

К. ф.-м. н. Г. В. ЛИТВИНОВИЧ, д. т. н. В. А. СОКОЛ,  
к. ф.-м. н. В. В. УГЛОВ, проф. И. З. ЗАНГ,  
д. ф.-м. н. И. И. АБРАМОВ, к. ф.-м. н. А. Л. ДАНИЛЮК

Дата поступления в редакцию  
11.06 1999 г.  
Оппонент д. т. н. Ф. П. КОРШУНОВ

Республика Беларусь, г. Минск, Белорусский гос. ун-т информатики и радиоэлектроники; Китайская Народная Республика, г. Пекин, Ун-т Тсиньхуа

## РЕЗИСТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ Ti и Mo

*На поверхности образцов сформированы резистивные слои сопротивлением от десятков ом до десятков мегаом.*

В настоящее время заметен повышенный интерес к исследованиям по формированию анодного оксида алюминия и модификации его поверхности с целью изменения структуры, физико-химических свойств [1, 2]. С одной стороны, как следует из недавно полученных данных [3–5], имплантация в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (сапфир) ионов металлов Pt, Fe, Cu приводит к изменению электропроводности поверхностного слоя до величин в десятки мегаом за счет, как утверждают авторы, образования металлических нанокластеров. С другой стороны, в модифицированных имплантацией полимеров [6] обнаружено также изменение удельного электросопротивления на много порядков. Здесь уже обсуждаются возможные вклады разных механизмов проводимости (углеродосодержащие кластеры и др.) в эту величину от дозовой зависимости имплантируемых ионов бора и азота.

Целью данной работы являлось исследование особенностей формирования резистивных элементов на пленках анодного оксида алюминия путем имплантации ионов титана и молибдена. В отличие от упомянутых работ, в нашем случае на результаты исследований важное влияние, по-видимому, будет оказывать и то, что твердые окислы металлов с переменной валентностью относятся к соединениям с ионно-ковалентной связью и являются окисными полупроводниками. При этом возможно присутствие и комплексных образований, или интерметаллидов.

Для имплантации использовались пленки анодного оксида алюминия толщиной 200 мкм, выращенные в 5%-ном водном растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении формирования 60 В и температуре электролита  $13,5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (Технологический процесс их изготовления более подробно изложен в работе [7].) После электрохимического окисления пластин алюминия пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рентгеноаморфны, а кристаллическую  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -модификацию получали дополнительной их термообработкой при  $830^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Часть образцов подвергалась имплантации со стороны тонкого и плотного барьерного слоя (рис. 1, а), а другая — со стороны пор (рис. 1, б). Имплантацию осуществ-

ляли на установке, описанной в работе [8], при режимах, приведенных в табл. 1.

На исследуемых образцах было измерено удельное поверхностное сопротивление ( $\rho_s$ ) и сопротивление ( $R$ ) сформированных резистивных элементов. Выводами для последних служили медные проводники, подпаянные к контактным площадкам, которые были получены напылением никеля толщиной  $\sim 100$  нм на установке «Оратория-50». Ширина (длина) контактов составляла 10 мм, а расстояние между ними — 5 мм.

Из измерений следует, что величина сопротивления  $R$  образцов, полученных с дозой имплантации ионов  $\text{Ti}^+$  и  $\text{Mo}^+$   $D=10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, выше, чем для образцов с  $D=1,5 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. Образцы, где имплантация шла со стороны барьерного слоя, имеют сопротивление меньшее в сравнении с аналогичными, но с имплантацией со стороны пор. Сопротивление образцов кристаллической  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -модификации значительно ниже, чем у подобных им аморфных. Наблюдаемое изменение величины сопротивления в проведенных исследованиях (табл. 2) охватывает широкий диапазон значений — от 80 Ом до 19,5 МОм. Из зависимостей  $R(T)$  в интервале температур  $15 - 120^\circ\text{C}$  вычислены температурные коэффициенты сопротивления (ТКС) исследуемых образцов. Так, для образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с имплантацией ионов титана и молибдена со стороны барьерного слоя ТКС соответствует значению  $\sim 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ .

