

## Получение высококачественных пленок на основе манганита на усовершенствованной магнетронной приставке ВУП-5М

© Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
83114 Донецк, Украина  
e-mail: nik@kinetic.ac.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 26 ноября 2009 г.)

Описана конструкция дополнительного теплового и электрического экрана, предназначенного для повышения качества получаемых пленок в отношении кристаллической структуры и равной толщины. Применение экрана позволяет использовать более мощный источник тепла для нагрева подложки и оптимизировать процесс эпитаксиального роста пленок. Экран одновременно выполняет функцию дополнительного анода, который изменяет динамику плазмы в рабочем пространстве и гомогенизирует радиальное распределение плотности потока нейтральных частиц от мишени к подложке.

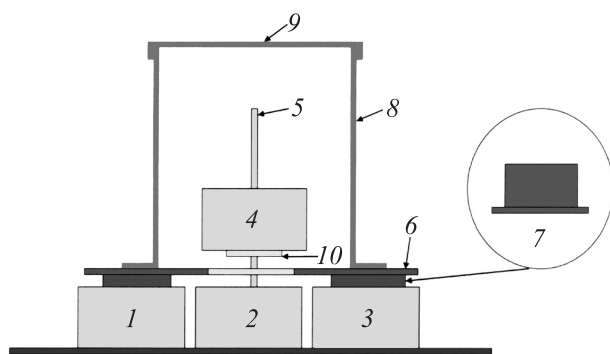
Напылительные установки в настоящее время стали необходимым атрибутом научных лабораторий и широко используются для производства новых материалов, в том числе многокомпонентных, и изучения их свойств. Наиболее распространены установки, использующие магнетронный принцип распыления. Основным их достоинством является возможность создания достаточно большой плотности потока нейтральных частиц от мишени к подложке. В то же время для получения высококачественных пленок с точки зрения кристаллической структуры широко распространенные стандартные установки, такие как ВУП-5М [1], требуют дополнительных приспособлений. В частности, штатное устройство для крепления подложки обеспечивает нагрев только до температуры 300°C, которая значительно ниже оптимальной 600–800°C, необходимой, например, для эпитаксиального роста пленок на основе манганитов. Отметим, что для производства пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) температуру подложки желательно иметь еще более высокой.

К недостаткам ВУП-5М следует отнести также особенность конструкции магнетрона, при которой источником потока частиц является не вся площадь мишени, а только относительно небольшая кольцеобразная область. По этой причине получаемые пленки с линейным размером 1 см и более имеют недостаточную однородность толщины.

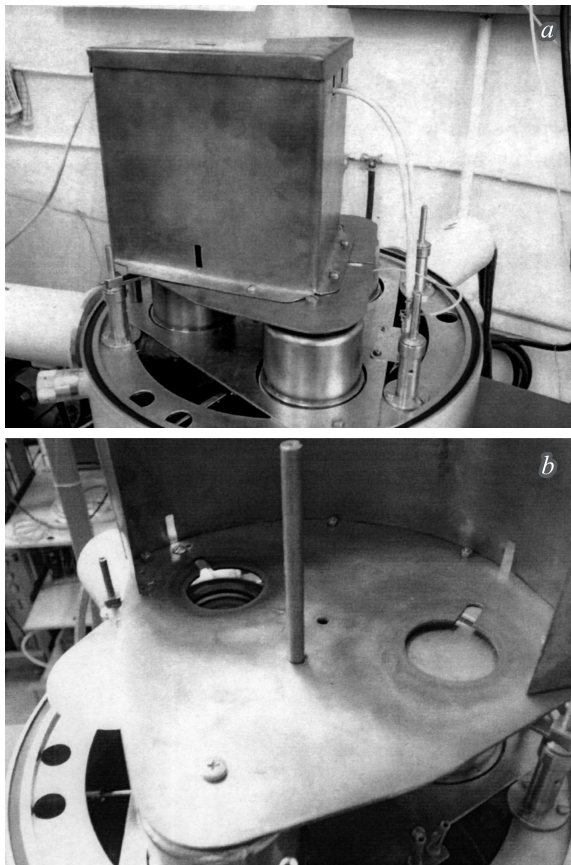
Прямая замена нагревателя ВУП-5М более мощным источником тепла приводит к сильному нагреву колпака вакуумной камеры, что резко сокращает срок службы многочисленных эластичных уплотнений и поэтому является неприемлемым. Для устранения нежелательного эффекта нами была разработана конструкция дополнительного теплового экрана. В результате доработки конструкции вакуумный колпак независимо от температуры подложки имеет температуру, близкую к комнатной, что позволяет использовать длительные режимы напыления и оптимизировать процесс эпитаксиального роста пленки. Кроме того, экран выполняет функцию второго

