

纳米晶 Ti 薄膜的结构研究

吴 雪 梅

苏州大学物理系, 苏州 215006

邬 钦 崇 隋 毅 峰

中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031

1991 年 7 月 8 日收到

用高密度、高电离度的电子回旋共振等离子体溅射方法在室温基片上沉积出纳米晶 Ti 薄膜, 基体为玻璃、NaCl 单晶、纯 Al 等。对 Ti 薄膜的结构、形貌和成分进行 X 射线衍射 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 表明所沉积的 Ti 薄膜是平均粒径 $\bar{d} < 10\text{nm}$, 晶粒大小均匀且具有比较稳定的 fcc 反常结构的纳米晶粒膜。我们还较系统地研究了各工作参数对 Ti 薄膜的晶体结构、晶粒尺寸、成膜速率以及对基体粘附力的影响, 分析了成膜机理。

PACC: 6855

一、引 言

纳米尺寸的小晶粒具有量子效应和某些特殊的性能^[1,2]。近几年, 纳米晶材料的制备, 结构和性能的研究已引起广泛的重视。众所周知, 块状 Ti 金属的室温稳定结构为 hcp 结构 (α 相), 高温相为 bcc 结构 (β 相)。然而, Wawner 和 Lawless^[3] 发现, 在薄膜初生阶段, 蒸发沉积在低于 500°C 的 NaCl 基片上 Ti 薄膜具有晶格常数 $a = 0.433\text{nm}$ 的 fcc 结构。之后 Rhodes 和 Williams^[4] 在 Ti-6Al-4V 的 Ti 合金的 α 相与 β 相之间发现了 $a = 0.420\text{nm}$ 的中间相。最近 Yamada, Kasukabe 和 Yoshida^[5] 发现, 蒸发沉积在 260°C NaCl 基片上的 2nm 厚的 Ti 薄膜具有三种简单立方或类 fcc 结构的衍射斑点, 它们的晶格常数分别为: $a = 0.441\text{nm}$, 0.418nm 和 0.426nm , 当膜厚超过 3nm 时, 出现 hcp 衍射斑点。他们认为反常结构是由于刚蒸发出的 Ti 与真空中残留的以及基片升温中释放的 H₂O 化合形成 TiH_{1.5}, TiH_{1.0} 及其他化合物构成的。

本文研究了用微波电子回旋共振等离子体在室温基片上溅射沉积的 Ti 薄膜的结构。

二、实验方法

微波电子回旋共振等离子体溅射沉积薄膜的装置如图 1 所示。基体为玻璃、NaCl 单晶、纯 Al(99.99%), 同时放置于沉积样品台上, 溅射靶为工业纯 Ti(99.95%) 的圆筒,

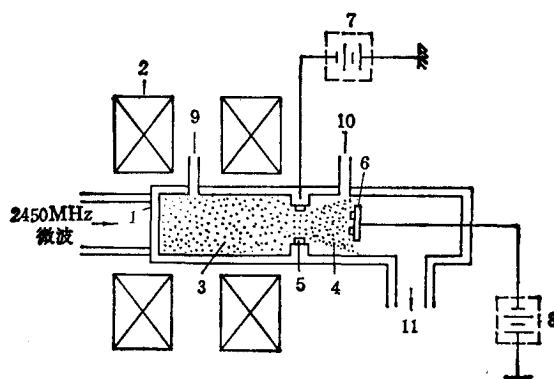


图 1 微波电子回旋共振等离子体溅射沉积薄膜的装置

1 为微波窗口; 2 为磁场线圈; 3 为等离子体产生室; 4 为样品室;
5 为溅射靶; 6 为可动基片架; 7 为靶偏压(溅射偏压); 8 为基片偏
压; 9 为 Ar 气入口; 10 为反应气体入口; 11 为抽气泵

安置在等离子体流的引出口, 在 5×10^{-6} Torr 的本底真空下, 由自动控制充气阀将 Ar (99.99%) 通入等离子体发生室, 工作气压保持 $P_{Ar} = 4 \times 10^{-4}$ Torr, 频率为 2450MHz 的微波由微波窗口输入等离子体发生室, 形成高密度、高电离度的 Ar 等离子体。

