



MATERIALS CHEMISTRY



# Plasmachemie beim Zerstäuben von Nb in Ar/O<sub>2</sub>

Stanislav Mráz, Jochen M. Schneider  
Lehrstuhl für Werkstoffchemie der RWTH Aachen

---

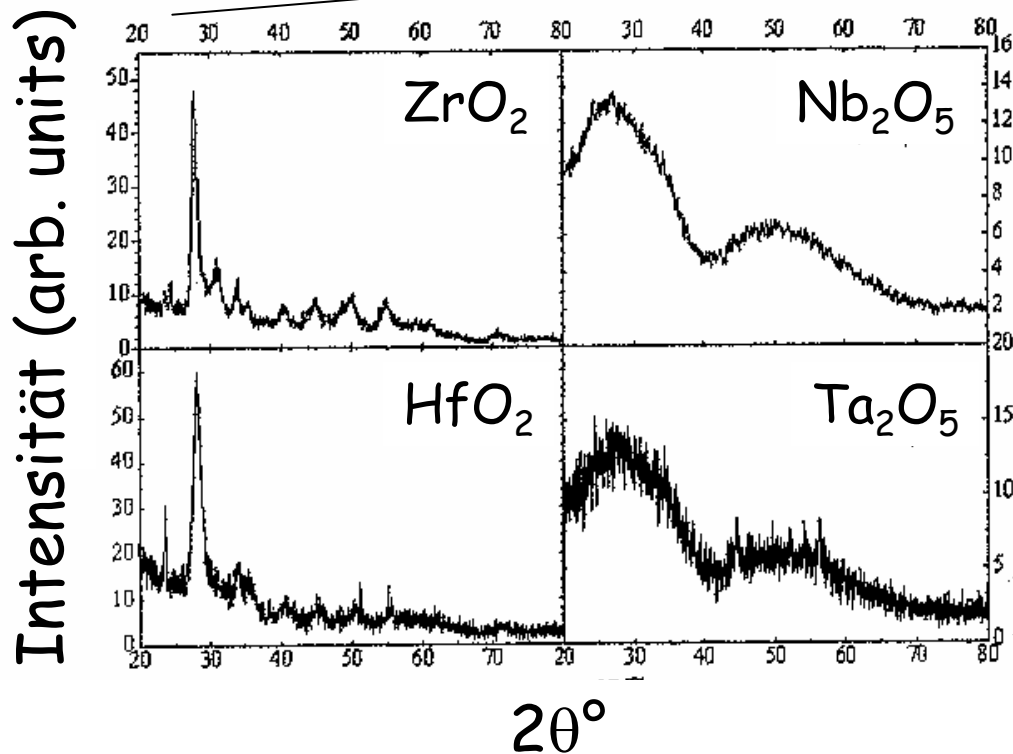
[mraz@mch.rwth-aachen.de](mailto:mraz@mch.rwth-aachen.de)

# Übersicht

- 1) Motivation
- 2) Experimenteller Aufbau
- 3) Ergebnisse und Diskussion
  - 3.1) Nb-basierte Ionen
  - 3.2) O-basierte Ionen
  - 3.3) Oxidation
- 4) Zusammenfassung

# Motivation

Mittels Magnetronsputtern bei Raumtemperatur abgeschiedene Übergangsmetalloxidschichten weisen verschiedene Kristallstrukturen auf (1).



