

06,13

Оптический мониторинг процесса осаждения сегнетоэлектрических пленок

© М.С. Афанасьев¹, А.Э. Набиев², Г.В. Чучева¹

¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

² Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан

E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 19 августа 2014 г.)

В окончательной редакции 20 декабря 2014 г.)

Рассматривается метод оптического мониторинга процесса осаждения сегнетоэлектрических пленок состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, выращенных методом высокочастотного реактивного плазмохимического осаждения. Исследования плазмы в оптическом диапазоне показали, что спектр излучения на длинах волн $\lambda > 450$ nm не претерпевает изменений в интервалах варьирования напряжения смещения. При $\lambda = 300\text{--}400$ nm наблюдается корреляция спектров излучения пленкообразующей среды при различных напряжениях мишень-подложка. Масс-спектры пленкообразующей среды показали, что при напряжениях смещения $U = 350\text{--}600$ V в газовой фазе в основном регистрируются ионизированные частицы с массовым числом 220–240, близким к молярной массе соединения $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{3\pm x}$. При $U > 650$ V наряду с образованием многоатомных частиц в газовой фазе присутствуют ионы с массовыми числами, соответствующими химическому составу компонент мишени BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO , SrO . Показано, что на границе раздела фаз существует переходный слой, обогащенный материалом подложки. Установлено, что мониторинг пленкообразующей среды и временной фактор позволяют воспроизводимо выращивать наноразмерные пленки с заданными кристаллохимическими параметрами.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 12-07-00662-а, 13-07-00782-а) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

Из многочисленных проблем осаждения тонких пленок именно эпитаксиальному росту наноразмерных пленок посвящено максимальное число исследований. Формирование наноразмерных сегнетоэлектрических пленок является достаточно трудоемкой технологической задачей, поскольку сегнетоэлектрики представляют собой сложные трех- и четырехкомпонентные оксидные соединения, причем при их выращивании необходимо обеспечить при заданной толщине и уровне структурного совершенства стехиометрический и фазовый состав [1,2].

Анализ технологических исследований, проводившихся в последние два десятилетия в России и за рубежом, показал, что будущее технологии тонкопленочных сегнетоэлектриков связывается с *in situ* методами высокочастотного (ВЧ) реактивного плазмохимического осаждения, обеспечивающими на стадии синтеза реализацию всей гаммы кристаллохимических и электрофизических свойств [3–6].

О режимах проведения процесса обычно судят по конечным свойствам пленок, причем режимы синтеза (подводимая ВЧ-мощность, температура подложки, давление, состав рабочего газа, расстояние мишень-подложка) в большинстве случаев имеют чисто технологический характер и применимы к конкретной установке.

Задача настоящих исследований — мониторинг процесса плазмохимического синтеза сегнетоэлектрических пленок путем регистрации спектра излучения плазмы

и молярной массы ионов в газовой фазе с целью оптимизации режимов синтеза и увеличения качества наноразмерных пленок.

Синтез пленок в рамках указанной задачи осуществляли путем распыления керамической мишени состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ в низкотемпературной плазме кислорода, аргона и их смеси, переводя компоненты мишени в газовую фазу (пленкообразующую среду) с последующей конденсацией пленкообразующей среды на подложку.

Пленки выращивались на установке Плазма-50 СЭ. Конструкция установки и методика выращивания изложены в [7]. В процессе формирования пленок контролировались оптическое излучение ВЧ-плазмы и состав пленкообразующей среды. Излучение регистрировалось монохроматором МДР-23 с ФЭУ-100 в интервале длин волн 200–800 nm, а путем отбора и переноса пробы из газовой фазы в детектор масс-спектрометра QMG-511 определялся фазовый состав пленкообразующей среды.

В табл. 1 представлен фазовый состав пленок, выращенных на подложках MgO в атмосфере Ar, O₂ и смеси газов 10%Ar + 90%O₂ при следующих технологических режимах: напряжение смещения U мишень-подложка 530 V, частота $f = 13.56$ MHz, остаточное давление P газовой фазы более 0.45 Torr, температура T подложки 750°C, расстояние l мишень-подложка 15 ± 1 mm. Толщина H выращенных пленок составляла 110 ± 10 nm.