анода, который изменяет движение заряженной плазмы в пространстве между катодом и анодом и, в конечном счете, значительно улучшает условия для получения постоянной толщины протяженной пленки. Результаты эллипсометрических измерений толщины изготовленной нами ранее пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  размером  $1 \times 1$  см приведены в работе [2]. Для средней толщины пленки 120 нм ее вариация не превышает  $\pm 5\%$  в пределах всей площади.

Чтобы избежать каких-либо переделок штатного оборудования, тепловой экран сделан в виде дополнительной разборной конструкции, охлаждаемой за счет стока тепла через один или два магнетрона. Отметим, что каждый магнетрон имеет принудительное водяное охлаждение и для стока паразитной части тепла достаточно использовать один магнетрон. Тем не менее конструкция со стоком тепла через два магнетрона оказалась более компактной и удобной для производства однослойных пленок. Схема расположения деталей теплового экрана



**Рис. 1.** Схема расположения деталей теплового и электрического экрана в магнетронной приставке ВУП-5М: 1, 3 — магнетроны, используемые для стока тепла; 2 — рабочий магнетрон для распыления материала мишени; 4 — держатель и нагреватель подложки; 5 — стойка для крепления держателя подложки; 6 — медная пластина-экран; 7 — медный цилиндр-теплопровод; 8 — корпус экрана; 9 — крышка экрана; 10 — подложка.



**Рис. 2.** Вид магнетронной приставки ВУП-5М с установленным дополнительным тепловым экраном для работы с одной (а) и двумя мишенями (б).

в рамках этой конструкции показана на рис. 1, а на рис. 2, а приведен внешний вид устройства.

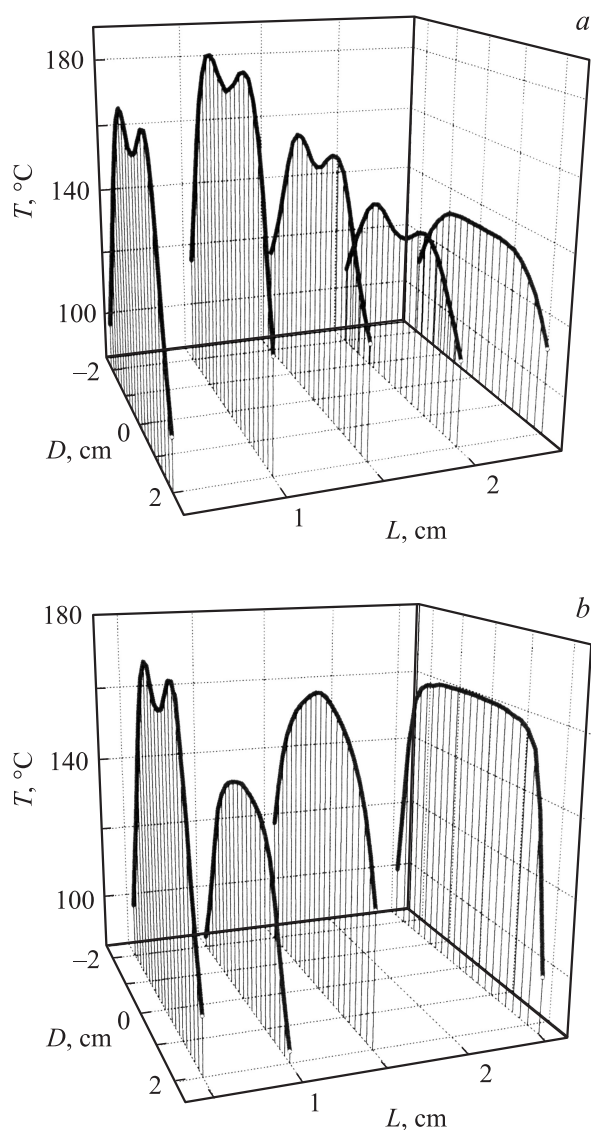
Соответственно на рис. 2, б приведена фотография второй конструкции теплового экрана, в которой для стока тепла используется один магнетрон, а два других поочередно используются для распыления мишеней. Для удобства медный короб (корпус экрана) сделан из двух съемных частей, одна из которых на фотографии отсутствует. Медная пластина-экран толщиной 1,5 мм крепится болтом к медному цилиндру диаметром 40 мм, который служит теплопроводом и, в свою очередь, закрепляется с помощью штатной накидной гайки в посадочном месте для мишени. Медная пластина-экран устанавливается примерно на 1 см выше корпуса магнетрона, при этом механическая заслонка работает в штатном режиме. Над рабочими магнетронами в пластине сделаны отверстия диаметром 40 мм, а также небольшие прямоугольные проточки, предназначенные для визуального контроля плазмы над поверхностью мишени.