Ti	V	Cr
Zr	Nb	Mo
Hf	Ta	W

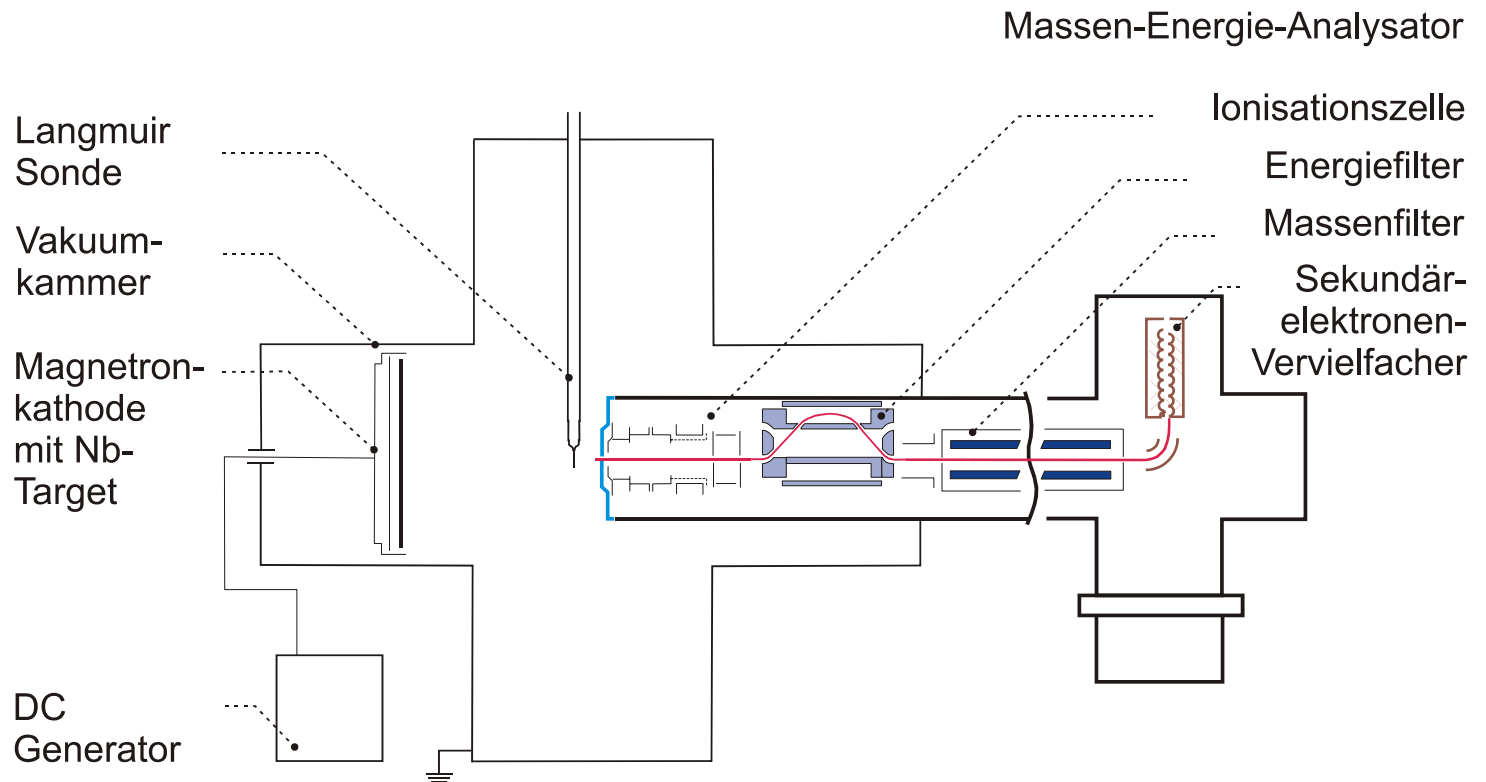
XRD

kristallin  
amorph

(1) J. Ngaruiya, Dissertation, 1. Phys. Institut A, der RWTH Aachen 2004.

# Experimenteller Aufbau

## Massen-Energie-Analysator (MEA)



Material : Nb

Atmosphäre : Ar / O<sub>2</sub>

Target : rund,  $\varnothing$  76 mm

Abstand Target-MEA : 70 mm

Strom : 900 mA (Stromdichte 20 mA/cm<sup>2</sup>)

Enddruck : < 1.10<sup>-4</sup> Pa

Arbeitsdruck : 0,8 Pa

Variable  
p(O<sub>2</sub>) : bis zu 0,64 Pa

# Abscheidungsmodi

Abhängigkeit der Targetspannung von  $p(\text{O}_2)$  kann auf Änderungen im Plasma hinweisen.

