

04;07;09;12

Механизм высокочастотного распыления сложных оксидов

© В.М. Мухортов, Г.Н. Толмачев, Ю.И. Головки, А.И. Мащенко

Институт общей физики РАН,
117942 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 14 апреля 1997 г.)

Приведены новые экспериментальные данные о механизмах роста многокомпонентных пленок $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ и $Y-Ba-Cu-O$ в плазме высокочастотного разряда. При исследовании пространственного распределения интенсивности излучения распыленных частиц в высокочастотной плазме при осаждении пленок этих сложных оксидов в эпитаксиальном состоянии выявлены общие закономерности транспорта их от мишени к подложке, обусловленные особенностями отрицательного свечения высокочастотного разряда. Рассмотрена роль внешних и внутренних параметров с точки зрения описания механизмов гетероэпитаксиального роста сложных оксидов.

Для обеспечения условий синтеза и кристаллизации сложных оксидов непосредственно в процессе роста тонких пленок часто используется ВЧ распыление керамических мишеней в чистом кислороде. Наибольший успех здесь достигнут при применении повышенного давления кислорода [1–3]. Анализ результатов экспериментальных исследований, полученных разными авторами, свидетельствует о сильной зависимости структурного совершенства и электрофизических свойств пленок от конкретных условий осаждения. Обычно параметры получения пленок включают лишь такие макрохарактеристики, как подводимая ВЧ мощность, ток разряда, температура подложки, давление рабочего газа, расстояние мишень–подложка. Естественно, что эти параметры (в дальнейшем будем их называть внешними) имеют отношение лишь к конкретной установке осаждения пленок.

Дальнейшее совершенствование технологии возможно лишь при понимании механизмов роста. Одним из возможных вариантов решения этой задачи является использование внутренних параметров, которые характеризуют состояние ВЧ плазмы при распылении сложного оксида. В качестве такого параметра мы предлагаем использовать пространственное распределение интенсивности излучения распыленных компонентов оксида.

В данной работе проводится исследование пространственного распределения интенсивности излучения распыленных атомов в ВЧ плазме при осаждении пленок сложного оксида в эпитаксиальном состоянии. Условия роста пленок $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ и $Y-Ba-Cu-O$, позволяющие осаждать каждое из вышеуказанных соединений в гетероэпитаксиальном состоянии, были определены эмпирически. Выбор состава оксида был сделан с целью доказать, что в рамках одного метода осаждения и при одинаковом структурном совершенстве пленок механизмы роста конденсата являются общими для разных сложных оксидов.

Экспериментальная часть

а) Выбор условий осаждения гетероэпитаксиальных пленок. Схема распылительной установки, измерения внешних параметров ВЧ распыления, методики исследования оптических эмиссионных спектров и их пространственного изменения вдоль оси разряда описаны нами ранее [1,2]. Мишень распылительного узла представляла собой горячепрессованную керамику соответствующего состава диаметром 50 и толщиной 3.5 mm. В качестве подложек использовались кристаллы MgO .

Структурное совершенство гетероэпитаксиальных пленок оценивалось нами по данным рентгеноструктурных исследований на дифрактометре ДРОН-4. Определялись величины вертикальной и азимутальной разориентировки кристаллитов пленки, значения областей когерентного рассеяния (интегральная мера упорядоченных дефектов пленки) и микродеформации (интегральная мера неупорядоченных дефектов пленки).

В данной работе будем рассматривать только такие условия осаждения пленок, при которых происходит их гетероэпитаксиальный рост с углом вертикальной разориентировки $< 0.5^\circ$, азимутальной $< 3^\circ$, областями когерентного рассеяния $> 1000 \text{ \AA}$ и величиной микродеформаций $< 3 \cdot 10^{-3}$. Такое структурное совершенство пленок можно получить только при строго определенных условиях их осаждения, задаваемых некоторыми внешними параметрами. Наиболее значительным из них является давление рабочего газа (кислорода) в распылительной камере. Экспериментально установлено, что существует некоторое пороговое давление кислорода, при котором реализуется гетероэпитаксиальный рост пленок. В частности, для $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ (при $x = 0.3-0.8$) пороговое давление составляло 0.3 Torr. Уменьшение давления до 0.2 Torr приводит к росту поликристаллических пленок (нет азимутальной ориентации