首先在低微波功率(约 200W)、高靶负偏压(约 1000V)下, 以等离子体流轰击靶表面 3—5min, 除去靶表面的氧化物和吸附物, 然后在较高的微波功率(600—1000W), 除去靶偏压, 施加较高的基片负偏压(约 300V), 将等离子体流直接引到基片上, 对基片轰击 3—5min, 除去基片表面的氧化物和吸附物, 最后在微波功率 $P_w = 480$ W, 靶负偏压 $U_+ = 650$ V, 基片负偏压 $V_s = 50$ V, 沉积薄膜。用 Philips PW-1700X 射线衍射仪 (CuK α 线)、JEM-200JCX 透射电子显微镜和 VF ESCALABMKII 电子能谱仪, 对 Ti 薄膜的结构、形貌和成分进行 XRD, TEM 和 XPS 分析。用日立 X-650 扫描电子显微镜的断面观察, 确定薄膜的厚度及均匀性。用 BF 薄膜粘附力测定仪测出薄膜对基体的粘附力。沉积薄膜时间为 10 至 70min, 在不同基体上同时沉积出 Ti 薄膜, 实验测得的沉积速率 $R \approx 10$ nm/min, 但对于绝缘的玻璃基体, 由于电荷积累, R 会随着时间的增长而稍有下降。

三、实验结果与讨论

扫描电子显微镜观察膜面光滑平整, 表明薄膜的均匀性很好, 薄膜厚度随沉积时间基本线性增长, 当沉积薄膜的时间为 20min 时, 厚度约为 200nm。由 XRD 实验可知, 沉积在不同基片上的 Ti 薄膜具有相同的结构。图 2 谱线 a 为 Ti 薄膜(玻璃基体)的 X 射线衍射图谱, 可看出衍射峰有明显展宽, 指标化后的衍射线指数全为奇数或偶数, 并符合 $\sum m^2 = h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, 8, 11, 12, \dots$ 的规律, 可以确定为 fcc 结构。用最小二乘法求出晶格常数 $a = 0.4068$ nm。用 Warren-Averbach 傅氏积分法对 XRD 的(111)和(220)衍射峰进行线形分析, 得到 Ti 薄膜的平均粒径 $\bar{d} = 6.15 \pm 0.18$ nm, 晶格应变为 0.85%。Ti(NaCl 基体)薄膜的 XRD 在扣除 NaCl 的背底后, 得到与 Ti(玻璃基体)薄膜相同的结果, 为

fcc 结构。 $a = 0.4116\text{nm}$, 表明基体对沉积薄膜的结构可能有轻微影响。 本工作所用 Ti 靶的结构经 XRD 检验为 hcp 结构, 示于图 2 中谱线 *b*。 Ti(NaCl 基体)薄膜的 TEM 明场形貌以及相应的电子衍射花样如图 3, 表明 Ti 薄膜为 fcc 结构的纳米晶粒膜。 电子衍射花样全为典型的 fcc 结构衍射多晶环, 晶格常数 $a = 0.410\text{nm}$, 形貌显示薄膜是由小而均匀的球状颗粒紧密排列而成, 粒度分布如图 4, 晶粒粒径 $d = 4\text{--}10\text{nm}$, 分布很窄, 平均粒径 $\bar{d} = 6.95\text{nm}$ 。 TEM 的实验结果与 XRD 得出的结果相符合。 Ti(Al 基体)薄膜进行 Ar^+ 离子剥离前后的 XPS 示于图 5, 未剥离的 Ti 薄膜表面有 O 元素峰和 C 元素峰, 说明 Ti 薄膜表面有一定程度的氧化和污染, 用 $\text{Ar}^+4\text{kV } 5\mu\text{A}$ 对 Ti 薄膜进行原位溅射剥离 10min (约剥离几十 nm) 后 XPS 中的 O, C 元素峰消失。 XPS 的实验结果表明, 沉积的 fcc 结构的薄膜确定为纯 Ti 薄膜。