Была также выполнена Оже-электронная спектроскопия с ионным распылением (ОЭС-профилерование) полученных образцов, которая позволяет проследить наличие в них химических элементов и

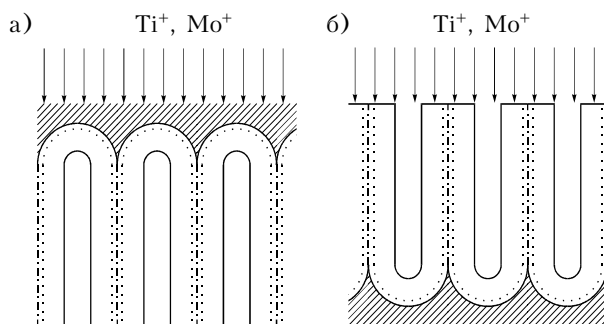


Рис. 1. Схема имплантации ионов  $\text{Ti}^+$  и  $\text{Mo}^+$  в образцы анодного оксида алюминия

Режимы и условия проведения имплантации

Тип и энергия ионов, плотность тока	Доза имплантации, ион/см <sup>2</sup>	Номера образцов			
		Аморфный Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Кристаллический γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Б*	П	Б	П
Mo <sup>+</sup> E=120 кэВ j=0,053 мА/см <sup>2</sup>	10 <sup>17</sup>	1	5	9	13
	1,5·10 <sup>18</sup>	2	6	10	14
Ti <sup>+</sup> E=80 кэВ j=0,053 мА/см <sup>2</sup>	10 <sup>17</sup>	3	7	11	15
	1,5·10 <sup>18</sup>	4	8	12	16

\*Б — имплантация образцов со стороны барьерного слоя, П — со стороны пор.

Таблица 2

Электрофизические характеристики образцов

Номер образца	2	3	4	8	9	10	12	13	15	16
R, кОм	11,2	1181	326	6,6	389	0,08	202	19520	13040	382
TKC·10 <sup>3</sup> , °C <sup>-1</sup>	0,8	2,3	3,3	—	3,6	0,9	0,3	—	—	—
ρ <sub>s</sub> , кОм/•	—	—	—	—	—	—	0,98	—	—	20,5

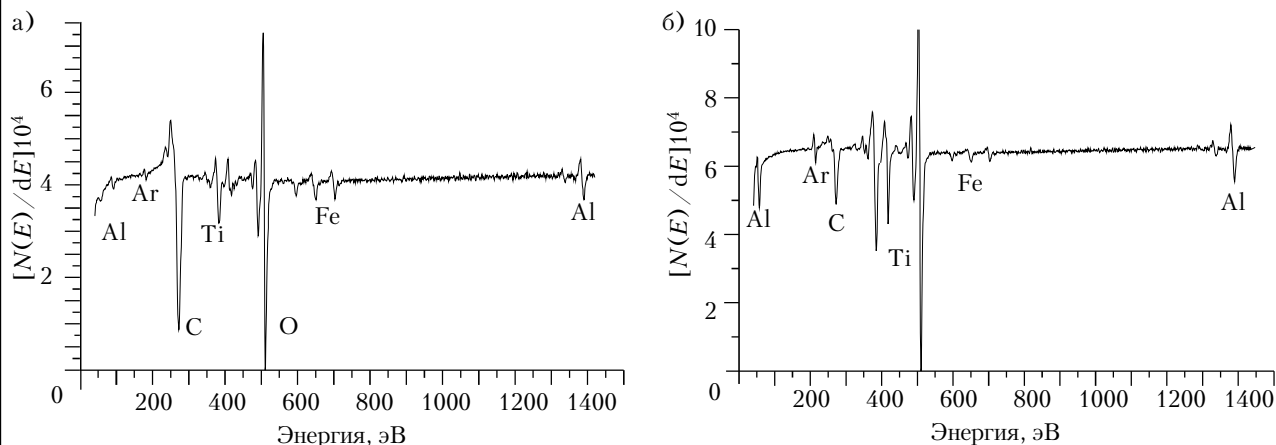


Рис. 2. Оже-электронный спектр образца Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> № 12 до (а) и после 2–3 секунд распыления пучком ионов Ar<sup>+</sup> (б)