2 Modi wurden klar erkannt:

## 1) Übergangsmodus

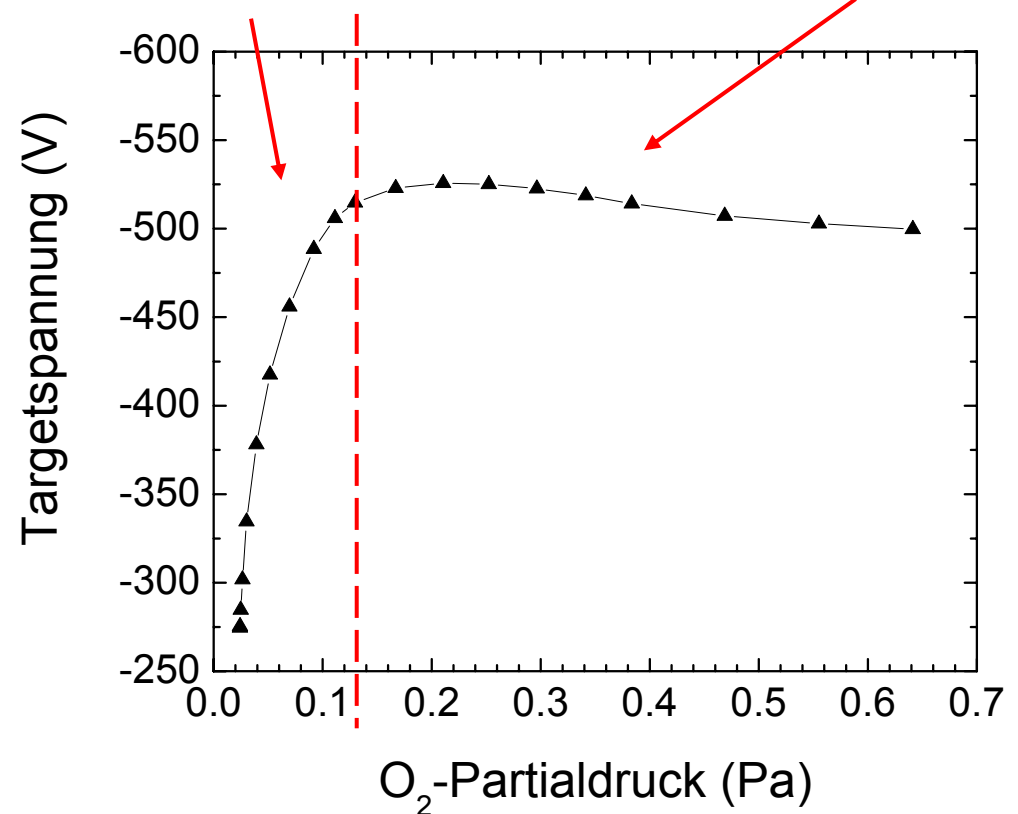
- $p(\text{O}_2) < 0,13 \text{ Pa}$
- $U$  ist eine starke Funktion von  $p(\text{O}_2)$