Таблица 1. Влияние газовой фазы на морфологию и состав пленок

| Параметры пленок | Состав газовой фазы | | |
|------------------|---|---|--|
| | Ag | 10% Ag + 90% O ₂ | O ₂ |
| Фазовый состав | BaO, SrO, TiO, BaTiO _{3-z} , SrTiO _{3-z} , Ba _{1-x} Sr _x Ti _y O _{3-z} | BaTiO _{3-z} , SrTiO _{3-z} , BaO, SrO, TiO, Ba _{0.15} Sr _{0.85} TiO _{3-z} | Ba _{0.2} Sr _{0.8} TiO ₃ |
| Морфология | Поликристалл | Поликристалл | Монокристалл |

Состав пленок оценивался методом резерфордского обратного рассеяния (РОР), обеспечивающим достаточное латеральное разрешение по толщине [8]. Наряду с оценкой химического состава метод РОР допускает исходя из определения атомной плотности вещества, проводить диагностику микро-, макродефектов и фазового состава пленок [9,10]. Плотность является одним из отличий, позволяющих достоверно идентифицировать фазовый состав вещества, что особенно актуально для наноразмерных пленок.

Для приведенных выше условий следует отметить, что качество пленок, выращенных ВЧ-распылением в O₂, по основным кристаллохимическим параметрам (структурное совершенство, фазовый состав) превосходит качество пленок, выращенных в Ag или смеси газов Ag + O₂, не говоря уже о дефиците O₂ в пленках, выращенных в атмосфере Ag и Ag + O₂. При этом установлено, что давление кислорода выше 0.3 Torr реализуется в пленкообразующей среде на стадии синтеза Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ условия, при которых окислительный процесс преобладает над восстановительным. Результаты измерений, выполненных РОР-методом, показали, что указанные режимы синтеза в атмосфере кислорода реализуют равновесные условия процесса ВЧ-реактивного напыления, способствующие образованию на подложке стехиометрических, однофазных пленок Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ без дефицита кислорода.

На рис. 1 представлен фиксируемый в процессе напыления пленки спектр излучения плазмы, а на вставке к нему — масс-спектр зарегистрированных масс-спектрометром QMG-511 ионизированных частиц в пленкообразующей среде. В масс-спектре массовые числа ионов выражены отношением массы *m* к заряду *z*. При выращивании пленок в атмосфере кислорода в спектре излучения сложно идентифицировать кислород низкотемпературной плазмы и отличить его от распыленного из мишени, поскольку кислород является одним из компонентов сложного оксида. Поэтому в дальнейшем изложении спектры излучения будут представлены в аппроксимированном виде за вычетом спектров кислорода, а в масс-спектре пленкообразующей среды не отражены ионы кислорода.

При выращивании в атмосфере кислорода пленок исследовано влияние напряжения смещения мишень-подложка на спектр излучения плазмы и молярный состав пленкообразующей среды. На рис. 2 отражена

трансформация спектра излучения плазмы при остаточном давлении кислорода 0.4 Torr, а на вставках представлены масс-спектры пленкообразующей среды при различных напряжениях смещения.

Исследования плазмы в оптическом диапазоне показали, что спектр излучения на длинах волн, превышающих 450 nm, не претерпевает изменений в возможных интервалах варьирования напряжения смещения. В интервале длин волн 300–400 nm наблюдается корреляция спектров излучения пленкообразующей среды при различных напряжениях мишень-подложка. Излучение пленкообразующей среды по сути представляет собой плазменный источник света, где межзонные переходы электронов многоатомных молекул (кластеров) могут приводить и приводят к испусканию излучения со спектром, близким к непрерывному [3,11,12]. В этом плане спектральный анализ плазмы информативен для контроля и оптимизации параметров процесса.