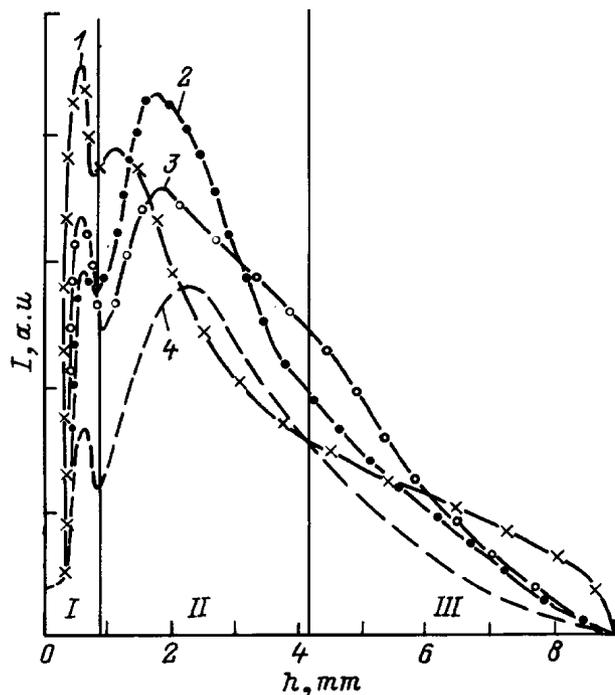


Рис. 1. ПРИА при распылении керамических мишеней $Y\text{-Ba-Cu-O}$, $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. 1 — 0 ($\lambda = 3947 \text{ \AA}$), 2 — Ba ($\lambda = 4554 \text{ \AA}$), 3 — Sr^+ ($\lambda = 4215 \text{ \AA}$), 4 — Cu ($\lambda = 3273 \text{ \AA}$); $P_{\text{O}_2} = 0.7 \text{ Torr}$. Расстояние мишень-подложка $h = 8.5 \text{ mm}$.

кристаллитов пленки относительно подложки). Устойчивый гетероэпитаксиальный рост $Y\text{-Ba-Cu-O}$ удается осуществить лишь при давлении кислорода не менее 0.7 Torr . Для осаждения гетероэпитаксиальных пленок $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (при $x = 0.5-0.7$) требуется увеличение давления кислорода до 1.8 Torr . Гетероэпитаксиальный рост всех трех вышеуказанных сложных оксидов при давлениях кислорода выше порогового значения происходил при температурах подложки в довольно широком интервале — $580-650^\circ\text{C}$. Варьирование расстояния мишень-подложка от 8 до 12 mm в целом не изменяет качество гетероэпитаксиальных пленок.

ВЧ мощность для каждого соединения подбиралась эмпирически. В качестве критерия оптимальности считалось, что концентрация электронов при давлении кислорода выше критического для каждого оксида не должна быть ниже, чем $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (измерения с помощью симметричного двойного зонда по методике [4]). Для стабилизации разряда и понижения вероятности возникновения токовой неустойчивости проводилась предварительная "тренировка" мишеней при пониженной (70% от номинальной) подводимой мощности ($U_{\text{ВЧ}} = 490 \text{ V}$, $I_{\text{ВЧ}} = 0.8 \text{ A}$). Время "тренировки" для $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ составляло $15-20 \text{ min}$, для $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ — $3.0-3.5 \text{ h}$, а для $Y\text{-Ba-Cu-O}$ "тренировка" мишени занимала $7-10 \text{ h}$. В процессе "тренировки" интенсивности линий распыленных атомов в разряде возрастали на $15-20\%$ даже

в том случае, когда подводимая мощность оставалась неизменной. Особо следует отметить, что градиенты роста интенсивностей для различных компонент мишени не изменялись как от времени тренировки, так и от увеличения подводимой мощности.

б) Особенности пространственного распределения интенсивности излучения ВЧ плазмы. Пространственное распределение интенсивности излучения распыленных атомов и ионов (ПРИА) имеет ряд общих закономерностей независимо от состава используемых мишеней. Основной закономерностью является пространственное структурирование разряда. Это находит отражение в наличии особых точек на ПРИА, которые разделяют пространство между поверхностью мишени и подложки на три характерные зоны, показанные на рис. 1.