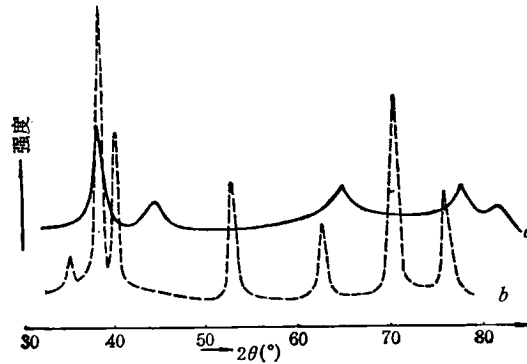


图 2 Ti 薄膜(玻璃基体)和 Ti 靶的 XRD
a 为 Ti 薄膜的 XRD; *b* 为 Ti 靶的 XRD

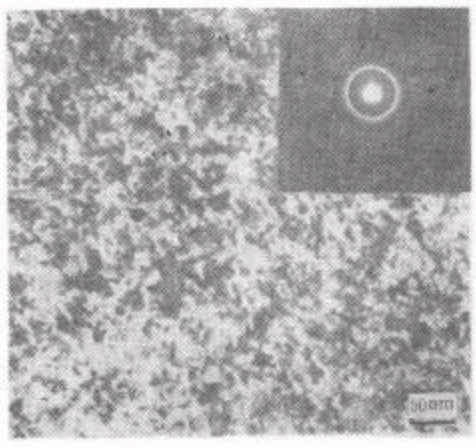


图 3 Ti (NaCl 基体)薄膜的 TEM 形貌像
 及选区电子衍射花样

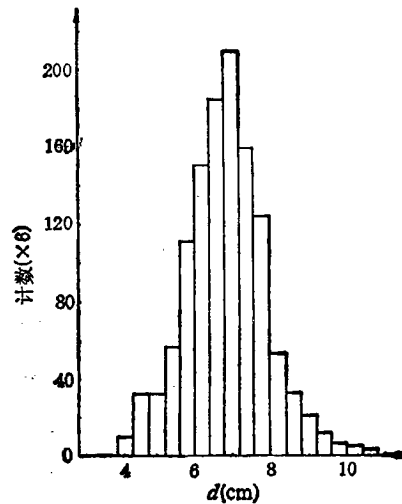
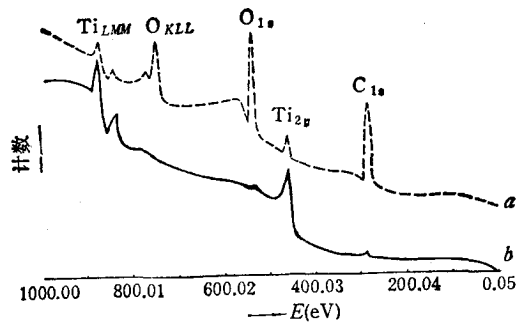


图 4 Ti(NaCl 基体)薄膜晶粒的粒径分布

我们还系统研究了各工作参数对 Ti 薄膜的晶体结构、尺寸、成膜速率以及对基体粘附力的影响。实验发现, 在所限定的实验工作参数范围内, 薄膜的晶体结构均为 fcc, 晶

图 5 Ti 薄膜 Ar⁺ 离子剥离前后的 XPS

a 为 Ti(Al 基体) Ar⁺ 离子剥离前的 XPS; b 为 Ti(Al 基体) Ar⁺ 离子剥离后的 XPS

格常数不变,但晶粒尺寸随工作参数而变化。微波功率 P_w 的增大、工作气压 P_{Ar} 的升高、基体与靶之间的距离 D 的增大,都会引起晶粒粒径 d 的增大。还存在一使粒径 d 为最小的基体负偏压值 V_{b0} 。可望通过对工作参数的调整来调制 Ti 薄膜的晶粒粒径的尺寸。工作参数对成膜速率 R 有较大影响,当 V_b 和 D 保持不变时,靶流 I_t 增大,成膜速率线性增大,可超过 20nm/min。工作参数中 P_w, P_{Ar}, D 和沉积时间 t 等对薄膜与基体的粘附力无显著影响,只有 V_b 对基体有较大影响。 V_b 增大,薄膜对基体的粘附力增强。

