЛАВЛЕНОМ КВАРЦЕ

© *Халтанова Валентина Михайловна*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Бурятского государственного университета Россия, г. Улан-Удэ  
E-mail: haltanovavm@mail.ru

© *Смирнягина Наталья Назаровна*, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН Россия, г. Улан-Удэ  
E-mail: ionbeam@ipms.bsnet.ru

В статье предложена технология выращивания нитридных слоев методом распыления ионными пучками. Рассмотрена модель формирования слоев AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN на поверхности плавленого кварца SiO<sub>2</sub>. Моделирование осуществляли в 2 этапа. На первом этапе вначале рассчитывали скорости осаждения пленок AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN на поверхности плавленого кварца SiO<sub>2</sub> путем распыления материала мишеней (Al, Si и Ti) ионным пучком из смеси газов (Ar<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>). Затем проводили построение контурного изображения распределения толщины напыляемой пленки в зависимости от радиуса мишени и расстояния от мишени до подложки. Оптимизировали условия осаждения нитридных слоев, в частности положение подложкодержателя относительно мишени, энергию распыляющих ионов, состав газовой смеси азота и аргона. На втором этапе термодинамически моделировали взаимодействие нитридных пленок TiN с материалом подложки — диоксидом кремния SiO<sub>2</sub>. Для этих целей использовали многоцелевой комплекс TERRA. Варьировали температуру в интервале от 273 до 1 573 К и давление в диапазоне от 10<sup>5</sup> до 10<sup>-3</sup> Па. Исследованы возможные взаимодействия с участием Ti, N<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Особое внимание уделено фазовым равновесиям и выявлению последовательности фазовых соотношений и полей кристаллизации сосуществующих фаз в системе Ti-N<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. В расчетах учитывали следующие фазы: нитриды TiN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, оксиды SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TiO и силициды TiSi и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Рассмотрены особенности фазовых равновесий в условиях высокого вакуума (10<sup>-2</sup>–10<sup>-4</sup> Па) в тройных системах: Ti-N<sub>2</sub>-Si, Ti-Si-O<sub>2</sub>, Ti-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> и Ti-N<sub>2</sub>-Si. Определены оптимальные условия для формирования нитридных слоев на поверхности плавленого кварца (SiO<sub>2</sub>).

**Ключевые слова:** моделирование ионное распыление слой пленка мишень подложка нитрид.

## MODELING OF NITRIDE LAYERS FORMATION PROCESSES ON FUSED QUARTZ

*Valentina M. Khaltanova*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of General Physics, Buryat State University Ulan-Ude, Russia

*Natalya N. Smirnyagina, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor,  
Chief Researcher, Institute of Physical Material Science, Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences  
Ulan-Ude, Russia*

The work suggests the technology of growing the nitride layers by ion beam sputtering. The model of AlN-, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- and TiN layers formation on surface fused quartz SiO<sub>2</sub> is discussed. Modeling has been carried out in 2 stages. At the first stage in the beginning the speed of sedimentation on surface fused quartz SiO<sub>2</sub> of AlN-, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- and TiN films by target material sputtering (Al, Si and Ti) with ion beam from gas mix (Ar<sup>+</sup> and N<sub>2</sub><sup>+</sup>) has been calculated. Then the construction of planimetric plotting of thickness distribution films depending on the radius of a target and distance of target-substrate has been carried out. Nitride layer formation conditions, in particular, position of substrate holder concerning a target, ion sputtering energy, composition nitrogen and argon in a gas mix has been improved. At the second stage interaction of nitride TiN with silicon dioxide SiO<sub>2</sub> has been modeled thermodynamically. For these purposes multi-purpose complex TERRA has been used. The temperature in the range from 273 to 1573 K and pressure from 10<sup>5</sup> to 10<sup>-3</sup> Pa has been varied. Possible interactions with participation Ti, N<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> have been investigated. Special attention has been given to researching the phase equilibrium and to revealing of sequence of phase parities and crystallization fields of existing phases in the system Ti-N<sub>2</sub>-Si-O<sub>2</sub>. In calculations the following phases have been considered: nitrides TiN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, oxides SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TiO and silicides TiSi and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. The features of the phase equilibrium in the conditions of high vacuum (10<sup>-2</sup>-10<sup>-4</sup> Pa) in ternary systems have been considered: Ti-N<sub>2</sub>-Si, Ti-Si-O<sub>2</sub>, Ti-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and Ti-N<sub>2</sub>-Si. Optimum conditions for nitride layers formation on surface quartz (SiO<sub>2</sub>) have been defined.