Первая зона свечения обусловлена непосредственно актом распыления поверхности оксида. В этой зоне степень возбуждения атомов в газовой фазе зависит только от процессов в твердом теле и на его поверхности [2]. Поэтому максимум ПРИА в этой области разряда не определяется плазменными процессами. Приведенная на рис. 1 зависимость ПРИА имела место для Cu^* и Ba^+ при распылении $Y\text{-Ba-Cu-O}$, Ba^+ и Sr^* для $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ и Zr^+ для $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, а также для атомарного кислорода у всех трех оксидов. Кислород, вырывающийся из мишени, можно отличить от кислорода как рабочего газа по спектрам излучения именно в этой зоне разряда, где возбуждение линий не определяется разрядом. Здесь мы наблюдали лишь линии, соответствующие возбужденному кислороду с потенциалом возбуждения не более 12.7 eV . Спектральные линии с большим потенциалом возбуждения, включая линии ионизированного кислорода, в этой зоне не наблюдались. Во второй и третьей зонах разряда, где механизмы возбуждения уже определяются плазменными процессами, они присутствовали. Причем максимумы линий с большим потенциалом возбуждения располагались ближе к поверхности катода, что говорит о преобладании механизма возбуждения за счет электронного удара [5]. Линии атомов Pb при распылении $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, Ba для $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ и $Y\text{-Ba-Cu-O}$ в этой зоне были чрезвычайно слабыми, и их интенсивность начинала возрастать только за ее пределами. Таким образом, эмиссионный спектр в этой зоне разряда позволяет сделать качественные выводы о составе и степени возбуждения распыленных частиц.

Вторая зона излучения эмиссионного спектра обусловлена как плазмохимическими реакциями, сопровождающими перенос распыленных частиц через кислородную плазму, так и возбуждением атомов под действием прямого электронного удара пучковых электронов, ускоренных в катодном стационарном поле. Последний механизм подтверждался тем фактом, что чем выше потенциал возбуждения линии, тем ближе к поверхности мишени располагались максимумы интенсивности возбужденных атомов и ионов во второй зоне разряда [6].

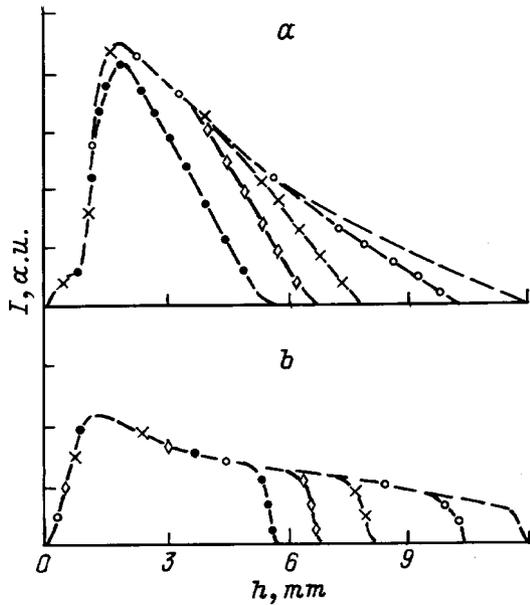


Рис. 2. ПРИА для атомов свинца ($a - \lambda = 4057 \text{ \AA}$) и ионов кислорода ($b - \lambda = 4415 \text{ \AA}$) при различных положениях подложки.

Третья зона разряда характеризуется существенным влиянием положения подложки на излучение эмиссионных линий распыленных атомов в ВЧ разряде. Характерной особенностью такого влияния является зануление интенсивности эмиссионных линий в месте расположения подложки независимо от ее положения в разряде. Кислородные линии подобной зависимостью не обладали. В том случае, когда распыление проводилось в аргоне, эффекта зануления эмиссионных линий металлов также не наблюдалось. Для выявления особой точки, отделяющей вторую зону от третьей, нами проводилась серия измерений ПРИА при нескольких положениях подложки относительно мишени. Изменение ПРИА для атомов свинца и ионизированного кислорода при варьировании расстояния мишень–подложка показано на рис. 2. Точка перегиба в поведении ПРИА условно принята нами за границу третьей зоны. Именно начиная с этой точки дальнейшее уменьшение расстояния между подложкой и мишенью приводило к изменениям интенсивности во второй зоне. Из рис. 2 видно, что на ПРИА кислорода перемещение подложки не оказывает влияния.

