

04; 09; 12

© 1992 г.

СВОЙСТВА ЕМКОСТНОГО ПОПЕРЕЧНОГО ВЧ РАЗРЯДА  
ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО  
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЛОЖНОГО ОКСИДА

*В. М. Мухортов, Г. Н. Толмачев, А. И. Машенко, А. Н. Клевцов*

Рассмотрены особенности стационарного ВЧ разряда, обеспечивающего синтез и кристаллизацию тонких пленок сложного оксида в процессе их непосредственного осаждения, при изменении внешних энергетических параметров. Методом оптической спектроскопии показано, что ВЧ распыление сложных оксидов  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  и  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  происходит на атомарном уровне без образования на поверхности измененного по составу слоя. Установлено влияние положения подложки на элементарные процессы в газовом разряде, приводящие к возмущенному состоянию распыленных атомов.

Емкостной поперечный ВЧ разряд в последние годы стал одним из основных технологических приемов при получении тонких пленок сложных оксидов. Несмотря на обилие публикаций по его применению (особенно это относится к пленкам ВТСП и сегнетозлектриков) в них практически нет информации о процессах формирования пленок. Основное внимание уделялось поиску способов получения пленок необходимого состава и структуры за счет вариации таких параметров, как состав мишени, состав и давление рабочего газа, удельная подводимая мощность, температура подложки, т.е. о сложной системе — процессе формирования пленок пытались судить по конечному продукту ее действия. Естественно, что при таком подходе объективной информации о принципах работы этой системы не было получено, а немногочисленные успехи остались такими же необъяснимыми, как и многочисленные неудачи.

Ранее нами было показано, что увеличение давления кислорода при ВЧ распылении  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaSr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $\text{RbTiO}_3$  [1-3] позволяет создавать условия, обеспечивающие синтез и кристаллизацию сложного оксида непосредственно в процессе его осаждения. Этот вывод был подтвержден при получении пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [4]. Позднее к аналогичному выводу пришли и авторы [5] при использовании разряда на постоянном токе.

В настоящей работе приводятся результаты исследований механизмов ВЧ распыления сложного оксида при повышенном давлении кислорода.

Основная цель данных исследований — определить области значений внешних параметров распылительного устройства, отвечающих различным

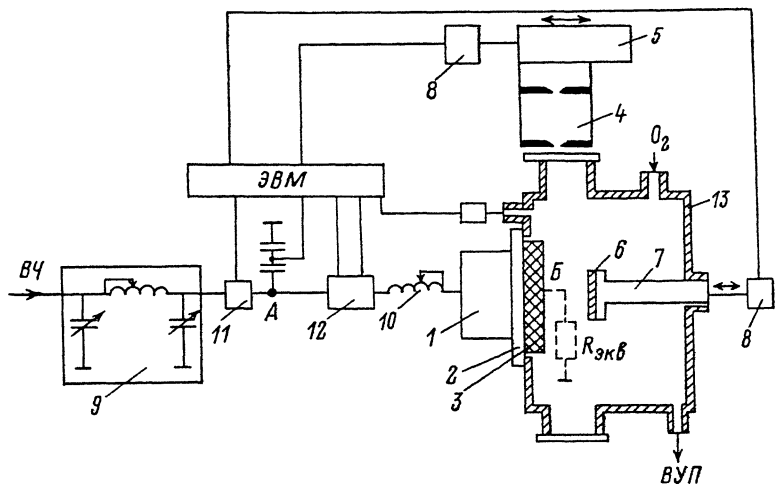


Рис. 1. Блок-схема распылительного устройства и системы измерения внешних и внутренних параметров.

механизмам возбуждения атомных компонент ВЧ разряда с тем, чтобы в дальнейшем установить функциональную зависимость между внутренними параметрами и свойствами пленок.