Опыт эксплуатации показал, что после длительного нагрева подложки до 750°C при работающем магнетроне температура верхней части экрана не превышает 70°C,

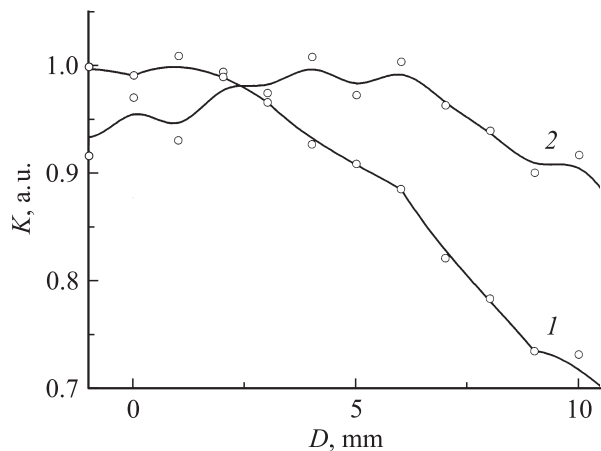
а температура внешнего колпака вакуумной камеры мало отличается от комнатной.

Электрически медная пластина-экран через резистор соединена с корпусом ВУП-5М, который имеет потенциал анода. Нами установлено, что при использовании экрана толщина пленок получается более однородной по площади. Для получения количественных характеристик было проведено исследование распределения температуры плазмы в рабочем пространстве с помощью термопары. Этот метод называется методом Ленгмюра [3].

Выводы термопары были помещены в металлический капилляр и изолированы снаружи фторопластовой трубкой таким образом, чтобы только контакт термопары подвергался нагреву. Как видно из сравнения рис. 3, а и б, экран действительно влияет на пространственное распределение температуры. Естественно связать пока-



**Рис. 3.** Пространственное распределение температуры плазмы в рабочем пространстве магнетрона без дополнительного экрана (а) и с экраном (б).



**Рис. 4.** Отношение  $K$  суммарного весового содержания химических элементов пленки и подложки, косвенно характеризующих зависимость толщины пленки от расстояния  $D$ , отсчитанного от цилиндрической оси симметрии магнетрона. Кривые 1 и 2 соответствуют режимам роста пленок без экрана и с экраном.

зания термопары с плотностью и кинетической энергией частиц, рассеивающихся на контакте. Температура плазмы при работе магнетрона без дополнительного экрана плавно убывает по мере удаления от мишени (см. рис. 3, *a*). При наличии экрана (см. рис. 3, *b*) в месте его расположения наблюдается минимум температуры („охлаждение“ плазмы), а затем она растет, и на расстоянии 2.5 см получается довольно однородное распределение по площади диаметром около 3 см. При отсутствии экрана диаметр области с одинаковой температурой меньше — около 2 см. Этот факт качественно согласуется с косвенными измерениями толщины пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  с помощью электронного микроскопа (см. рис. 4).

Для реализации возможности таких измерений две пленки с экраном и без него были нанесены на подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку в подложечном материале не содержится основных химических элементов пленки, то их суммарное весовое содержание по отношению к регистрируемому содержанию алюминия характеризует толщину пленки.