## 2) Verbindungsmodus

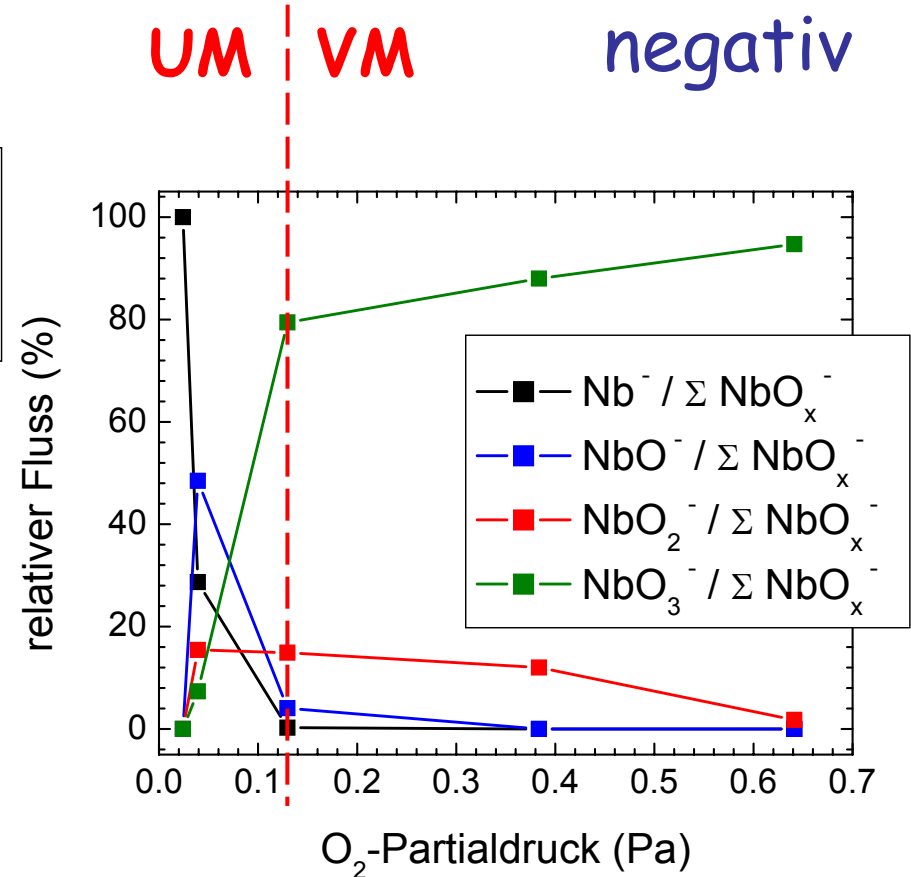
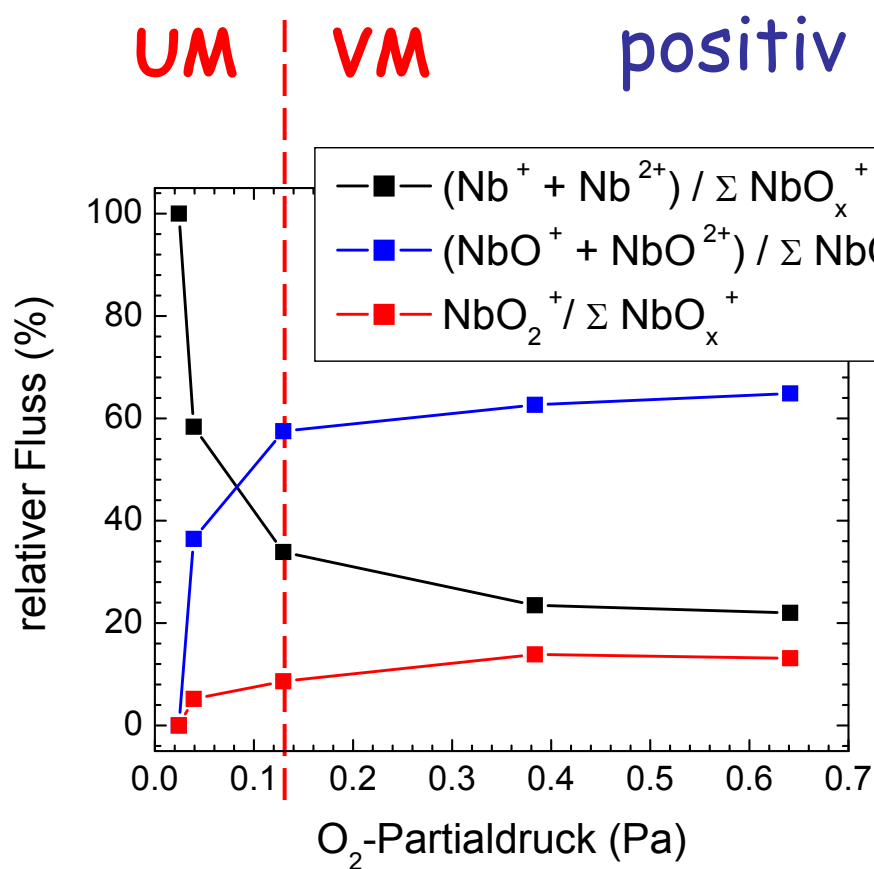
- $p(\text{O}_2) > 0,13 \text{ Pa}$
- $U$  ist eine schwache Funktion von  $p(\text{O}_2)$