Блок-схема экспериментальной установки и распылительного устройства показана на рис. 1. Для создания емкостного разряда использовался цилиндрический внешний алюминиевый электрод 1, который приклеивался к диэлектрическому окну 2 из окиси берилля диаметром 60 мм и толщиной 3 мм [2]. Керамическая мишень 3 сложного оксида диаметром 47 мм закреплялась на обратной стороне диэлектрического окна вакуумной камеры соосно с ВЧ электродом. Высокая теплопроводность используемых материалов и эффективное охлаждение обеспечивали возможность подведения к распылительному устройству ВЧ мощности до 600 Вт. Система оптических щелей 4, выделяющая узкий участок (0.05 мм) разряда, параллельный плоскости мишени, и монохроматор 5 с помощью шагового двигателя перемещались вдоль разрядного промежутка от поверхности мишени до подложки 6. Расстояние между подложкой и мишенью в интервале 3—40 мм устанавливалось с помощью манипулятора 7, управляемого шаговым двигателем 8. Распылительное устройство позволяло поддерживать самостоятельный ВЧ разряд в области давлений кислорода от  $10^{-2}$  до 10 мм рт.ст.

ВЧ мощность на частоте 13.56 МГц от генератора к нагрузке подводилась через согласующее устройство 9 и регулировалась изменением анодного напряжения усилителя мощности выходного каскада генератора. Для измерения ВЧ напряжения на мишени в процессе распыления использовался последовательный колебательный контур, состоящий из переменной индуктивности 10 и емкости ВЧ ввода. Эквивалентная схема ВЧ разряда для настройки контура в резонанс и учета „паразитных“ индуктивностей и емкости конструкции собиралась непосредственно в распылительной камере. С этой целью на поверхность мишени напылялся металлический электрод, к которому подсоединялось безындуктивное сопротивление ( $R_{экв}$ ), равное 75 Ом. После подведения ВЧ мощности

(300 Вт) минимизировалось напряжением между точками А и Б (рис. 1) за счет изменения индуктивности  $10$ . В этом случае напряжение, измеряемое с помощью емкостного делителя, в точке А соответствовало напряжению на поверхности мишени.

ВЧ ток разряда измерялся с помощью пояса Роговского  $11$ , представляющего собой трансформатор тока. Вместе с нагрузочным сопротивлением  $3$  Ом он помещался в заземленный электростатический экран для ослабления емкостной связи между токонесущей шиной и вторичной обмоткой трансформатора. Калибровка его проводилась с помощью дополнительного генератора с контролируемым выходным напряжением, нагруженным на активное сопротивление.

Измеритель коэффициента стоячей волны  $12$ , прокалиброванный на активных нагрузках, завершает перечень приборов, используемых для контроля энергетических параметров, определяющих стационарный ВЧ разряд. Вакуумная камера  $13$ , оптическая система и средства управления размещались на голографическом столе.

Одной из основных внешних характеристик ионно-плазменного распыления является его ВАХ. Экспериментальное исследование при использовании разряда на постоянном токе не вызывает затруднений и поэтому часто используется как средство контроля скорости распыления мишени. При ВЧ распылении измерение ВАХ осложняется тем, что ток во внешней цепи является суммой токов проводимости и смещения. Последний обусловлен как геометрической емкостью ВЧ электрода, так и емкостью пространственного заряда в прикатодной области. ВАХ при компенсации геометрической емкости дополнительной индуктивностью для различных давлений кислорода с керамической мишенью  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  приведены на рис. 2.

Участок  $a-b$  соответствовал отсутствию стационарного ВЧ разряда и отражает чисто ток смещения. Между током и напряжением сдвиг по фазе равен  $90^\circ$ . После зажигания разряда, сечение которого носило диффузионный характер, напряжение на мишени резко уменьшилось. Свойства разряда не изменялись вплоть до второго перегиба ВАХ (точка  $e$ ). Увеличение напряжения приводило к внезапному переходу в  $\gamma$ -форму [6] и сопровождалось появлением в спектре плазмы спектральных линий распыленных атомов мишени. Разряд в  $\gamma$ -форме захватывал не

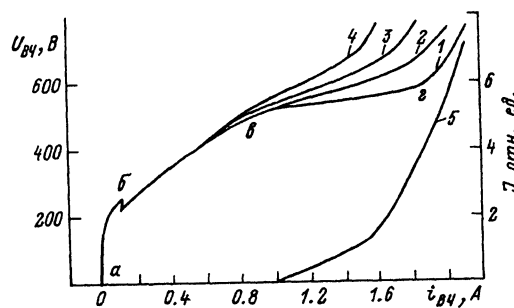


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики распылительного узла (1—4) и зависимость интенсивности излучения атомов меди ( $\lambda = 3247 \text{ \AA}$ ) от тока разряда (5).