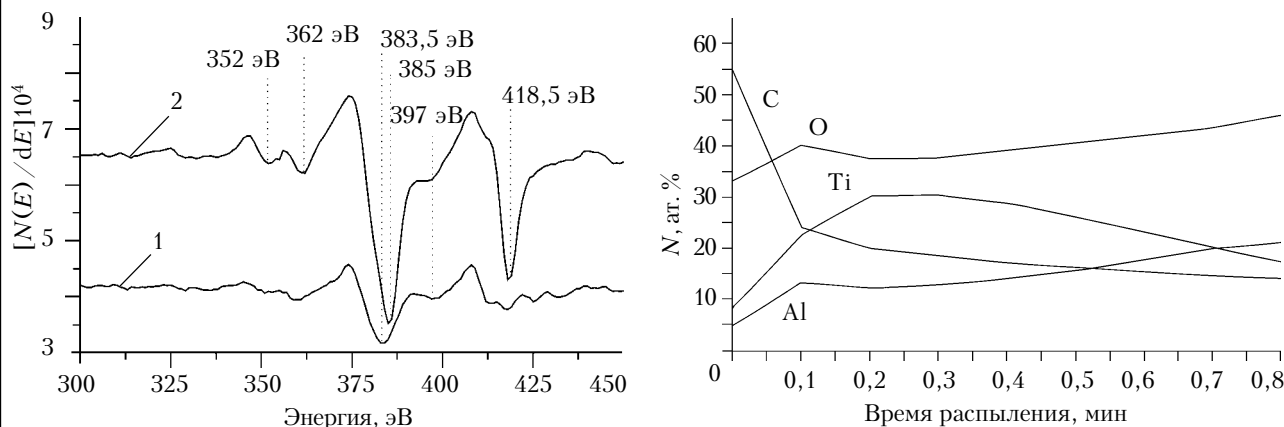


Рис. 3. Оже-электронный спектр образца № 12 в области линий титана до (1) и после (2) распыления пучком ионов Ar<sup>+</sup>

Рис. 4. Профили распределения химических элементов С, О, Ti и Al в поверхностном слое образца № 12

их распределение ( $N$ ) в зависимости от расстояния анализируемого слоя от поверхности. В данных измерениях использовался сканирующий микронзонд РНІ-660 с энергией зондирующего электронного луча 3 кэВ и в энергетическом диапазоне 30 – 1700 эВ.

Так, в Оже-электронном спектре образца №12 (рис. 2, а) обнаружены линии, соответствующие химическим элементам Al, O, Ti, C, Ag, Fe. Характерные Оже-линии с энергией ( $E$ ) 51 эВ относятся к LMM-переходу в алюминии, 272 эВ – к KLL-переходу в углероде, 510 эВ – к KLL-переходу в кислороде. На рис. 2, б представлен Оже-электронный спектр этого образца после пошагового распыления поверхностного слоя ионами аргона с энергией 3 кэВ в течение 2–3 с. Заметное различие в интенсивности Оже-пииков указывает на разное содержание Al, Ti и C в анализируемых слоях. Интенсивности Оже-пииков пропорциональны количеству соответствующих химических элементов [9, с. 204] при равных прочих условиях, и рассматриваемые экспериментальные кривые иллюстрируют изменение состава по глубине модифицированной анодной пленки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оже-пики, характерные для Ag и Fe, являются остаточным следом анализируемого процесса. Участок Оже-спектра с энергией 300–450 эВ (рис. 2, а, б) в области линий титана получен с более высоким разрешением и представлен на рис. 3. Как следует из рисунка, интенсивность обусловленных титаном Оже-пииков до и после травления образца ионами Ar<sup>+</sup> значительно выше в последнем случае.

Профили распределения перечисленных химических элементов образца №12 приведены на рис. 4. Можно отметить, что в процессе профилирования самые большие изменения в составе образца происходят в первые 0,1–0,2 минуты его распыления. Так, наличие титана увеличивается при этом почти в 3 раза, а углерода – наоборот. Для алюминия и кислорода в этой зависимости наблюдается небольшой максимум. Последующее увеличение времени распыления приводит к плавному изменению состава всех названных элементов. Большое количество углерода на поверхности и в приповерхностном слое (после 0,8 мин распыления образца сохраняется 15%) вызвано как загрязняющими примесями атомарного углерода и углеводородов [10], так и встроенными в ходе электрохимического окисления алюминия в анодный оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> углеродсодержащих примесей из электролита. Теоретическая оценка величины пробега ионов Ti<sup>+</sup> в данной структуре составляет ~0,23 мкм при толщине барьерного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> около 0,08 мкм. Плавное уменьшение интенсивности Оже-линий Ti и C и, напротив, увеличение для Al и O в конце ионного распыления характеризуют возрастание однородности в анодном оксиде алюминия и снижение в нем легирующих примесей.