Übergangsmodus (UM)

Verbindungsmodus (VM)



# Nb-basierte Ionen



dominante positive und negative Nb-basierte Ionen im VM

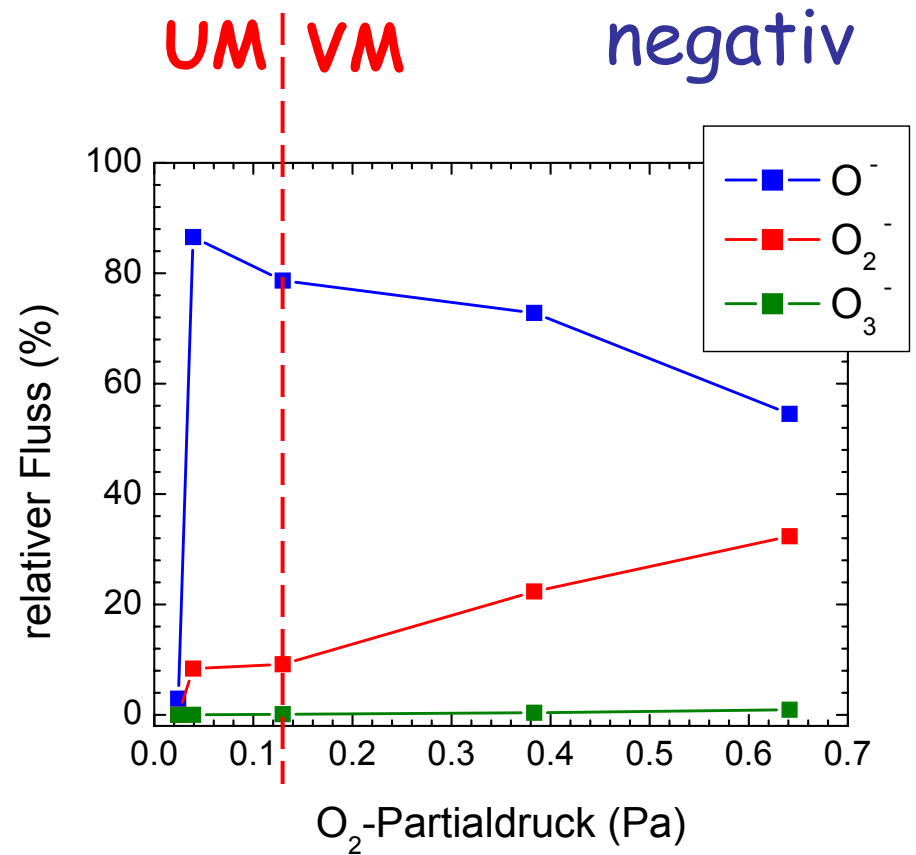
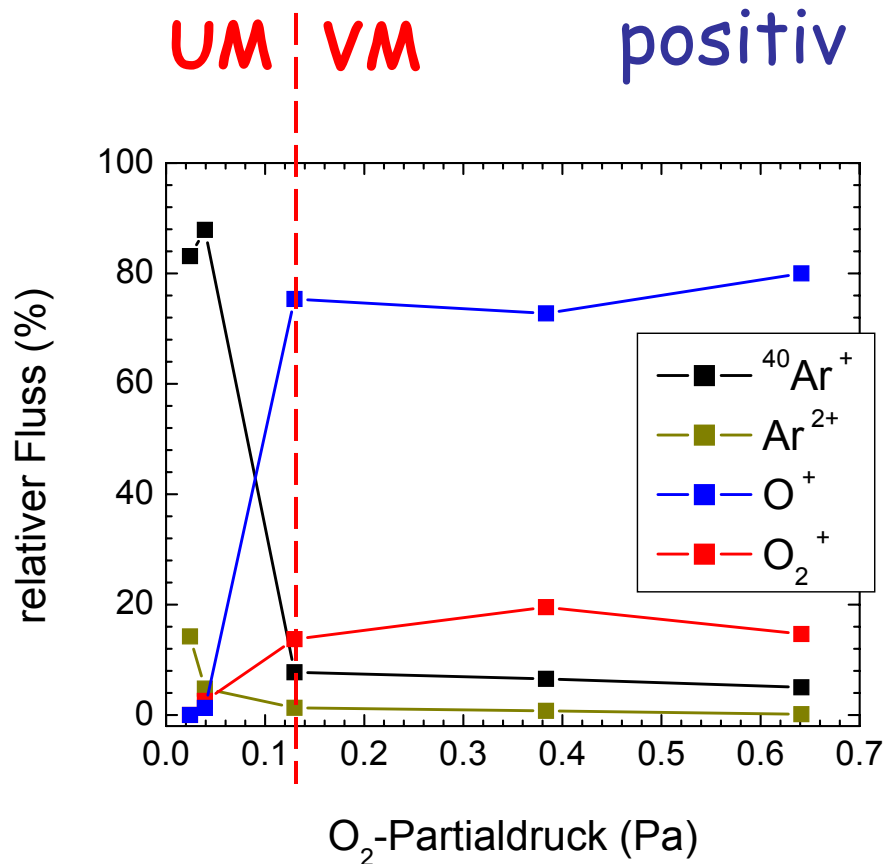