$P$ , мм рт.ст.: 1 — 0.9, 2 — 0.7, 3 — 0.5, 4 — 0.3.

сю поверхность мишени, что особенно проявлялось при давлениях кислорода  $P_{O_2}$  выше 1 мм рт.ст. Такое поведение похоже на нормальный

разряд постоянного тока. Отличие состояло в том, что нормальный  $\gamma$ -режим ВЧ разряда не сопровождался стабилизацией напряжения на мишени. Это связано с дополнительным падением напряжения за счет смещения на емкости пространственного заряда.

После заполнения разрядом всей поверхности мишени линейная зависимость между напряжением и током во внешней цепи сохранялась. Однако если в нормальном  $\gamma$ -режиме интенсивность спектральных линий распыленных атомов в прикатодной области носила линейный характер, то после заполнения разрядом всей поверхности мишени она увеличивалась как квадрат тока (рис. 2, кривая 5). Заметим, что по данным внешних параметров разряд не претерпевает изменений, а по внутренним мы имеем два существенно различных типа разряда, что немаловажно для роста пленок.

Завершая рассмотрение особенностей ВАХ распылительного узла, остановимся на третьей особой точке  $z$  (рис. 2), когда для дальнейшего увеличения тока требуется большее напряжение. Эта область внешних параметров разряда характеризуется токовой неустойчивостью, т.е. образованием пятен на мишени с повышенной плотностью тока и проявлением при постоянном ВЧ токе во внешней цепи в низкочастотной осцилляции интенсивностей спектральных линий. Неустойчивость плотности тока, по нашему мнению, является основной причиной периодического срыва разряда в дуговой режим.

Таким образом, с точки зрения получения тонких пленок область варьирования внешних энергетических параметров ВЧ разряда довольно узкая. Нижний предел используемых в дальнейшем ВЧ напряжений определяется началом квадратичной зависимости интенсивностей распыленных атомов, а верхний — появлением токовой неустойчивости.

Важнейшим фактором, влияющим на механизмы роста пленок, является энергетика распыленных атомов. Она определяет многие конечные свойства пленок: их адгезию, величину переходного слоя, протекание синтеза и кристаллизацию сложного оксида. При использовании ионно-плазменных способов получения пленок спектроскопические методы могут оказаться эффективным средством контроля. Именно с помощью их было показано наличие высоких скоростей у распыленных атомов [7] порядка 5—10 эВ. Было установлено, что большинство атомов покидают металлическую мишень в невозбужденном нейтральном состоянии.

ВЧ разряд с повышенным давлением кислорода ( $\sim 1$  мм рт.ст.) уже нельзя рассматривать как пассивную среду при транспорте через него распыленных частиц [8]. Синтез и кристаллизация конденсата в этом случае не определяются лишь процессами на подложке MgO. Действительно, молекулярный кислород в силу двойной связи между атомами химически малоактивен. Реакции возбуждения и диссоциации, происходящие в ВЧ разряде, приводят к образованию активных частиц кислородной плазмы [9]. В число этих частиц входят возбужденный молекулярный кислород  $O_2^*$ , атомарные и молекулярные ионы  $O^+O_2^+$  и атомарный кислород  $O^+$ . Скорости возбуждения, диссоциации, ионизации и захвата электрона зависят от параметра  $E/P_{O_2}$  (где  $E$  — поле в прикатод-

ной области) и увеличиваются с возрастанием этого параметра. Кроме того, атомарный кислород способен взаимодействовать с молекулярным с образованием озона — сильнейшего окислителя. Поэтому интенсив-