Масс-спектры пленкообразующей среды показали, что в достаточно узком диапазоне напряжений смещения от 350 до 600 V в газовой фазе преимущественно регистрируются ионизированные частицы с массовым числом 220–240, близким к молярной массе соединения Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_{3±x} (рис. 2, *a-c*). При напряжении смещения выше 650 V наряду с образованием многоатомных частиц в газовой фазе присутствуют ионы с массовыми числами, соответствующими химическому

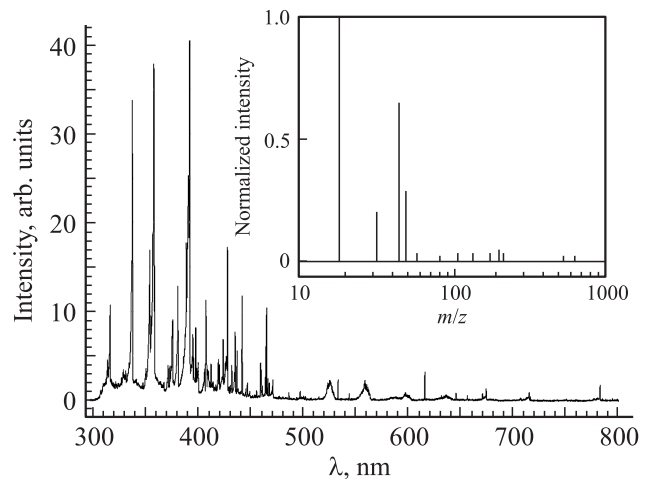


Рис. 1. Спектр излучения и масс-спектр (на вставке) пленкообразующей среды.