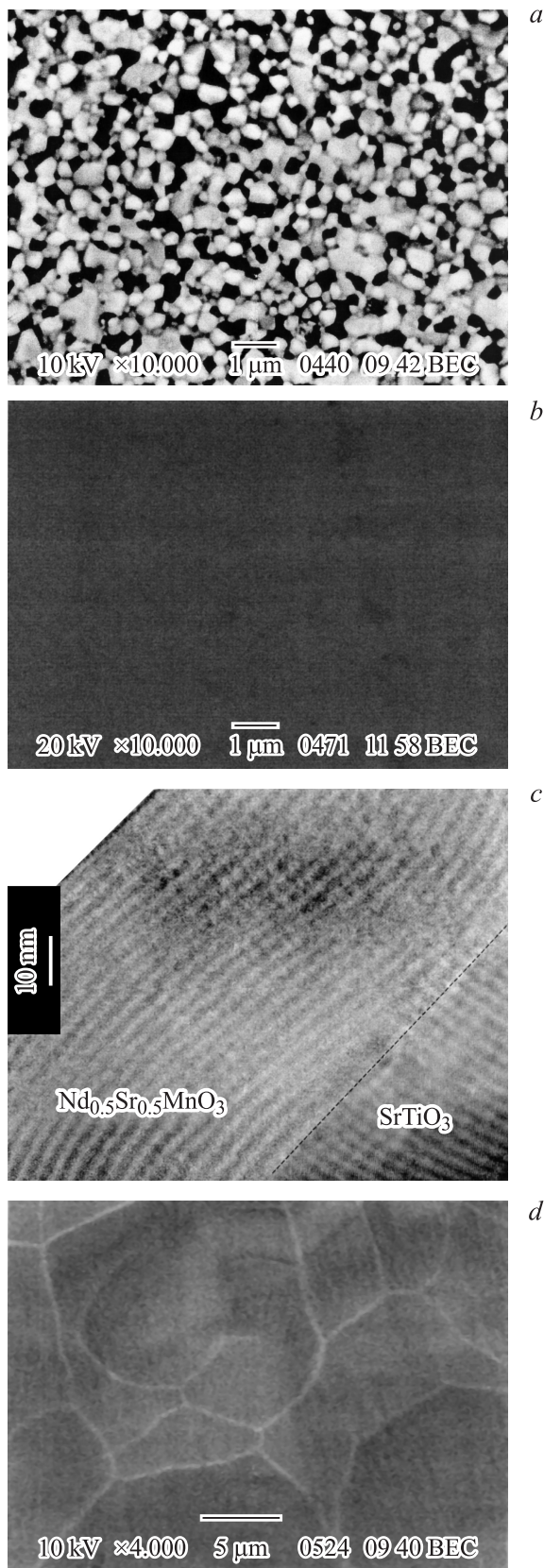
Диаметр области возбуждения при измерениях на электронном микроскопе составлял около 0.2 мм, а шаг измерений — 1 мм. Количественно результаты на рис. 3 и 4 в отношении радиуса пятна с одинаковой температурой плазмы и одинаковой толщиной пленки имеют различие почти в два раза. Это связано с тем, что показания термопары не в полной мере характеризуют поток частиц материала мишени, поскольку есть также поток ионов аргона и электронов. Как следует из данных на рис. 4, при допуске вариации в 10% толщины пленки диаметр области с постоянной толщиной при использовании экрана увеличивается почти в два раза — от 1 до 2 см.

Причина неоднородного распределения потока частиц в рабочем пространстве связана с конструкцией магнетрона и с конкретным распределением магнитного поля вблизи поверхности мишени. Фактически источником материала является кольцеобразная область мишени шириной 6–8 мм и средним диаметром около 2.5 см. Центральная и периферийная части мишени не распыляются. При научных исследованиях неэкономный расход материала мишени не является большим недостатком, но постоянство толщины может быть важным. Двугорбая форма кривых распределения температуры на рис. 3 и является отражением пространственно неоднородного источника частиц. На рис. 3, *b* двугорбой является только одна кривая, соответствующая расстоянию от мишени менее 1 см, т.е. в пространстве между экраном и мишенью. На больших расстояниях, за экраном, распределение температуры  $T$  имеет пологий центральный максимум, который при удалении на расстояние 2.5 см фактически превращается в постоянный фронт диаметром около 3 см. Причина такого поведения объясняется взаимодействием потока нейтральных и заряженных частиц (ионов аргона и электронов). Действительно, вблизи пластины-экрана вследствие цилиндрической геометрии заряженные частицы приобретают радиальную составляющую скорости и размывают максимумы потока нейтральных частиц через рассеяние, т.е. наблюдаемый эффект с точки зрения происходящих процессов качественно понятен, но количественно предсказать результат затруднительно.

