

04;05.4

Статистическое моделирование процесса осаждения тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при ионно-плазменном распылении

© В.А. Вольпяс, С.В. Разумов, А.В. Тумаркин, А.Б. Козырев

С.-Петербургский государственный электротехнический университет
E-mail: thinfilm@eltech.ru

В окончательной редакции 15 октября 2003 г.

Разработана модель процесса осаждения тонких многокомпонентных пленок при ионно-плазменном распылении аморфных и поликристаллических материалов. На основе этой модели рассчитаны значения скорости осаждения, неравномерности по толщине тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников на основе керамики YBCO. Сравнение результатов статистического моделирования в рамках разработанной модели с экспериментальными данными по скорости осаждения пленок показало, что предложенная модель достаточно корректно описывает процессы ионно-плазменного распыления. Полученные результаты положены в основу оптимизации технологического процесса осаждения тонких многокомпонентных пленок при ионно-плазменном распылении. Энергетический диапазон применения разработанной модели процесса осаждения тонких многокомпонентных пленок при ионной бомбардировке (до 1–3 keV) представляет интерес для многих прикладных задач физики и технологии ионного и ионно-плазменного распыления материалов.

Исследования процессов, происходящих при росте пленок высокотемпературных сверхпроводников, проводились во многих работах [1–4]. Одним из наиболее эффективных методов получения тонкопленочных структур с заданными электрофизическими свойствами является метод ионно-плазменного распыления [5]. Сложность освоения технологических процессов получения высококачественных пленок состоит в низкой воспроизводимости их стехиометрического и фазового составов и электрофизических свойств при изменении режимов ионно-плазменного распыления. Процесс получения пленок

методом ионно-плазменного распыления можно условно разделить на три основных этапа:

- процесс взаимодействия ионов и атомов газового разряда с многокомпонентной мишенью и образование потока распыленных атомов;
- перенос распыленных атомов через газовую среду в пространстве дрейфа мишень—подложка;
- синтез и формирование пленки многокомпонентных материалов на подложке.

Определяющую роль при оценке скорости осаждения, неравномерности по толщине и стехиометрическому составу тонких пленок многокомпонентных материалов играют первые два процесса. Синтез и формирование пленки на подложке определяются в основном атомарным составом и структурной ориентацией материала подложки и ее температурой. Таким образом, для оптимизации скорости осаждения, неравномерности по толщине и стехиометрическому составу тонких многокомпонентных пленок при ионно-плазменном распылении необходимо и достаточно провести статистическое моделирование процессов ионного распыления многокомпонентной мишени и переноса распыленных атомов через газовую среду в пространстве дрейфа мишень—подложка.

Рассмотрим первый этап процесса ионно-плазменного распыления — процесс взаимодействия ионов и атомов газового разряда с многокомпонентной мишенью и образование потока распыленных атомов.

Современные представления о процессе взаимодействия, приводящего к ионному распылению, предполагают, что в результате проникновения иона в материал возникает каскад бинарных упругих столкновений смещенных атомов, в которых происходит обмен энергией и импульсом между атомами. Конечным результатом каскада столкновений может стать передача поверхностному атому достаточной энергии и необходимого импульса для преодоления сил связи его на поверхности.

В настоящее время прогресс микроэлектроники требует исследования процессов ионного и ионно-плазменного распыления многокомпонентных материалов, для которых не применим критерий — коэффициент распыления, вследствие образования на поверхности распыляемой мишени обедненного слоя приповерхностных атомов. В этом случае

параметром, характеризующим эффективность распыления многокомпонентных материалов, должна являться скорость распыления мишени по глубине приповерхностного слоя или по массе мишени. Кроме этого, в процессе ионно-плазменного распыления многокомпонентных материалов изменяется исходная стехиометрия приповерхностного слоя мишени. Это, с одной стороны, приводит к изменению состава потока распыленных атомов. С другой стороны, изменение свойств поверхности распыляемой мишени, в частности, значение коэффициента электронно-ионной эмиссии, будет приводить к изменению интегральных характеристик газового разряда. По мере распыления мишени происходит стабилизация параметров процесса распыления и при условии поддержания на постоянном уровне таких характеристик, как напряжение горения разряда, состав и давление рабочего газа, устанавливается стационарный режим распыления мишени.