durchschnittliche  
Stöchiometrie  $(\text{NbO}_{0,9}^+)$



durchschnittliche  
Stöchiometrie  $(\text{NbO}_{2,7-3,0}^-)$

# O-basierte Ionen



dominante positive und negative O-basierte Ionen

O<sup>+</sup> im VM  
Ar<sup>+</sup> im UM

O<sup>-</sup> bei allen p(O<sub>2</sub>)

# Diskussion

## Bildung einer Oxidschicht ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

Nb-Atome und  
NbO-Cluster  
(neutral, + oder -)

$\text{O}_2$ -Moleküle  
(neutral, + oder -)

O-Atome  
(neutral, + oder -)

Wenn die Oxidbildung ausschließlich durch NbO-Cluster erfolgen würde

⇒  $\text{NbO}_2$  und  $\text{NbO}_3$  wären die „Bausteine“ für eine Schicht

Positive und negative NbO-Cluster (wahrscheinlich ionisierte gesputterte Neutralteilchen) weisen niedrigere durchschnittliche Stöchiometrie auf  $\text{NbO}_{0,9}^+$  und  $\text{NbO}_{2,7-3,0}^-$

⇒ Hilfe von  $\text{O}_2$ -Molekülen und O-Atomen ist wahrscheinlich erforderlich

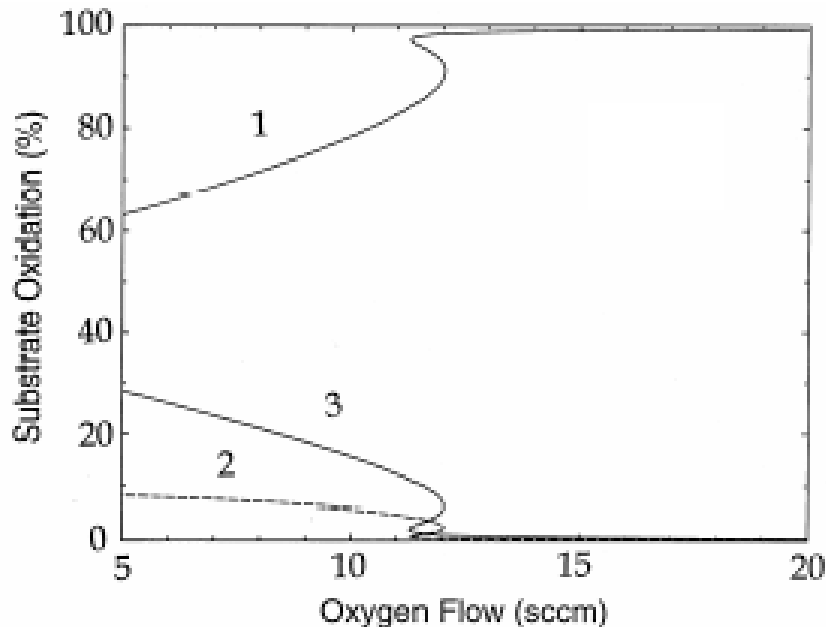
# Bildung einer Oxidschicht ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

$\text{O}_2$ -Moleküle  
(neutral, + oder -)

O-Atome  
(neutral, + oder -)

## Plasmachemie-Modell von Pekker: <sup>1</sup>

Beitrag von  $\text{O}_2$ -Molekülen und O-Atomen zur Oxidation.