ИК-спектры пропускания исследуемых образцов, записанные на спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне длин волн 2,5–25 мкм, представлены на рис. 5. Из них видны изменения, происходящие при превращении аморфного анодного оксида алюминия в его кристаллическую  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-модификацию с последующей затем имплантацией ионов титана

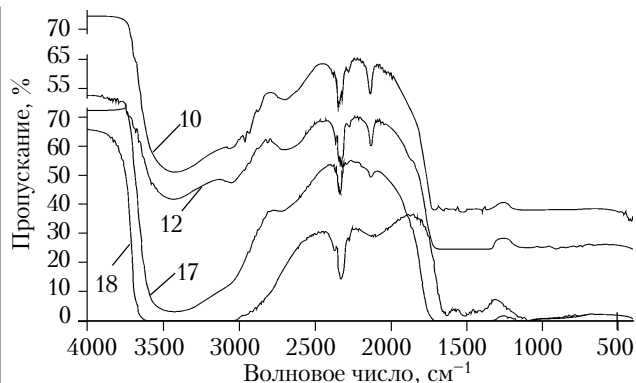
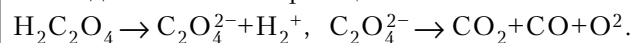


Рис. 5. ИК-спектры образцов №№ 10, 12 (смещены вверх по оси), 17 (аморфный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 18 (кристаллический  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

и молибдена. На ИК-спектрах наблюдается сильное поглощение в области частот 2800–3700 и 400–1800 см<sup>-1</sup>. Широкую полосу с минимумом ~3430 см<sup>-1</sup> относят к валентным колебаниям гидроксильных ОН-групп и молекул H<sub>2</sub>O, а интенсивную при 2300–2360 см<sup>-1</sup> – к колебаниям СО<sub>2</sub>-молекул [11, с. 112]. Поглощение в области частот 1300–1600 см<sup>-1</sup> состоит из набора полос, которые характеризуются колебаниями различных карбонатно-карбоксилатных структур [12] или ионов (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> [13]. Рядом для образца кристаллического  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляется полоса 1600–1650 см<sup>-1</sup>, вызванная деформационными колебаниями молекул H<sub>2</sub>O. Полосы при 2700 и 3050 см<sup>-1</sup>, накладываемые на широкую полосу 2800–3700 см<sup>-1</sup>, вероятно, могут быть отнесены к колебательной моде карбоксильных СОО-групп [2], а поглощение при 2130 см<sup>-1</sup> обусловлено, по видимому, СО-молекулами [11]. Широкая интенсивная полоса поглощения, вызываемая валентными колебаниями Al–O в области частот 400–1000 см<sup>-1</sup> [14], для аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет бесструктурный характер, т. к. на приведенном рис. 5 не проявляется ввиду сильного общего поглощения.

На основании Оже-электронных и ИК-спектров можно считать, что основной примесью в исследуемых образцах анодного оксида алюминия являются Ti, C и O, первый из которых вносится при осуществлении имплантации, а второй и третий – непосредственно из электролита в процессе анодирования. Здесь возможная реакция –



Термообработка анодного оксида алюминия и имплантация, как следует из изложенного, приводят к превращениям и перераспределению интенсивностей рассмотренного целого ряда линий (полос).

Проанализировав полученные экспериментальные данные, можно утверждать, что, с учетом особенностей структуры и состава исходных образцов анодного оксида алюминия (рис. 1, а, б), дальнейшее имплантационное введение ионов титана приводит к изменению структуры и состава, т. е. к модификации поверхностного слоя и изменению его физико-химических свойств. Предварительная термообработка при температуре фазового перехода (830°С, 6 ч) способ-

ствуется протеканию этих процессов. Возможно, происходит процесс самоорганизации, который выражается в формировании кластеров с участием Ti и C. Не исключено, что в результате имплантации ионов Ti в матрицу, содержащую O и Al, происходит образование и соединений комплексного типа с участием титана, кислорода и алюминия (в том числе оксида титана).

Подобные результаты и выводы справедливы и в случае использования молибдена.