Рассмотрим более подробно вид и процедуру применения предложенной нами регрессионной модели каскада ионно-атомных столкновений [6]. Методом статистического моделирования Монте-Карло, адаптированного к процессам рассеяния частиц при ионно-атомных столкновениях, моделируется траектория движения в мишени бомбардирующего иона и рассчитываются импульсы, переданные в результате парных ионно-атомных столкновений атомам мишени. Аналогичным образом моделируются траектории движения в мишени первично смещенных под действием бомбардирующего иона различных сортов атомов мишени и рассчитываются их потери энергии в каждом акте парных атомно-атомных столкновений с последующими смещенными атомами мишени. Моделирование траекторий движения различных ветвей каскада первично смещенных под действием бомбардирующего иона атомов мишени проводится до тех пор, пока их энергия в результате атомно-атомных столкновений с атомами мишени не становится либо меньше энергии связи соответствующего сорта атомов мишени, либо до пересечения их траектории с поверхностью мишени. Отношение числа смещенных атомов моделируемой ветви каскада, траектории которых пересекли поверхность мишени, к числу бомбардирующих ионов определяет вероятность их выхода с поверхности мишени. Вероятность выхода зависит от массы, атомного номера и начальной энергии бомбардирующего иона, массы, атомных номеров, энергии связи и концентрации различных компонентов атомов твердого тела.

Моделирование траекторий всех последующих ветвей каскада смещенных атомов ограничено возможностями современных ЭВМ. Однако закономерности, полученные при моделировании ионно-атомных и первичных атомно-атомных ветвей каскада можно перенести с применением регрессионного анализа на развитие всех последующих атомно-атомных ветвей каскада смещенных атомов. Очевидно, что ветви каскада первично смещенных под действием ионов атомов содержат большее число столкновений и большую начальную энергию по сравнению с последующими ветвями каскада атомов, смещенных под действием атомно-атомных столкновений. Поэтому вероятность выхода с поверхности распыляемой мишени любой последующей ветви каскада смещенных атомов в результате атомно-атомных столкновений, траектории которых пересекли поверхность мишени, будет меньше моделируемой вероятности выхода с поверхности мишени первично смещенных под действием ионов атомов. Чем меньше в любой последующей ветви каскада смещенных атомов их начальная энергия и соответственно число атомно-атомных столкновений, тем меньше ее вклад в выход смещенных атомов с поверхности мишени.

Для многокомпонентных мишеней селективная скорость ионного распыления j -й компоненты вещества мишени по глубине определяется выражением:

$$V_j = \frac{dx}{dt} = \frac{M_j P_j}{N_a q_i \rho_j} j_i,$$

где M_j и ρ_j — масса атома и плотность j -й компоненты вещества мишени; N_a — число Авогадро; q_i — заряд бомбардирующего иона; j_i — плотность ионного тока; P_j — вероятность выхода атомов j -й компоненты с поверхности мишени под действием ионов.

Для многокомпонентных мишеней полная скорость ионного распыления вещества мишени по глубине V_i будет определяться инерционностью распыления той компоненты, селективная скорость распыления которой V_{ij} имеет минимальное значение. Как видно из вышеприведенного выражения, основная задача при определении скорости распыления многокомпонентных мишеней состоит в вычислении вероятности выхода атомов j -й компоненты с поверхности мишени P_j , так как параметр M_j/ρ_j задается конкретными условиями эксперимента, а плотность ионного тока j_i поддается непосредственному измерению.

Рассмотрим теперь особенности второго этапа процесса ионно-плазменного распыления — процесс переноса распыленных атомов через газовую среду в пространстве дрейфа мишень—подложка.

Существующие модели переноса распыленных атомов при ионно-плазменном распылении [7], рассматривая вопросы переноса с точки зрения термализации частиц и диффузии термализованного потока частиц, не дают строгого физического описания пространственного распределения плотности, потока и скоростей частиц в межэлектродном пространстве. Изменение величины сечения упругого рассеяния и углов рассеяния от скорости относительного движения частиц затрудняет описание процесса переноса с позиций классической теории рассеяния, поэтому основным методом их исследования является моделирование методом Монте-Карло. Статистическое моделирование (или численный эксперимент) процесса переноса частиц описывает многостадийный процесс выхода распыленных атомов из мишени, рассеяние их на атомах рабочего газа и переход в диффузионный режим движения [8]. Сложность вычислительной процедуры при численном моделировании методом Монте-Карло процессов рассеяния частиц в большей степени определяется выбором межатомного потенциала взаимодействия. При этом должен быть выбран разумный компромисс между реальным физическим описанием процессов взаимодействия и относительной простотой вычислительной процедуры при их математическом моделировании.