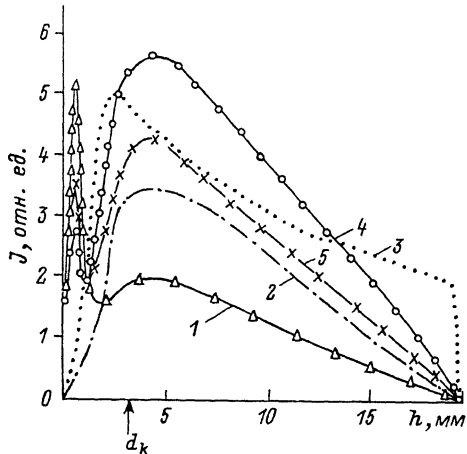


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения атомарных линий компонент мишени Bi—Sr—Ca—Cu—O от расстояния до ее поверхности при давлении кислорода 0.5 мм рт.ст. и расстоянии мишень—подложка 20 мм.

$i_{\text{вч}} = 1.6 \text{ A}$ ,  $U_{\text{вч}} = 650 \text{ В}$ ; 1 — Ca ( $\lambda = 4226 \text{ \AA}$ ), 2 — Bi ( $\lambda = 3067 \text{ \AA}$ ), 3 — O ( $\lambda = 6156 \text{ \AA}$ ), 4 — Cu ( $\lambda = 3247 \text{ \AA}$ ), 5 — Sr ( $\lambda = 4607 \text{ \AA}$ ).

ность спектральных линий как расплывенных, так и основного газа может отражать химическую активность различных зон разряда. Причем мы рассматриваем интенсивность излучения вдоль разрядного промежутка мишень—подложка как некоторую интегральную функцию, отражающую действие совокупности многих элементарных процессов, сопутствующих транспорту расплывенных атомов.

На рис. 3 приведена зависимость интенсивности излучения расплывенных атомов для керамической мишени  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при расстоянии мишень—подложка 20 мм. Она отражает два существенно различных механизма, ответственных за возбужденное состояние расплывенных атомов в газовой фазе. Во-первых, она является следствием расплывения уже возбужденных атомов непосредственно из мишени. Степень такого возбуждения отражает зависимость интенсивности атомарных линий от расстояния до мишени в области темного катодного пространства ( $<d_k$ ).

Атомы Sr, Ca, Cu покидают мишень в возбужденном состоянии. Более того, наличие первого максимума на аналогичных зависимостях, соответствующих возбужденному состоянию ионов, говорит о том, что значительное количество расплывается в виде ионов. В то же время атомы Bi расплываются в нейтральном невозбужденном состоянии. Такое различие в начальной энергетике атомов, попадающих из мишени в прикатодный слой газового разряда, вероятно, приводит к существенному различию в протекании плазмохимических процессов по мере их транспорта через разряд к подложке. Вторым механизмом возбуждения расплывенных атомов являются элементарные процессы в области отрицательного свечения ВЧ разряда. Эти процессы находят отражение в изменении интенсивности атомов на расстояниях от  $d_k$  до поверхности мишени.

Здесь следует остановиться еще на одной особенности расплывения сложных оксидов ВТСП, вытекающей из данных по изучению интенсивности излучения расплывенных атомов. Обычно ионное расплывение многокомпонентных материалов и сложных соединений имеет характерные особенности, связанные с различной расплываемостью компонент, а именно с нарушением стехиометрии состава расплываемой поверхности за счет обеднения ее компонентами с высокими коэффициентами расплывения [10]. Это находит отражение в изменении соотношения интенсивности излучения расплывенных компонент от времени расплывения мишени. В наших исследованиях по расплывению керамических сложных оксидов

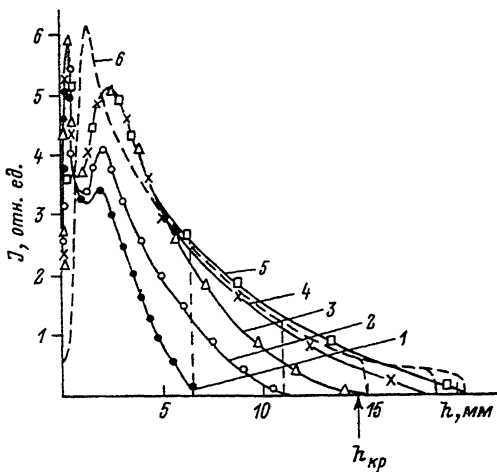


Рис. 4. Изменение интенсивности излучения распыленных атомов Ca ( $\lambda = 4226 \text{ \AA}$ ) вдоль разрядного промежутка при различных положениях подложки.