Target: Si

Atmosphäre: Ar/ $\text{O}_2$

Ar Druck: 0,2 Pa (1,6 mTorr)

Saugvermögen: 76 l/s

1. O-Atome
2.  $\text{O}_2$ -Moleküle
3. gesputterte O-Atome

<sup>1</sup> L. Pekker, Thin Solid Films 312 (1998) 341-347.

# Snyders' Modellierungen der Haftungskoeffizienten: <sup>1</sup>

Haftungskoeffizient  $\alpha_{i,j}$  von  $O_i$  ( $i = 1, 2$ ),  
auf  $MO_j$  ( $j = 0, 1, 2$ ),  
mit  $M = \text{Metall}$

Haftungskoeffizient		Ti	Sn	Ag
$\alpha_1^0$	O	0,91	0,852	$5,1 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_1^1$		0,552	0,118	$4,2 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_2^0$	O <sub>2</sub>	0,517	0,114	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_2^1$		0,009	0,001	$3,2 \cdot 10^{-5}$

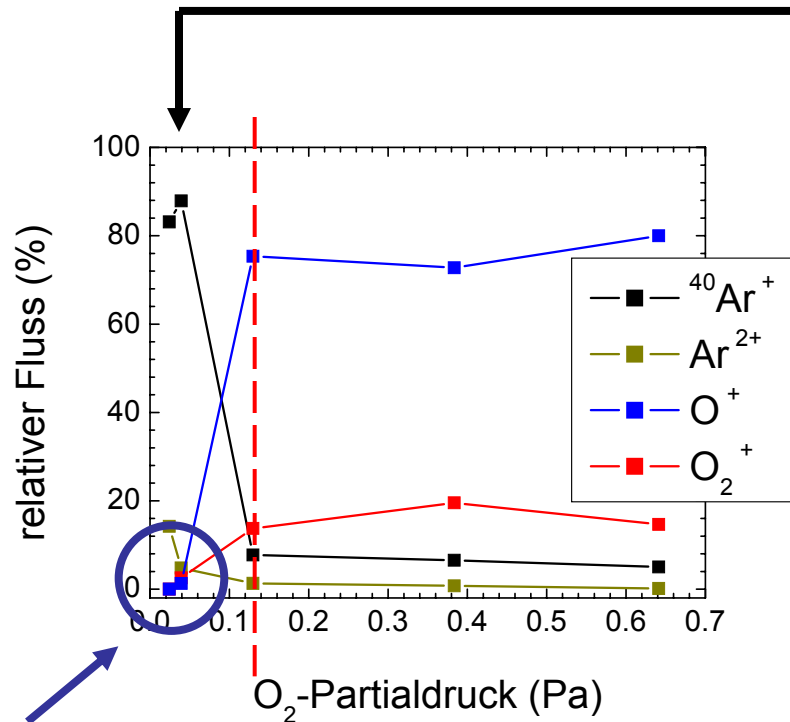
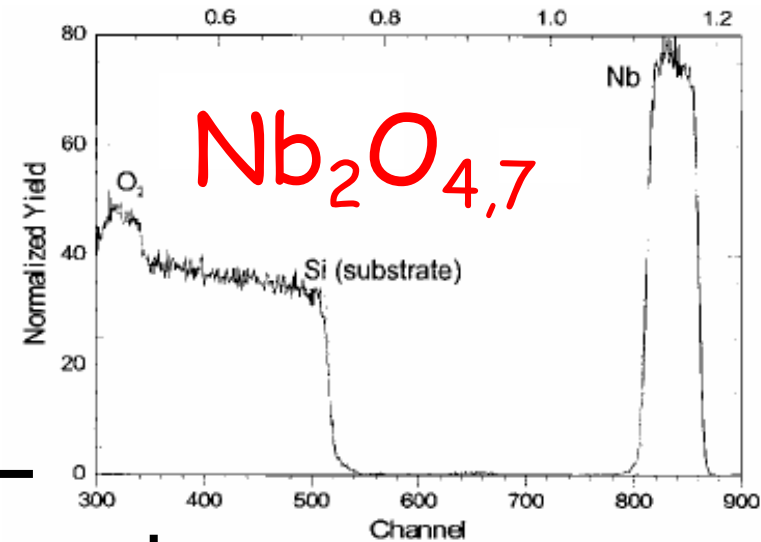
$$\alpha_1^j (O) > \alpha_2^j (O_2)$$