*Keywords:* modeling, ion beam sputtering, layer, film, target, substrate, nitride.

Нитриды являются перспективным материалом, обладающим такими физико-химическими свойствами, как высокая твердость, теплопроводность, термостойкость, удельное электросопротивление, коррозионная и эрозийная стойкость во многих агрессивных средах, низкий коэффициент термического расширения. Покрытия и композиционные материалы из нитридов представляют интерес для электроники, электротехники, металлургии, машиностроения и химической промышленности. В связи с этим особый интерес представляют исследования, связанные с разработкой новых технологий получения нитридных покрытий, в частности технология распыления ионными пучками [1].

В статье предложена технология выращивания нитридных слоев AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN методом распыления ионными пучками. Рассмотрена модель формирования нитридных слоев AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN на поверхности плавленого кварца SiO<sub>2</sub>.

Моделирование осуществляли в 2 этапа.

На первом этапе рассчитывали скорости осаждения покрытий AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN на поверхности плавленого кварца SiO<sub>2</sub> путем распыления материала мишеней (Al, Si и Ti) ионным пучком из смеси газов (Ar<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Модель процесса напыления тонкого слоя рассчитывалась для случая, когда мишень и подложка параллельны и соосны, а распыленные атомы осаждаются в точке соударения с подложкой. Рассмотрим схему модели мишень-подложка (рис. 1).

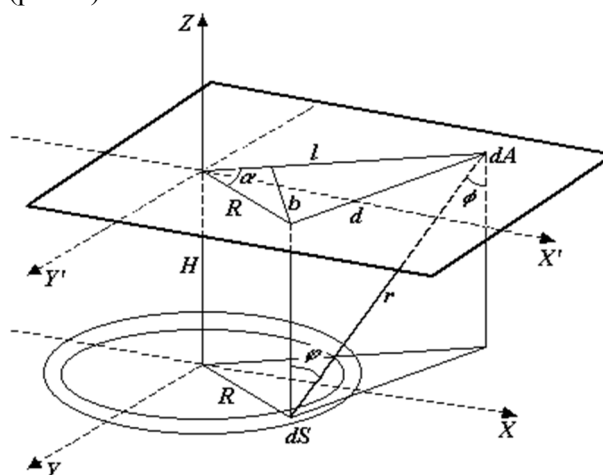


Рис. 1. Геометрическая схема модели мишень-подложка

Толщина пленки в произвольной точке подложки может быть описана выражением:

$$h = \frac{V}{\pi r^2} \cos \varphi \cos \phi \cdot t, \quad (1)$$

где  $V$  — скорость распыления по толщине;  $\varphi$  — угол между направлением распыления и нормалью к поверхности распыления;  $\phi$  — угол между направлением осаждения и нормалью к поверхности подложки;  $r$  — расстояние от точки распыления до точки осаждения;  $t$  — время распыления. С учетом геометрической схемы распыления мишени для расчета толщины пленки в произвольной точке подложки использована конечная формула:

$$h = 2Vt \int_R \frac{H^2 R}{[(H^2 + R^2 - l^2)^2 + (2lR)^2]^{3/2}} dR, \quad (2)$$

где  $H$  — расстояние от мишени до подложки;  $R$  — радиус мишени;  $l$  — расстояние от оси до произвольной точки подложки.