Когда давление кислорода в камере устанавливалось меньше критического (с точки зрения синтеза сложного оксида), эффект зануления отмечался лишь для некоторых компонент. Например, для синтеза $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ критическое давление равно 1.8 Торр, тогда как свинцовая компонента для всех возбужденных состояний начинала зануляться при давлении 0.3 Торр. При распылении Y-Ba-Cu-O при критическом давлении 0.7 Торр эффект зануления для линий атомов меди наблюдался при 0.5 Торр.

Последней общей закономерностью ПРИА для различных оксидов является отсутствие в эмиссионных спектрах линий некоторых компонент. В частности, при распылении $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ отсутствуют во всех трех зонах разряда линии титана, а для Y-Ba-Cu-O — иттрия.

Переходя к изложению особенностей роста каждого из сложных оксидов необходимо подчеркнуть следующее. При выборе оксидов для исследований мы включили систему $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ в связи с тем, что в этой системе отсутствуют легколетучие металлические компоненты. Поэтому синтез этого оксида в пленочном виде можно было проводить в очень широких интервалах варьирования внешних параметров. В частности, структурным совершенством можно управлять лишь изменением температуры подложки (T_l). Ее увеличение с 400 до 750°C изменяло ориентацию пленки относительно подложки в следующей последовательности: поликристаллическая ($T_l \geq 400^\circ\text{C}$), текстурированная (110)//(100) подложки ($T_l \geq 480^\circ\text{C}$); текстурированная (111)//(100) подложки ($T_l \geq 530^\circ\text{C}$); текстурированная (100)//(100) подложки ($T_l \geq 570^\circ\text{C}$); гетероэпитаксиальная ($T_n \geq 630^\circ\text{C}$). Характер пространственного изменения интенсивности эмиссионных линий Ba и Sr оставался одинаковым во всем выше приведенном интервале изменений температуры подложки.

Два других оксида имеют существенно меньшие интервалы изменения температуры подложки, при которых происходит их синтез. Это связано с наличием в них легколетучих металлических компонент свинца или меди. На рис. 3 показана влияние температуры подложки

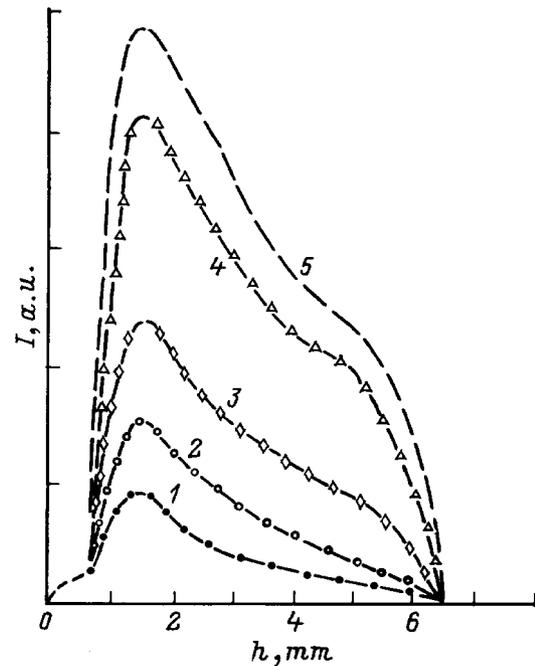


Рис. 3. Влияние температуры подложки на ПРИА свинца ($\lambda = 4057 \text{ \AA}$, $P_{\text{O}_2} = 1.8 \text{ Torr}$, $h = 6.5 \text{ mm}$). T_l , °C: 1 — 570, 2 — 580, 3 — 590, 4 — 620, 5 — 640.