1 — 6.5, 2 — 11, 3 — 15, 4 — 18.5, 5 — 20.5 мм; 6 — для кислорода,  $\lambda = 6156 \text{ \AA}$ ; давление кислорода 0.9 мм рт.ст.;  $i_{вч} = 1.5 \text{ \AA}$ ,

$$U_{вч} = 580 \text{ В.}$$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  такого изменения обнаружено не было. Связано это, по-видимому, с тем, что в процессе ионной бомбардировки поверхности мишени происходит разрушение в основном кислородного остова решетки сложного оксида, а распыление металлических компонент является следствием нарушения химсвязи в поверхностном слое и образования неустойчивых химических соединений.

Известно, что расстояние мишень—подложка является одним из наиболее существенных параметров в технологии напыления пленок ионным распылением. Причем влиянием подложки на процессы, происходящие непосредственно в плазме, зачастую пренебрегают. Здесь мы хотели бы лишь отметить, что это не совсем справедливо. На рис. 4 приведено характерное распределение интенсивности излучения для одной из компонент мишени  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  и кислорода при различных положениях подложки относительно мишени. Перемещение подложки не изменяет механизма возбуждения атомов основного газа. Влияние же ее на элементарные процессы, приводящие к возбужденному состоянию распыленных компонент, значительно и, начиная с некоторого критического расстояния ( $h_{кр}$ ), распространяется даже в область темного катодного пространства.

Для каждой компоненты мишени эти критические расстояния различны и в свою очередь зависят от давления кислорода в камере. Это справедливо не только для данного состава мишени, но и для  $\text{Y-Ba-Cu-O}$ ,  $\text{Ti-Ca-Sr-Cu-O}$ ,  $\text{Pb-Zr-Ti-O}$ . Обнаруженное влияние положения подложки сказывается на характере плазмохимических процессов и, как следствие, на стехиометрии кристаллизации и фазообразования оксида на подложке.

Таким образом, процесс получения многокомпонентных пленок, когда синтез и кристаллизация их происходят непосредственно в процессе роста, необходимо рассматривать как сложную открытую систему с неравновесными границами. Примером такой границы является обнаруженный нами слой в прикатодной области разряда, где концентрация атомов, степень их возбуждения и ионизации зависит от процессов в твердом теле. Роль этого слоя в эволюции распыленных атомов по мере их транспорта через плазму ВЧ разряда к подложке еще предстоит выяснить.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Мухортов В.М., Дудкевич В.П., Бондаренко В.С. и др. // Изв. АН СССР. неорганич. материалы. 1975. Т. 2. № 11. С. 2010—2014.
- [2] Мухортов В.М., Краснолуцкий В.П., Головки Ю.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1983. Т. 19. № 6. С. 939—942.
- [3] Zakharchenko I.N., Nikitin E.S., Muchortov V.M. et al. // Phys. Stat. Sol. 1989. Vol. 114(a). P. 559—565.
- [4] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Бурюков С.В. и др. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 5. С. 97—100.
- [5] Schubert J., Prieto P., Poppe J. // 7th Intern. Conf. „Ion plasma Assisted Techniques“. Geneva, 1989. P. 9—16.
- [6] Яценко Н.А. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 294.
- [7] Green J.E. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. Vol. 15. N 7. P. 1718—1728.
- [8] Мухортов В.М., Марголин А.М., Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 6. С. 396—401.
- [9] Kocian P. // Phys. Lett. 1979. Vol. 73A. N 1. P. 17—19.
- [10] Kelly R. // Surf. Sci. 1980. Vol. 100. N 1. P. 85—107.

Институт общей физики  
Москва

Поступило в Редакцию  
17 июня 1991 г.