Скорость распыления мишени  $V$  при нормальном падении ионов рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{j_u \cdot S \cdot Ma}{e \cdot N_A \cdot \rho}, \quad (3)$$

где  $j_u$  — плотность ионного тока в сечении, перпендикулярном направлению падения ионов,  $A/cm^2$ ;  $S$  — коэффициент распыления материала, атом/ион;

$M_a$  — атомная масса атомов мишени, г/моль;  $e$  — заряд электрона;  $N_a$  — число Авогадро;  $\rho$  — плотность материала, г/см<sup>3</sup>.

Коэффициент распыления вычисляли согласно теории Зигмунда [2]:

$$S=0,042*\alpha*S_n(E)/U, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — фактор, зависящий от отношения масс атома распыляемого образца и иона ( $M_2/M_1$ );  $M_1$  и  $M_2$  — атомные массы ионов и атомов мишени, г/моль;  $S_n(E)$  — энергия упругого торможения иона;  $S_n(\psi)$  — приведенное сечение ядерного торможения для взаимодействия Томаса-Ферми;  $E$  — энергия падающих ионов, эВ;  $U$  — энергия поверхностной связи, эВ.

Энергию упругого торможения иона определяли по формуле:

$$S_n(E)=4\pi Z_1 Z_2 e^2 \alpha_{12}^2 [M_1/(M_1+M_2)] S_n(\psi), \quad (5)$$

где  $\psi=M_2 E \alpha_{12} / (M_1+M_2) Z_1 Z_2 e^2$ ;  $\alpha_{12}=0,885 a_0 (Z_1 + Z_2)^{-1/2}$ ;  $S_n(\psi)$  — экспериментальная величина, зависит от  $\psi$ ;  $a_0$  — Борковский радиус.

Были вычислены коэффициенты распыления мишеней (Al, Si и Ti) отдельно пучком ионов аргона и отдельно пучком ионов азота (рис. 2), а также коэффициенты распыления тех же мишеней ионным пучком из газовой смеси  $Ar^+$  и  $N_2^+$  (рис. 3).

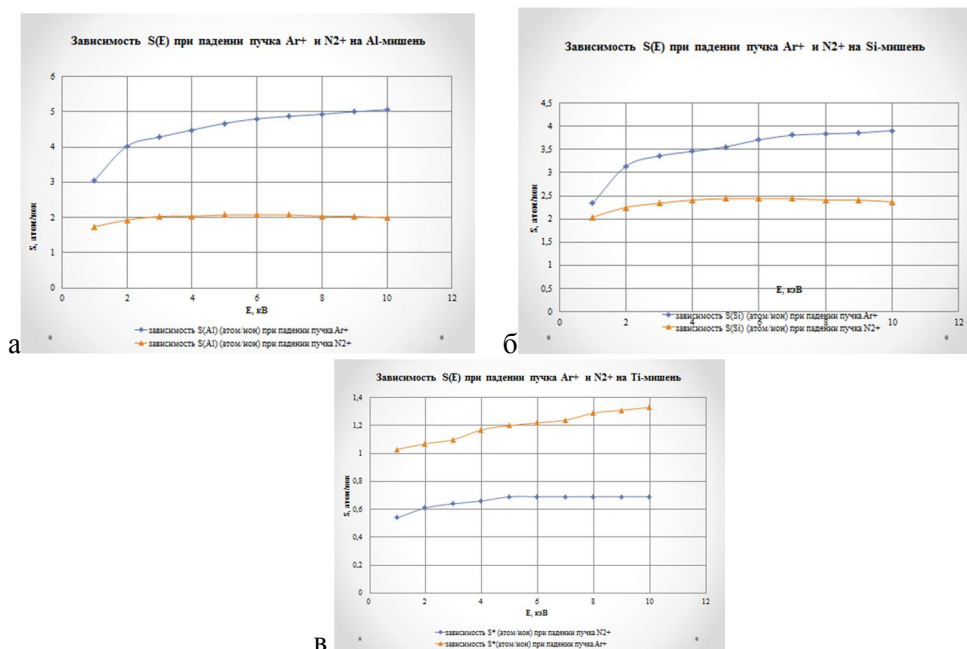


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распыления мишеней (Al, Si и Ti) от энергии распыляющих ионов аргона и ионов азота: а — Al-мишень; б — Si-мишень; в — Ti-мишень