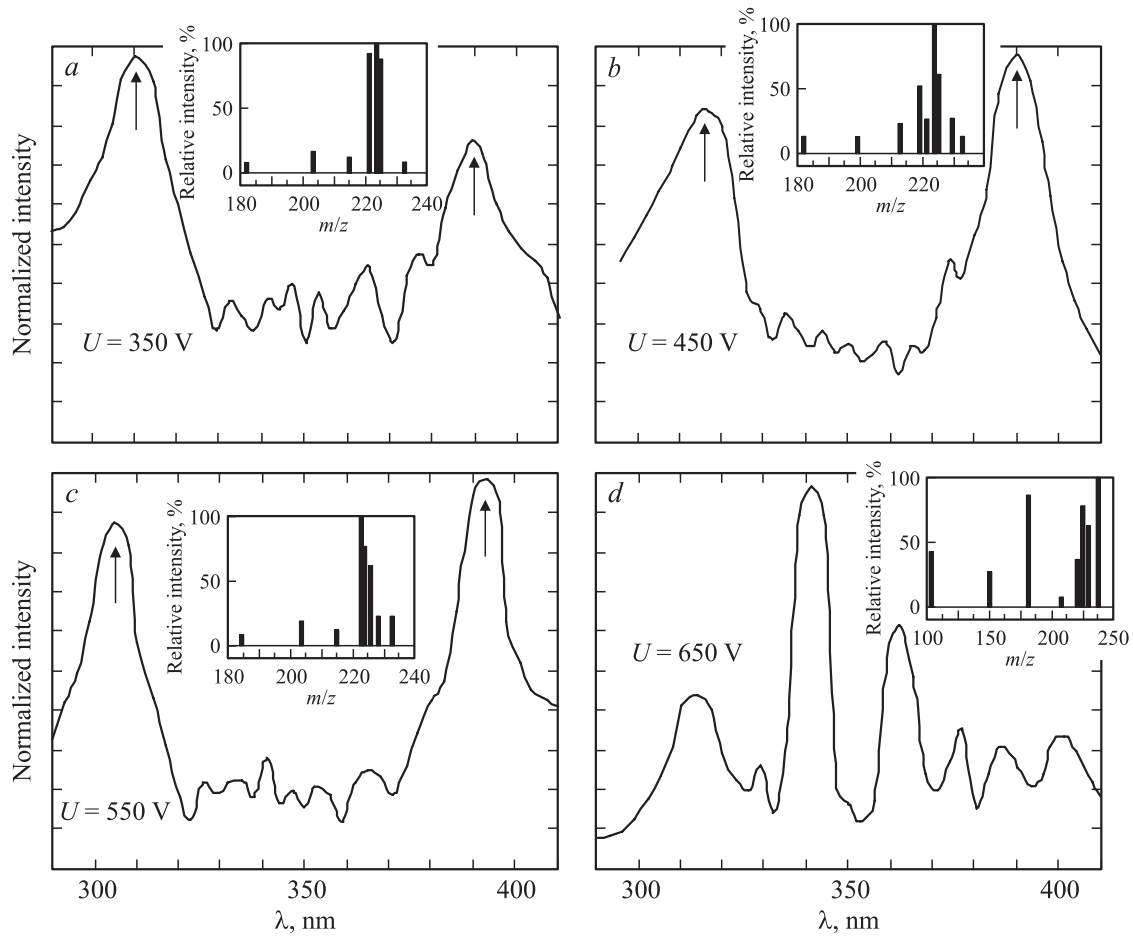


Рис. 2. Трансформация спектра излучения плазмы и масс-спектры (на вставке) пленкообразующей среды при различных напряжениях смещения.

составу компонент мишени BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO , SrO (рис. 2, *d*). Стрелками на рис. 2, *a–c* указаны длины волн излучения, стабильно регистрируемые и, вероятно, характеризующие на стадии плазмохимического синтеза образование многоатомных молекул, близких к составу $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{3\pm x}$.

Влияние напряжения смещения U и времени распыления t с момента зажигания ВЧ-разряда на преимущественное наличие в газовой фазе многоатомных молекул с массовым числом 220–240 представлено на рис. 3. Зависимость условно отражает границу между областью I, где газовая фаза содержит как исходные компоненты мишени, так и высокомолекулярные соединения, и областью II с преимущественным содержанием в пленкообразующей среде ионизированных частиц с массовым числом 220–240, соответствующим составу как мишени, так и пленок.

Полученная зависимость по сути фазовую диаграмму, которая отражает время с момента зажигания ВЧ-разряда, необходимое для образования оптимального состава многоатомных молекул и их стабилизации в пленкообразующей среде. На рис. 3 штриховой линией показано напряжение зажигания ВЧ-разряда 225 ± 5.0 V.

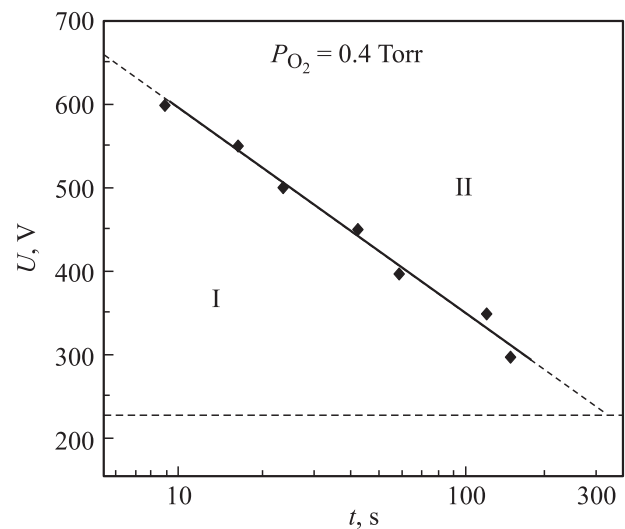


Рис. 3. Зависимость напряжения смещения U от длительности распыления мишени t с момента зажигания ВЧ-разряда. Зависимость условно отражает границу между областью I, где газовая фаза содержит как исходные компоненты мишени, так и высокомолекулярные соединения, и областью II с преимущественным наличием в газовой фазе многоатомных молекул с массовым числом 220–240.