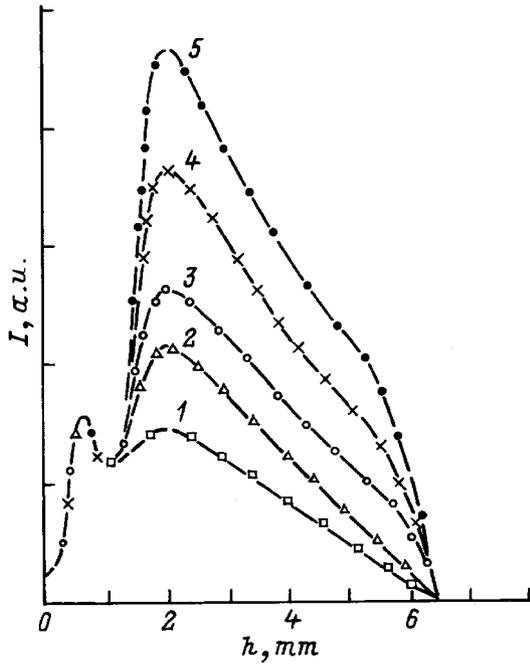


Рис. 4. Влияние температуры подложки на ПРИА меди ($\lambda = 3273 \text{ \AA}$) при распылении Y–Ba–Cu–O ($P_{O_2} = 0.8 \text{ Torr}$, $h = 6.5 \text{ mm}$). T_1 , °C: 1 — 550, 2 — 580, 3 — 600, 4 — 640, 5 — 660.

на характер ПРИА атомов свинца в случае распыления $Pb(Zr,Ti)O_3$, а на рис. 4 — для меди при осаждении Y–Ba–Cu–O. При этом изменение температуры от 580 до 650 °C не приводило к нарушению стехиометрии компонент и условий гетероэпитаксиального роста пленок. Вне указанного выше интервала температур происходил синтез других фаз, связанный с нарушением стехиометрии. Обращаем внимание, что исследуемые нами сложные оксиды различного состава и структуры синтезируются при примерно одинаковых температурах.

Как видно из приведенных выше зависимостей (рис. 3, 4), повышение температуры подложки от 570 до 580 °C приводило к увеличению интенсивности спектральных линий Pb и Cu во второй и третьей зонах более чем в 2 раза и сопровождалось качественными изменениями ПРИА. Эти изменения происходили при постоянной концентрации поступающих в разряд атомов за счет распыления мишени, что достигалось за счет поддержания постоянной интенсивности в первой зоне. Повышение температуры подложки до 700 °C при осаждении $Pb(Zr,Ti)O_3$ или Y–Ba–Cu–O приводило к изменению интенсивности эмиссионных линий Pb и Cu в первой зоне и нарушению условий синтеза и, естественно, гетероэпитаксии. Последующее снижение температуры до 580–650 °C не возвращало систему распыления в состояние, обеспечивающее условия синтеза, несмотря на многочасовую тренировку мишени. Такое поведение системы распыления свидетельствует о ее неоднозначности относительно направления изменения внешних па-

раметров. Отметим, что температура подложки является функцией двух внешних параметров (тока нагревателя и подводимой ВЧ мощности) и нескольких внутренних параметров, таких как скрытая теплота кристаллизации оксида, степень возбуждения частиц в плазме и др.

Обсуждение и выводы

Общепринятый подход к оптимизации условий осаждения сложных оксидов заключается в установлении связи между внешними параметрами (давление рабочего газа, температуры подложки, подводимая мощность, расстояние мишень–подложка и т. д.) и свойствами пленок. Предполагается, что многомерное пространство внешних параметров однозначно отображается в пространство параметров, характеризующих свойства пленок. Однако при распылении сложных оксидов ряд экспериментальных фактов указывает на то, что это не совсем так. Например, при напылении пленок Y–Ba–Cu–O наблюдались различного рода гистерезисные явления [7]. Авторы этой работы сообщали, что свойства пленок зависят от истории распыления мишени, т. е. от условий, при которых она распылялась ранее. Аналогичное явление наблюдали и мы, обнаружив необратимое влияние температуры подложки на гетероэпитаксиальный рост оксидов.

Подстройка поверхности мишени под изменение параметров разряда происходит в течение нескольких часов. Вероятно, длительность нестационарного состояния определяется несколькими причинами: во-первых, перестройкой структуры и состава поверхности мишени под действием ионной бомбардировки; во-вторых, образованием на ее поверхности метастабильных химических соединений за счет конденсации отраженных от плазмы и подложки частиц; в-третьих, неоднозначностью последовательности химических реакций в плазме при транспорте распыленных частиц через ВЧ плазму. Все это приводит в свою очередь к неоднозначной зависимости свойств пленок от внешних параметров.