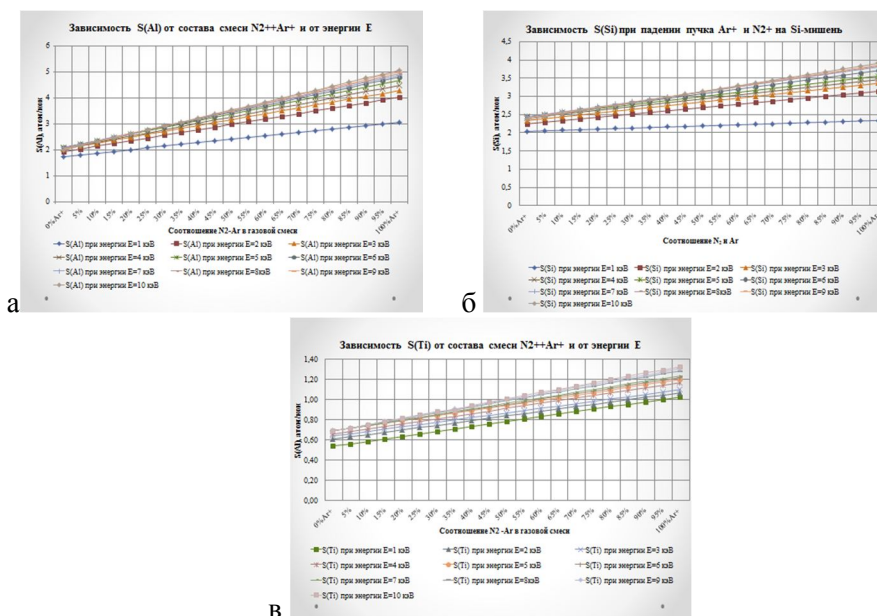
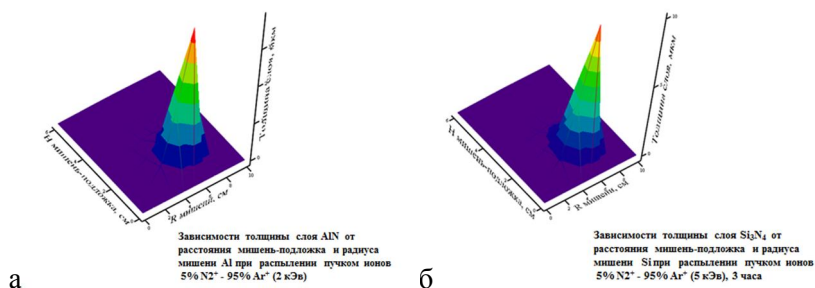


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распыления мишеней (Al, Si и Ti) от энергии распыляющих ионов и состава газовой смеси ионов аргона и азота: а — Al-мишень; б — Si-мишень; в — Ti-мишень

Коэффициенты распыления мишеней Al, Si и Ti при распылении пучком ионов аргона значительно больше коэффициентов распыления пучком ионов азота, поскольку масса аргона превышает массу азота. Следовательно, для более эффективного распыления необходимо использовать смесь газов  $Ar^+$  и  $N_2^+$  и оптимизировать процессы распыления, варьируя либо энергии ионов, либо состав газовой смеси.

Сначала были проведены расчеты коэффициентов распыления и скоростей распыления мишеней, затем построение контурного изображения распределения толщины напыляемой пленки в зависимости от радиуса мишени и расстояния от мишени до подложки (рис. 4).



