

©1995

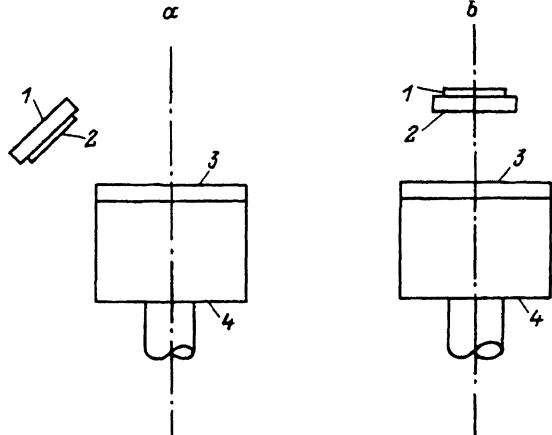
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК SrTiO_3 И $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

*Б.М.Гольцман, Н.В.Зайцева, Ю.Л.Крецер,
В.В.Леманов, Т.А.Шаплыгина*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 15 июня 1995 г.)

В работе исследовались состав и структура пленок SrTiO_3 и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, полученных ВЧ магнетронным распылением и подвергнутых последующему высокотемпературному отжигу, в зависимости от положения подложки относительно магнетрона. Установлено, что положение подложки влияет на отклонение стехиометрического состава пленок SrTiO_3 с сторону избытка титана либо стронция, на интенсивность диффузии алюминия из подложки в пленку при отжиге, на возможность возникновения вспучивания пленок $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ при отжиге, на тип осевой текстуры пленок $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$. Показано, что отжиг резко усиливает текстуру пленок. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых закономерностей.

Особенности роста сегнетоэлектрических пленок, в частности пленок SrTiO_3 и $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, представляют большой интерес как в связи с физикой сегнетоэлектрических явлений в тонких пленках так и с возможностями их практического применения [1–7]. Одним из широко распространенных методов получения пленок SrTiO_3 и $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ является ВЧ магнетронное распыление. В настоящей работе исследуются процессы формирования, состав, структура и степень совершенства пленок, полученных этим методом при различных условиях. Различные условия формирования пленок создавались путем изменения положения подложки относительно мишени (см. рисунок). Использовались два положения: подложка располагалась в стороне от оси магнетрона и была обращена лицевой стороной в сторону мишени (так называемое положение *off axis*), либо подложка располагалась над магнетроном, причем ее лицевая сторона была отвернута от мишени (в дальнейшем — «затененное» положение). Распылялись керамические мишени в атмосфере Ar-O_2 . Пленки конденсировались на сапфировых подложках и после напыления отжигались в атмосфере осушенного кислорода при температуре до 1200°C в течение нескольких часов (аналогичный отжиг пленок SrTiO_3 использовался в [1]). Толщины пленок находились в пределах от 1 до $1.5\ \mu\text{m}$. Определение состава пленок производилось методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе *Samfscan* с полупроводниковым



Положения подложки относительно оси магнетрона.

a — в стороне от оси магнетрона (off axis), *b* — «затененное» положение.

1 — подложкодержатель, 2 — подложка, 3 — мишень, 4 — магнетрон.

спектрометром AN10000. Рентгенографические исследования структуры пленок были выполнены на диффрактометре ДРОН-2 с приставкой ГП-4 для порошкообразных образцов (излучение $\text{CuK}\alpha$).

Микрорентгеноспектральный анализ пленок SrTiO_3 , напыленных из мишени стехиометрического состава, показал, что пленки, полученные в положении off axis, содержали избыток титана, а пленки, полученные в «затененном» положении — избыток стронция (табл. 1). Это можно объяснить разным влиянием факторов, вызывающих нарушение состава пленки, при разных положениях подложки относительно мишени. К таким факторам можно отнести образование атомарных комплексов TiO и SrO в промежутке мишень-подложка, по-разному рассеивающихся в плазме (по аналогии с комплексами TiO и BaO , отмеченными в [2] в случае катодного распыления BaTiO_3), распыление пленки в результате бомбардировки ее частицами плазмы, угловую зависимость состава потока частиц от распыляемой мишени.

Как видно из табл. 1, после отжига характер нарушения стехиометрического состава пленок сохранялся, при этом в пленках, полученных при «затененном» положении подложки, наблюдалось значительное количество алюминия, продиффундировавшего из подложки. В пленках, напыленных в положении off axis, концентрация алюминия до и после термообработки не превышала погрешности обнаружения.

Таблица 1

Соотношение атомных концентраций стронция, титана и алюминия в пленках SrTiO_3

«Затененное» положение пленки				Положение пленки off axis			
До отжига		После отжига		До отжига		После отжига	
Sr/Ti	Al/Ti	Sr/Ti	Al/Ti	Sr/Ti	Al/Ti	Sr/Ti	Al/Ti
1.15	0.01	1.12	0.21	0.97	0.01	0.92	0.01

Возможной причиной повышенной диффузии алюминия в пленку при напылении на «затененную» подложку могло быть высокое содержание отмеченных ранее комплексов TiO и SrO в потоке частиц, формирующих пленку. Содержание этих комплексов должно быть выше для «затененного» положения, так как в этом случае направление движения частиц вблизи подложки резко отличается от направления движения вблизи мишени и потому количество соударений частиц в промежутке мишень-подложка должно быть больше, чем в положении off axis. Как показано в [8], в которой исследовалось формирование пленок нитрида и карбида титана, низкая симметрия атомарных комплексов и их малая подвижность по подложке приводит к образованию пленок с рыхлой «открытой» структурой. В такой структуре диффузия алюминия должна быть облегчена.