\* \* \*

Таким образом, в результате варьирования дозы имплантируемой примеси титана и молибдена и исходного состояния образцов пористого анодного оксида алюминия было установлено изменение электрических свойств в модифицированных поверхностных слоях в широком диапазоне значений. Это позволило сформировать методом ионной имплантации титана и молибдена резистивные элементы с сопротивлением от десятков ом до десятков мегаом с температурным коэффициентом сопротивления некоторых образцов  $\sim 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Очевидно, что полученные результаты могут найти широкое применение на практике, например, при построении различных радиоэлектронных устройств на пленках анодного оксида алюминия.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Uglov V. V., Cherenda N. N., Khodasevich V. V. et al. Formation of complex Al-N-C layer in aluminium by successive carbon and nitrogen implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 1999. — Vol. B 147. — P. 332–336.
2. Tsyganenko A. A., Smirnov K. S., Rzhhevskij A. M., Mardilovich P. P. Infrared spectroscopic evidence for the structural OH groups of spinel alumina modifications // Materials Chemistry and Physics. — 1990. — Vol. 26. — P. 35–46.
3. Alves E., da Silva R. C., da Silva M. F. et al. Formation of coherent precipitates of platinum in sapphire // 11th International conference on ion beam modification

of materials (IBMM-98). — Amsterdam, August 31–September 4, 1998. — Abstracts. — P. 84.

4. Sakamoto I., Tanoue H., Hayashi N. et al. Structural and magnetic properties of Fe ion implanted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // Ibid. — P. 81.

5. Kobayashi T., Terai T. Properties of metallic ions implanted into sapphire // Ibid. — P. 85.

6. Оджаев В. Б., Попок В. Н., Карпович И. А. и др. Перспективы применения имплантированных полимеров в качестве функциональных элементов электроники // Известия Белорусской инженерной академии. — 1997. — № 1(3)/3. — С. 214–218.

7. Литвинович Г. В., Сокол В. А., Углов В. В. и др. Фазовые превращения в пленках анодного оксида алюминия при их термообработке // Там же. — 1998. — № 2(6)2/2. — С. 94–97.

8. Литвинович Г. В., Сокол В. А., Углов В. В. и др. Исследование формирования функциональных элементов на анодных пленках оксида алюминия методом ионной имплантации // Сб. докл. междунар. НТК «Новые информационные технологии в науке и производстве». — Минск. — 25–27 ноября 1998. — С. 330–331.

9. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. — М.: Мир, 1987.

10. Strohmeier B. R. Evaluation of anodic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barrier films for calibrating auger sputter depth profiles // Aluminium. — 1991. — Vol. 67, N 12. — P. 1209–1214.

11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966.

12. Лафер Л. И., Якерсон В. И., Рубинштейн А. Н. Инфракрасные спектры катализаторов и адсорбированных молекул // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1967. — № 11. — С. 2424–2431.

13. Цейтина З. Т., Чукин Г. Д., Мищенко Н. П. О природе примесей в анодной оксидной пленке на алюминии // Электронная техника. Сер. Радиодетали. — 1972. — Вып. 2. — С. 53–57.

14. Сокол В. А., Воробьева А. И., Литвинович Г. В. Исследование оксидных композиций алюминия и тантала, полученных анодированием // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. — 1985. — № 2. — С. 94–99.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ В 2000 ГОДУ

75 лет назад (1925) инженер И. А. Адамян разработал механическую систему цветного телевидения с последовательной передачей цветов.

50 лет назад (1950) американские изобретатели П. Веймер, С. Форг и Р. Гудрич создали видикон — передающую телевизионную трубку с фотосопротивлением.

40 лет назад (1960) американский физик Т.-Г. Мейман создал первый оптический квантовый лазер на кристалле рубина.

30 лет назад (1970) Н. Вирт из Швейцарского института технологии разработал первую версию языка программирования ПАСКАЛЬ.

22 января 225 лет со дня рождения А.-М. Ампера (1775–1836), французского

физика, математика и химика, одного из основоположников электродинамики.

100 лет назад (1900) между островами Гогланд и Кутсала в Финском заливе начала действовать первая в мире регулярная линия радиосвязи протяженностью около 50 км, установленная под руководством А. С. Попова и П. Н. Рыбкина.

90 лет со дня рождения У.-Б. Шокли (1910–1989), ученого в области физики твердого тела и полупроводников, одного из первооткрывателей транзисторного эффекта, лауреата Нобелевской премии.

150 лет со дня рождения Ю. Л. Охоровича (1850–1917), польского ученого и изобретателя в области телефонии.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ В 2000 ГОДУ