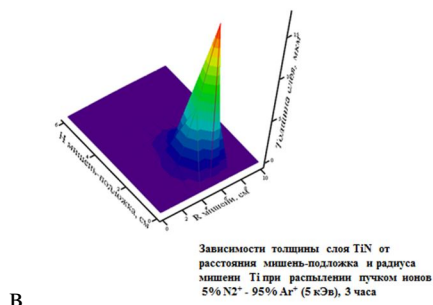


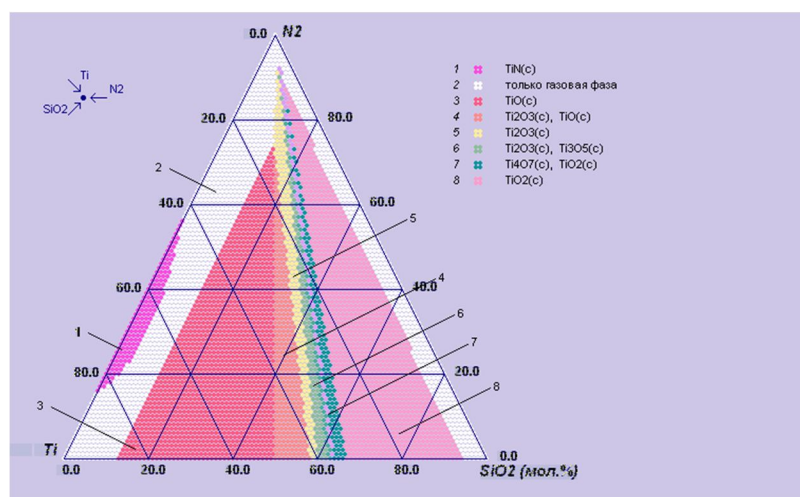
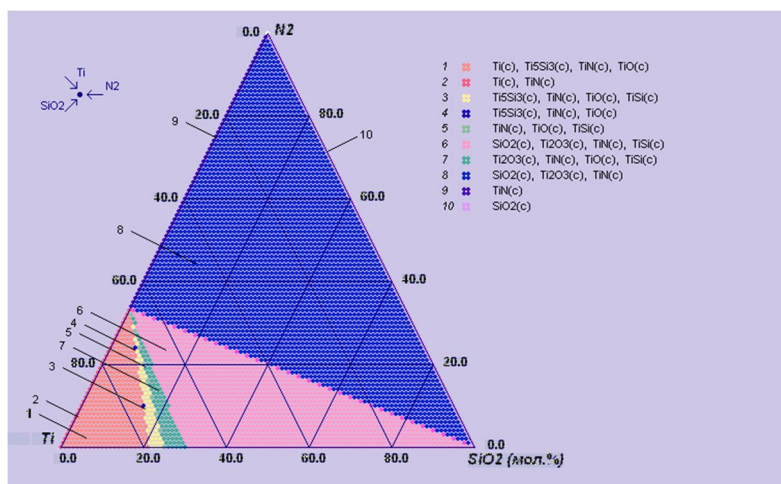
Рис. 4. Зависимости толщины нитридных слоев AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN от радиуса мишени и расстояния мишень-подложка: а — AlN; б — Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; в — TiN

Расчеты толщины нитридных слоев AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN были проведены при значениях энергий распыляющих ионов, размеров мишеней, используемых в реальных экспериментах. Теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными. В частности, из расчетов для всех нитридов оптимальное расстояние мишень-подложка равно ~2 см, что было подтверждено экспериментально.

Расчеты позволяли оптимизировать условия осаждения нитридных слоев, в частности положение подложкодержателя относительно мишени, энергию распыляющих ионов, состав газовой смеси азота и аргона.