На наш взгляд, к осаждению сложных оксидов с преобладанием в механизмах роста плазмохимических процессов необходимо подходить как к сложной самоорганизованной системе. Действительно, при исследовании ПРИА нами показано, что систему ВЧ осаждения пленок при повышенных давлениях кислорода можно отнести к системе, имеющей пространственную структуру. Кинетические параметры (скорость химических реакций; начальные концентрации частиц, участвующих в реакциях; вероятность столкновений) в такой системе должны также зависеть от пространственной координаты. Адекватное описание системы, по нашему мнению, возможно на основе перехода к внутренним параметрам, отражающим ее пространственное структурирование. Предлагаемый подход позволит избежать неоднозначности, возникающей при описании процесса роста пленок в пространстве внешних параметров. При выборе внутренних параметров необходимо исходить из

того, что методы их измерения должны вносить минимальное возмущение в процесс осаждения и быть информативными по отношению к элементарным процессам, сопровождающим распыление и транспорт частиц от мишени к подложке. На примере исследования эмиссионных спектров излучения нами показана возможность корректного сравнения механизмов роста для различных по составу и кристаллической структуре пленок и выявлены общие закономерности синтеза сложного оксида. На основании этого примененное нами ПРИА можно рассматривать как информативный внутренний параметр. Вполне естественно, что поиск таких параметров предстоит продолжить.

По-видимому, распыление сложного оксида под действием ионов и атомов кислорода (последние приобретают энергию под действием эффекта перезарядки в катодной области) происходит в две стадии. Вначале происходит разрушение кислородного остова сложного оксида. Именно поэтому степень возбуждения кислорода имеет пороговую энергию не более 12–13 eV. Вследствие разрушения кислородного остова происходит поступление в плазму металлических компонент различной степени возбуждения, а также, вероятно, их соединений с кислородом, что составляет вторую фазу распыления сложного оксида. Некоторые из этих компонент, такие как иттрий или титан, переходят в плазму ВЧ разряда в виде сложного многоатомного соединения. Поэтому в плазме отсутствуют эмиссионные линии, отвечающие этим атомам и ионам. Данные соединения в отрицательном свечении плазмы не могут распадаться под действием электронного пучка. Энергия, передаваемая при электронной бомбардировке, перераспределяется по колебательным и вращательным уровням, что делает их устойчивым. В дальнейшем, вероятно, именно они являются центрами для образования кластеров. По мере движения их к подложке во второй и третьей зонах разряда происходит присоединение к ним остальных металлических компонент. Внешними параметрами задаются лишь условия для образования и эволюции определенных типов кластеров. Синтезу оксида на подложке с заданной структурой, по-видимому, соответствует и определенный тип кластеров в разряде.

При увеличении температуры подложки происходит дополнительное отражение от ее поверхности легколетучей компоненты соединения. Это проявляется в увеличении интенсивности соответствующей линии эмиссионного спектра во второй и третьей зонах, как видно из рис. 3 и 4. Для PbTiO_3 — это линии свинца, а для Y-Ba-Cu-O — меди. Дальнейшее повышение температуры увеличивает концентрацию таких компонент в третьей зоне, которая теперь превышает концентрацию, необходимую для роста кластера. Избыточная концентрация легколетучей компоненты попадает теперь в первую зону и изменяет состав поверхности мишени, тем самым нарушается самосогласование поверхностей мишени и подложки. Вследствие этого нарушается обратимость системы распыления относительно воздействия внешнего параметра.

Список литературы

- [1] Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 11. С. 135–142.
- [2] Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. и др. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 5. С. 22–28.
- [3] Murhortov V.M., Golovko Yu.I., Aleshin V.A. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 78. P. 253–257.
- [4] Козлов О.В. Электрический зонд в плазме. М.: Атомиздат, 1969. 291 с.
- [5] Хасилев В.Я., Михалевский В.С., Толмачев Г.Н. // Физика плазмы. 1980. Т. 6. № 2. С. 430–435.
- [6] Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: Мир, 1967. 162 с.
- [7] Katayama T., Koshizuka N., Kitaguchi T. et al. // IEEE Trans. J. Magn. Jap. 1989. Vol. 4. P. 244–249.