Пленки, напыленные в положении off axis, формировались в большей степени из атомарного потока частиц и обладали более плотной структурой. Это проявилось в том, что пленки $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, напыленные в положении off axis из мишени стехиометрического состава, вспучивались при отжиге. В то же время отжиг пленок, напыленных в «затененном» положении из стехиометрической мишени, а также напыленных в положении off axis из мишени, обогащенной стронцием и барием, не вызывал вспучивания. Эту закономерность можно объяснить, исходя из предположения, что вспучивание связано с увеличением объема пленки при отжиге в результате того, что внедренные в кристаллическую решетку атомы аргона и компонентов основного материала переходят из междоузлий в узлы, достраивая решетку. Такое предположение согласуется с рентгенографическими исследованиями постоянной решетки пленок $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, которые показали, что отжиг вызывает уменьшение постоянной решетки на 0.5%. Увеличение объема пленки, вызывающего вспучивание, не происходит в случае пленок, напыленных в «затененном» положении, и пленок, напыленных в положении off axis из мишени, обогащенной стронцием и барием, имеющих, по-видимому, более рыхлую структуру.

Рентгеновский дифракционный анализ пленок $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ показал, что непосредственно после напыления пленки имеют осевую текстуру (табл. 2). После напыления в положении off axis так же, как и в случае пленок $SrTiO_3$ [5] наблюдается текстура $\langle 111 \rangle$, а при напылении в «затененном» положении образуется текстура $\langle 200 \rangle$. Образование текстуры $\langle 111 \rangle$ может быть связано, как и в случае $SrTiO_3$, с анизотропией скорости роста [5]. Поскольку в «затененном» положе-

Таблица 2

Отношения интенсивностей рентгеновских дифракционных линий $\langle 111 \rangle$ и $\langle 200 \rangle$ к интенсивности линии $\langle 110 \rangle$ в нетекстурированном поликристалле $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ и пленках $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$

Нетекстурированный поликристалл		«Затененное» положение пленки				Положение пленки off axis			
		До отжига		После отжига		До отжига		После отжига	
$\langle 111 \rangle$	$\langle 200 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 200 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 200 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 200 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 200 \rangle$
0.27	0.38	0.20	1.1	0.33	13.3	5.1	0.31	14.0	2.8

нии подложка находится в области с высокой концентрацией плазмы, образование текстуры $\langle 200 \rangle$ можно объяснить, используя высказанное в [4] предположение о том, что зародыши с ориентацией $\langle 200 \rangle$ наиболее устойчивы по отношению к распылению частицами больших энергий в плазме.

Данные табл. 2 показывают, что отжиг резко усиливает осевую текстуру в пленках, напыленных как в положении off axis, так и в «затененном» положении. Усиление обоих типов текстуры можно связать с тем, что в напыленных пленках кристаллические зерна с ориентацией, соответствующей данному типу текстуры, имеют большие размеры и преимущественно являются центрами собирательной рекристаллизации при отжиге.

Положение подложки относительно мишени не оказывает заметного влияния на совершенство кристаллической решетки пленок, характеризуемое полушириной $\Delta\theta$ рентгеновской дифракционной линии $\langle 110 \rangle$. Совершенство структуры пленок SrTiO_3 и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ как при «затененном» положении подложки, так и при положении off axis высокое: величина $\Delta\theta$ лежит в пределах $4.8' \div 6.8'$. Отжиг немного улучшает совершенство структуры, снижая $\Delta\theta$ на $10 \div 20\%$. Пленки обладают достаточно большой диэлектрической проницаемостью, равной 270 при 300 К и 680 при 78 К для отожженной пленки SrTiO_3 , напыленной в «затененном» положении.

Авторы приносят благодарность А.И. Ледык и С.Ф. Карманенко, выполнившим измерения диэлектрической проницаемости пленок.

Работа поддержана Международным научным фондом (грант R3U000) и программой по ВТСП (проект 92176).

Список литературы

- [1] Томашпольский Ю.Я., Севостьянов М.А., Ратников Г.Е., Федотов А.Ф. Кристаллография **20**, 1, 194 (1975).
- [2] Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Изд-во Ростовского ун-та (1979). С. 190.
- [3] Вендик О.Г., Ильинский Л.С., Смирнов А.Д., Хижа Г.С. ЖТФ **54**, 4, 772 (1984).
- [4] Surowiak Z., Margolin A.M., Zaharchenko J.N., Biryukov S.V. Thin Solid Films **176**, 2, 227 (1989).
- [5] Балашова Е.В., Гольцман Б.М., Ефимова Т.П., Зайцева Н.В., Мосина Г.Н., Сорокин Л.М. ФТТ **35**, 2, 442 (1993).
- [6] Jshinose N., Ogiwara T. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, pt 1, 9B, 4115 (1993).
- [7] Yamamuchi S., Yabuta H., Sakuma T., Miasaka Y. Appl. Phys. Lett. **64**, 13, 1644 (1994).
- [8] Sundgren J., Johanssen B.O., Karlsson S.E., Hentzell H.T.G. Thin Solid Films **105**, 4, 367 (1983).