На втором этапе термодинамически моделировали взаимодействие нитридных пленок AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN с материалом подложки — диоксидом кремния SiO<sub>2</sub>. Для этих целей использовали многоцелевой комплекс TERRA [3]. Варьировали температуру в интервале от 273 до 1 573 К и давление в диапазоне от 10<sup>5</sup> до 10<sup>-3</sup> Па. На примере нитрида титана исследовали возможные взаимодействия с участием Ti, N<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Особое внимание было уделено исследованию фазовых равновесий и выявлению последовательности фазовых соотношений и полей кристаллизации сосуществующих фаз в системе Ti-N<sub>2</sub>-Si-O<sub>2</sub>. В расчетах учитывали следующие фазы: нитриды TiN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, оксиды SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TiO и силициды TiSi и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

В работе рассмотрены особенности фазовых равновесий в условиях высокого вакуума (10<sup>-2</sup>–10<sup>-4</sup> Па) в тройных системах: Ti-N<sub>2</sub>-Si, Ti-Si-O<sub>2</sub>, Ti-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> и Ti-N<sub>2</sub>-Si. На примере изотермических сечений системы Ti-N<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> при давлении P=10<sup>-3</sup> Па при изменении температуры изменяются фазовые равновесия (рис. 5).



аб

Рис. 5. Изотермические сечения системы Ti-N<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> при давлении P=10<sup>-3</sup> Па: а — 1 073 К; б — 1 673 К

Показано, что система TiN-SiO<sub>2</sub>, характеризующая взаимодействие слоя нитрида TiN с материалом подложки SiO<sub>2</sub> (плавленным кварцем), является не-квазибинарным разрезом в концентрационном тетраэдре Ti-N<sub>2</sub>-Si-O<sub>2</sub>, о чем свидетельствуют фазовые равновесия в системе Ti-SiO<sub>2</sub> (рис. 6).

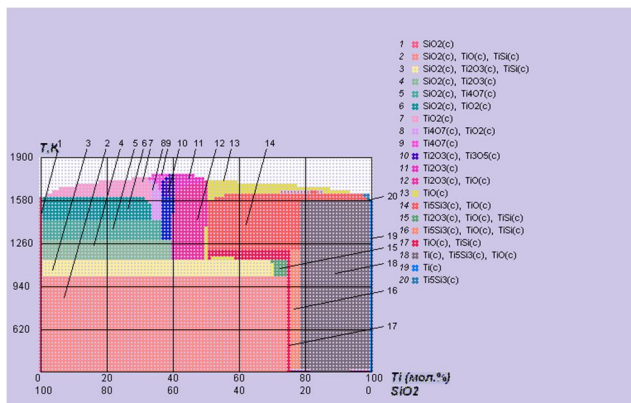


Рис. 6. Фазовые равновесия в системе Ti-SiO<sub>2</sub> при давлении P=10<sup>-3</sup> Па

Установлена последовательность фазовых превращений TiN-TiO-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>-Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-TiO<sub>2</sub> в интервале температур 1150–1275–1300–1425 К при давлении P=10<sup>-3</sup> Па. В качестве продуктов взаимодействия возможно появление различных оксидов TiO<sub>2</sub>. В этой связи выявлены поля кристаллизации и установлены квазибинарные разрезы в тройных системах Ti-TiN-O<sub>2</sub>, TiN-Si-O<sub>2</sub>.

Таким образом, проведенное моделирование процессов роста нитридных покрытий позволяет определить оптимальные условия для формирования слоев AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN на поверхности плавленого кварца SiO<sub>2</sub> путем распыления мишеней (Al, Si и Ti) ионным пучком из смеси газов (Ar<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

#### Литература

1. Семенов А. П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. 207 с.
2. Sigmund P. Theory of sputtering // Phys. Rev. 1969. Vol. 184, No. 2. P. 383–416.
3. Трусов Б. Г. Программный комплекс TERRA для расчета плазмо-химических процессов // Материалы III Междунар. симп. по теор. и прикл. плазموхимии. Плес, 2002. С. 217–218.