Ранее были предприняты попытки описать процесс упругого рассеяния атомных частиц с помощью процедуры подгонки приближенного потенциала взаимодействия к реальному при некотором расстоянии между атомными частицами, дающем наибольший вклад в рассеяние частиц. Однако практически все полученные приближенные потенциалы взаимодействия плохо работают при больших прицельных параметрах, которые приводят к завышенным значениям передаваемой энергии при упругом столкновении атомных частиц. Разработанная нами модель квазижестких сфер [9] позволяет моделировать упругие процессы рассеяния атомных частиц с применением различных межатомных потенциалов взаимодействия при относительно высоких скоростях статистического моделирования, характерных для моделирования в рамках модели жестких сфер (КЖС). Предложенная нами процедура моделирования процессов упругого рассеяния атомных частиц ограничивает область больших прицельных параметров при тепловых энер-

гиях атомных частиц их газокинетическими размерами. При больших значениях энергии столкновения атомных частиц область больших прицельных параметров соответствует лишь очень малым значениям углов рассеяния и передаваемой энергии и не играет существенной роли.

Использование предложенного нами алгоритма моделирования процесса переноса распыленных атомов через газовую среду в пространстве дрейфа мишень—подложка [10] позволяет оценить энергетические характеристики и пространственные распределения распыленных атомов, плотности и стехиометрию их потоков в любом сечении пространства дрейфа мишень—подложка при заданных режимах технологического процесса ионно-плазменного распыления.

Для проверки адекватности модели процесса ионно-плазменного распыления была решена задача оптимизации режима получения пленок высокотемпературных сверхпроводников на основе сверхпроводящей керамики YBCO [5]. При заданной геометрии системы и мощности газового разряда было проведено исследование зависимости скорости осаждения и равномерности пленки по толщине на поверхности подложки от давления рабочего газа — кислорода. Равномерность пленки по толщине на поверхности подложки определяется в основном потоком наиболее тяжелого компонента мишени — атомов Ba, так как атомы Ba термализуются при более высоком давлении, чем более легкие атомы Y и Cu. В данной работе по результатам моделирования сравнивались интенсивности потоков атомов Ba, как самого трудно распыляемого элемента, в центре подложкодержателя $j_{Ba}(0)$ и под зоной распыления мишени $j_{Ba}(R)$ (R — расстояние от центра подложкодержателя до центра зоны распыления). Зона распыления в данном случае представляла собой кольцо шириной 15 mm и внешним диаметром 53 mm. Результаты статистического моделирования на основе разработанной модели процесса ионно-плазменного распыления приведены на рис. 1 для потока атомов Ba в плоскости подложки. Видно, что при давлении рабочего газа более 100 Pa относительная интенсивность потока атомов Ba на подложке под зоной эрозии мишени практически не отличается от потока в центре подложки и не зависит от дальнейшего повышения давления, что позволяет оценить оптимальное давление рабочего газа для получения равномерных по толщине пленок. Вместе с тем дальнейшее повышение давления ведет к уменьшению

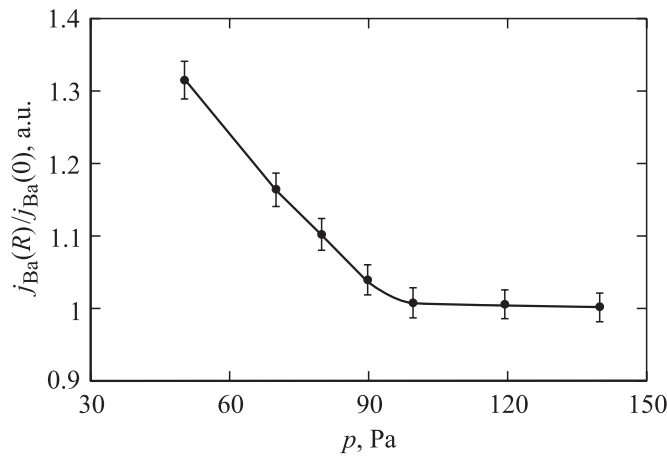


Рис. 1. Равномерность потока атомов бария по радиусу подложкодержателя.

как скорости доставки компонентов на подложку, так и скорости роста пленки.