<sup>1</sup> R. Snyders et al., Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 1282-1286.

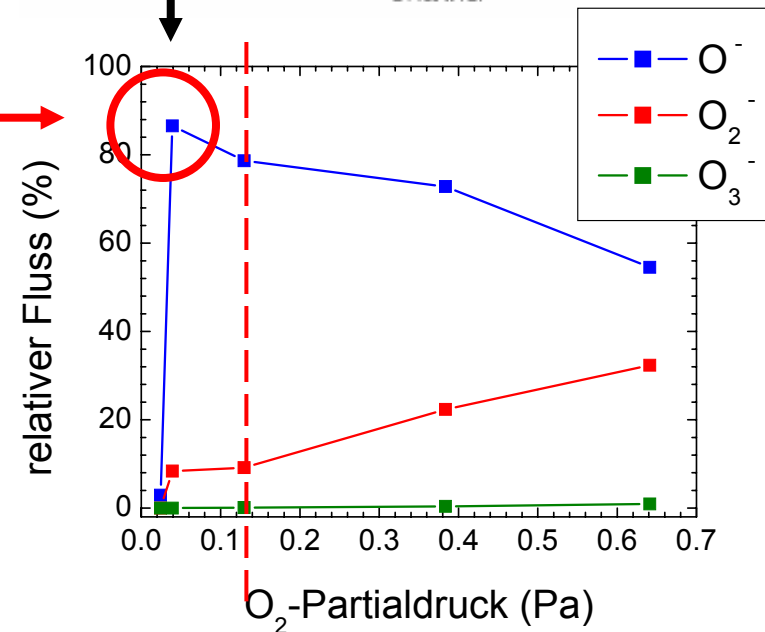
# Oxidation von Nb

RBS-Spektrum <sup>(1)</sup>  
( $p(\text{O}_2)=0,04 \text{ Pa}$ )

<sup>1</sup> S. Venkataraj et al., Phys. Stat. Sol. (a)  
188(3) (2001) 1047-1058.



niedriger rel. Fluss von  $\text{O}^+$



hoher rel. Fluss von  $\text{O}^-$

# Oxidation durch O

C. Vinckier und S. De Jaegere<sup>1</sup> diskutierten Plasmaoxidation von Si durch:

O-Atome      <<      O--Ionen

Oxidation durch O-Atome zeigte sich vernachlässigbar im Vergleich zur Oxidation durch O--Ionen



O--Ionen können eine wichtige Rolle bei der Abscheidung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten im UM spielen.

<sup>1</sup> C. Vinckier and S. De Jaegere, J. Electrochem. Soc. 137(2) (1990) 628-631.

# Zusammenfassung

- 1) Die Plasmachemie (positive und negative Ionen) beim Zerstäuben von Nb in Ar/O<sub>2</sub> wurde gemessen.
- 2) Positive und negative Nb-Ionen und NbO-basierte Cluster wurden beobachtet.
- 3) O<sup>+</sup>- and O<sup>-</sup>-Ionen waren die dominanten positiven und negativen Ionen im VM.
- 4) O<sup>-</sup>-Ionen waren die dominanten negativen Ionen im UM, in dem Nb<sub>2</sub>O<sub>4,7</sub>-Schichten abgeschieden wurden.
- 5) O<sup>-</sup>-Ionen können eine wichtige Rolle bei der Oxidation spielen.