Теперь обратимся к возможности создания условий для эпитаксиального роста многокомпонентных пленок. Поскольку материал мишени многокомпонентный, то для сохранения состава соединения размер частиц, попадающих на подложку, не должен быть очень малым. Частицы должны представлять собой комплексы из десятков и сотен атомов. Далее эти частицы должны поатомно и послойно перестроиться на нагретой до достаточно высокой температуры подложке. Важным механизмом перестройки комплексов на нагретой подложке является поверхностная диффузия. По оценке, приведенной, например, в работе [4], каждый атом, прежде чем занять окончательную позицию в верхнем слое пленки при температуре  $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$ , совершает порядка  $10^4$  перескоков. Коэффициент диффузии внутренних атомных слоев оказывается на два порядка меньше, что обеспечивает относительную стабильность уже сформированных слоев. В то же время размер частиц не должен быть чрезмерно большим.

На рис. 5, *a* для примера показана поликристаллическая структура пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (F-3), при росте которой комплексы атомов имели субмикронный размер. При снижении мощности питания магнетрона можно добиться условий, когда размер частиц станет приемлемым. На рис. 5, *b* приведена однородная в субмикронном масштабе структура эпитаксиально выращенной





**Рис. 5.** Изображения микроструктуры пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (F-3) (a),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (F6-4) (b),  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (FNd-2) (c) и мишени  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (d), полученные с помощью электронного микроскопа.

пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (F6-4) на монокристаллической подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Отметим, что температура подложки при росте этих двух пленок поддерживалась примерно равной  $700^\circ\text{C}$ . На рис. 5, c показано изображение участка  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (FNd-2) пленки и подложки  $\text{SrTiO}_3$ , где видны атомные слои и пленки, и подложки, что ясно демонстрирует возможность получения эпитаксиальных пленок при использовании невысоких скоростей роста и нагрева подложки до  $700^\circ\text{C}$ .

Скорость роста пленок F6-4 и FNd-2 составляла  $50\text{--}70\text{ nm/h}$ , а давление аргон-кислородной газовой смеси поддерживалось на уровне  $5 \cdot 10^{-3}\text{--}10^{-2}\text{ Torr}$ . Отметим, что вопрос о давлении кислородсодержащей газовой смеси имеет особенность. Дело в том, что в процессе роста пленочные слои подвергаются бомбардировке электронами и отрицательными ионами кислорода. Если не предпринимать каких-либо специальных мер, то отрицательные частицы будут препятствовать формированию слоев и просто перераспылять материал пленки. Проблема отрицательных ионов ранее обсуждалась применительно к развитию пленочной технологии ВТСП. В этой связи отметим исследования режимов работы магнетрона при повышенном давлении газовой смеси [5] с целью снижения влияния отрицательных ионов. Такое решение является компромиссным, поскольку с повышением давления начинают проявляться эффекты, связанные со способом натекания и дальнейшим движением потока газовой смеси внутри вакуумной камеры.

Отметим, что при изготовлении пленок на усовершенствованной нами приставке ВУП-5М заметного эффекта отрицательных ионов нами не обнаружено. Отчасти это объясняется действием экрана, понижающего температуру плазмы в месте его расположения. Кроме того, заряженные частицы вблизи экрана приобретают радиальную составляющую скорости, что также уменьшает количество частиц, попадающих на подложку. Третий фактор заключается в том, что держатель подложки в нашей конструкции электрически изолирован. Поэтому заряженные частицы в пространстве за электрическим экраном не ускоряются в направлении подложки.

В заключение отметим, что в качестве мишеней нами использовалась хорошо спеченная керамика, предварительно обработанная гидростатическим давлением. На рис. 5, d показана микроструктура мишени  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  в распыляемой области. Видно, что мишень поликристаллическая с размером отдельных кристаллитов  $3\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ . Обратим внимание на то, что прочность межкристаллитных связей достаточно высока и расход материала мишени происходит без образования рельефа на границах кристаллитов. Это в принципе согласуется с приведенными выше оценками и с общим пониманием процесса роста пленки.

## Список литературы

- [1] < <http://www.selmi.sumy.ua>. >
- [2] Варюхин В.Н., Медведев Ю.В., Николаенко Ю.М., Мухин А.Б., Беляев Б.В., Грицких В.А., Жихарев И.В., Карамурза С.В., Корчикова Н.В., Тихий А.А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 20. С. 19–26.
- [3] Капитанов П.В., Смирнов Б.М., Хипплер Р. // УФН. 2007. Т. 177. № 5. С. 473–510.
- [4] Беляевский В.И. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 10. С. 92–98.
- [5] Знаменский А.Г., Марченко В.А. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 7. С. 24.