本工作使用微波电子回旋共振等离子体溅射在室温下沉积 Ti 薄膜。由于电子回旋共振等离子体的运行气压低、等离子体密度高、电离度高、离子的能量分布很窄^[6,7],高能离子的数目很少,不会造成沉积薄膜表面的辐照损伤,又增加了薄膜与基体的粘附力。微波电子回旋共振等离子体溅射,由于高的离化率,溅射出来的 Ti 粒子基本上以原子(或原子激发态)和离子(约占 5—10%)形态在基体表面沉积;在镀膜过程中持续有等离子体流到达基片表面,溅射出来的原子在流向基片的过程中因相互碰撞而形成较大的原子团和薄膜上已经形核长大的较大晶粒,都会被平均能量较高的离子流所碰撞,击碎了大颗粒结构;离子沉积易于晶粒成核,电子回旋共振等离子体溅射出来的 Ti 粒子中有众多的 Ti 离子,使得沉积薄膜出现大量的晶核,在室温或低温下避免了晶粒的快速长大,从而形成粒径均匀分布的纳米晶粒薄膜。此外, Ti 为金属键结合没有方向性与饱和性,要求按尽量紧密的方式排列, fcc 为晶体结构中最密堆积的一种,具有一定能量的 Ti 粒子沉积形成 $\bar{d} < 10\text{nm}$ 的纳米颗粒膜,使这种密排能实现,并具有较高的稳定性。

四、结 论

本工作的结果表明,在特定的工作参数下,用电子回旋共振等离子体溅射在室温下沉积,可以得到一种晶粒大小均匀的具有比较稳定的 fcc 反常结构的纳米晶粒 Ti 薄膜。实验发现,在所限定的工作参数范围内,薄膜的晶体结构均为 fcc,晶格常数不变,但晶粒尺寸随工作参数而变化。微波功率 P_w 的增大,工作气压 P_{Ar} 的升高,基体与靶之间距离 D 的增大,都会引起晶粒粒径 d 的增大。且存在一使粒径 d 为最小的基体负偏压值 V_{b0} ,可望通过对工作参数的调整来控制 Ti 薄膜的晶粒粒径的大小。

本工作是在中国科学院等离子体物理研究所完成。

感谢中国科学院固体物理研究所孔捷、沈辉、欧建平等同志在测试中给予的帮助，程本培副研究员、戚震中研究员给予的有益指导。

- [1] W.P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.*, **58**(1986), 532.
- [2] C. Hayaschi, *Phys. Today*, **40**(12) (1987), 44.
- [3] F.E. Wawner and K.R. Lawless, *J. Vac.Sci. & Technol.*, **6**(1969), 588.
- [4] C.G. Rhodes and J.C. Williams, *Met. Trans. A*, **6A**(1975), 1670.
- [5] Y. Yamada, Y. Kasukabe and K. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **4**(1990), 706.
- [6] M. Matsuoka and K. Ono, *J. Vac. Sci. & Technol. A*, **6**(1) (1988), 25.
- [7] 日根史郎, *电子材料*, **27**(1)(1988), 68.

STRUCTURE STUDY OF NANOMETER-SIZE CRYSTALLINE Ti FILMS

WU XUE-MEI

Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006

WU QIN-CHONG SUI YI-FENG

Institute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei 230031

(Received 8 July 1991)

ABSTRACT

The nanimeter-size crystalline Ti films have been manufactured by use of a sputtering deposition utilizing Electron Cyclotron Resonance (ECR) plasma at room temperature. The substrates are quartz glass, NaCl monocrystal and pure Al. The structure and the composition of the Ti films have been determined by using XRD, TEM, XPS. The results show that the granular Ti films consist of nanocrystal particles with the uniform grain size, the average grain size $d < 10\text{nm}$, and with a stable abnormal fcc structure. The influence of working parameters on the crystal structure, the grain size, deposition rate and adhesion of the films have been studied systematically. The mechanism of depositing Ti films have been discussed.

PACC: 6855