В результате статистического моделирования были получены значения плотностей потоков отдельных компонентов мишени в плоскости подложки, однако расчетные значения скорости доставки распыленного материала мишени на подложку приведены в единицах nm/min , что соответствует скорости роста пленки на подложке при коэффициенте адсорбции, равно единице. Это сделано для удобства сравнения результатов статистического моделирования и экспериментального исследования скоростей соответствующих процессов, зависимости которых от давления приведены на рис. 2.

Из приведенных зависимостей видно, что при выбранном режиме технологического процесса величина скорости доставки материала мишени на подложку, полученная в результате моделирования на основе разработанной модели процесса ионно-плазменного распыления, совпадает с результатом экспериментальных измерений скорости роста пленки YBCO в пределах 10%. Сравнение соответствующих скоростей показывает, что в области достаточно высоких давлений рабочего газа реиспарение атомов с поверхности подложки невелико, так как те атомы, которые не успевают встраиваться в кристаллическую структуру

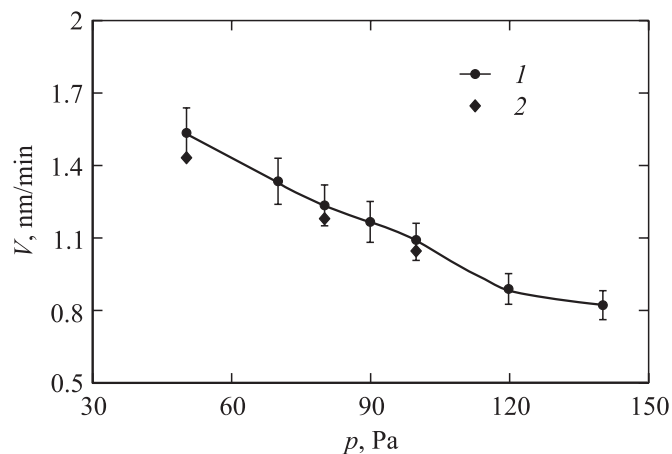


Рис. 2. Скорости: 1 — доставки материала мишени на подложку (моделирование), 2 — роста пленки YBCO (эксперимент) в зависимости от давления рабочего газа.

растущей пленки, оказываются вовлечены во вторичное зародышеобразование и встраивание в структуру растущей пленки YBCO. Повышение скорости доставки материала мишени на подложку ухудшает совершенство кристаллической структуры растущей пленки и уменьшает размеры кристаллитов. Скорость доставки материала мишени на подложку должна соответствовать скорости встраивания распыленных атомов в структуру растущей пленки. Несоответствие скоростей доставки и роста пленки вызывает нарушение процесса встраивания распыленных атомов и тем самым способствует разупорядоченности формирующейся на подложке кристаллической структуры растущей пленки.

Таким образом, проведение статистического моделирования на основе разработанной нами модели процесса ионно-плазменного распыления позволяет выбрать оптимальные режимы технологического процесса ионно-плазменного распыления для получения качественных пленок материалов сложного стехиометрического состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02–02–17667).

Список литературы

- [1] *Vassenden F., Linker G., Geerk J.* // *Physica C*. 1991. V. 175. P. 566–572.
- [2] *Sievers S., Mattheis F., Krebs H.* // *Appl. Phys.* 1995. V. 78. P. 5545–5548.
- [3] *Carim A.H., Basu S.N., Muenchausen R.E.* // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58. N 8. P. 871–873.
- [4] *Nieh C.W., Anthony L., Losefowicz J.Y.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56. P. 2138–2140.
- [5] *Hollmann E.K., Razumov S.V., Tumarkin A.V.* // *Physica C*. 2000. V. 338. P. 246–250.
- [6] *Вольяс В.А., Дымашевский П.М.* // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. В. 11. С. 1–5.
- [7] *Вольяс В.А., Гольман Е.К., Цукерман М.А.* // *ЖТФ*. 1996. Т. 66. В. 4. С. 16–23.
- [8] *Вольяс В.А., Козырев А.Б.* Физика слабоионизованной плазмы (монография). СПб: ТОО „Складень“, 1997. 130 с. (*Volpyas V.A., Kozyrev A.B.* // *Physics of weakly-ionized plasma (monograph)*. SPb.: „Skladen“ publishing, 1997. 130 p.).
- [9] *Вольяс В.А., Гольман Е.К.* // *ЖТФ*. 2000. Т. 70. В. 3. С. 13–18.
- [10] *Volpyas V.A., Petrov P.K., Chakalov R.A.* // *Vacuum*. 1999. V. 52. P. 427–434.