Таблица 2. Химический состав пленки на подложке оксида магния

| Расстояние от подложки, nm | Элементарный состав, усредненный по объему слоя | |
|-------------------------------|---|---|
| | Образец № 1 | Образец № 2 |
| | Подложка Mg _{1.2} O _{1.0} | Подложка Mg _{1.1} O _{1.12} |
| 20 | Ba _{0.32} Sr _{0.61} Ti _{1.80} Mg _{0.89} O _{3.44} | Ba _{0.63} Sr _{0.41} Ti _{0.88} Mg _{0.45} O _{3.52} |
| 40 | Ba _{0.64} Sr _{0.48} Ti _{1.52} Mg _{0.30} O _{3.20} | Ba _{0.82} Sr _{0.17} Ti _{1.05} O _{2.97} |
| 60 | Ba _{0.81} Sr _{0.19} Ti _{0.95} O _{3.11} | Ba _{0.78} Sr _{0.21} Ti _{0.94} O _{2.95} |
| 80 | Ba _{0.79} Sr _{0.22} Ti _{1.10} O _{2.94} | Ba _{0.80} Sr _{0.19} Ti _{1.02} O _{3.04} |
| 100 | Ba _{0.82} Sr _{0.19} Ti _{1.00} O _{3.67} | Ba _{0.81} Sr _{0.21} Ti _{0.98} O _{3.95} |

С учетом результатов исследований при напряжении смещения 450 В в атмосфере кислорода были выращены эпитаксиальные пленки Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ толщиной 110 ± 10 nm. Отличительная особенность процесса выращивания заключалась в том, что образец № 2 в отличие от образца № 1 вносили в пленкообразующую среду через 120 с после зажигания ВЧ-разряда, т.е. в промежутки времени, необходимый и достаточный для протекания в газовой фазе реакций, приводящих к образованию многоатомных молекул с массовым числом 220–240. В табл. 2 представлены результаты профильного анализа образцов № 1 и 2. При анализе пленок латеральное разрешение по толщине составляло 20 ± 3 nm.

Профильный анализ пленок показал, что на границе раздела фаз существует переходный слой, обогащенный материалом подложки, причем в образце № 2 он значительно тоньше. Это обстоятельство указывает на то, что мониторинг пленкообразующей среды и временной фактор позволят воспроизводимо выращивать наноразмерные пленки сегнетоэлектрика с заданными кристаллохимическими параметрами.

В результате проведения мониторинга пленкообразующей среды процесса осаждения сегнетоэлектрических пленок состава Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃, выращиваемых методом высокочастотного реактивного плазмохимического осаждения, выявлены важные временные закономерности процесса выращивания. Установлен промежуток времени после зажигания ВЧ-разряда, необходимый и достаточный для протекания в газовой фазе реакций, приводящих к образованию сегнетоэлектрической пленки заданного состава с минимальной толщиной переходного слоя, обогащенного материалом подложки. Таким образом, мониторинг пленкообразующей среды в реальном масштабе времени при выращивании пленок позволяет определить условия, необходимые для воспроизводимого выращивания наноразмерных сегнетоэлектрических пленок с заданными кристаллохимическими параметрами.

Список литературы

- [1] A. Marcu, C. Grigoriu, W. Jang. *Thin Solid Films* **360**, 166 (2000).
- [2] Y. Takamura, N. Yamaguchi, K. Terashima. *J. Appl. Phys.* **84**, 5084 (1998).
- [3] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Изд-во Южного научного центра РАН, Ростов на/Д (2008). С. 36.
- [4] E. Brecht, J. Reiner, M. Rodewald, G. Linker. *Thin Solid Films* **319**, 202 (1998).
- [5] I. Lee, R. Ramesh, V.G. Keramidas, O. Anciello. *Integr. Ferroelectrics* **8**, 317 (1995).
- [6] A. Herman, V. Badri. *J. Supercond.* **12**, 139 (1999).
- [7] М.С. Афанасьев, М.С. Иванов. *ФТТ* **51**, 1259 (2009).
- [8] Экспериментальная ядерная физика / Под ред. Э. Серге. ИИЛ, М. (1955). Т. 1–3.
- [9] В.К. Егоров, О.С. Кондратьев. *Перспективные материалы* **1**, 70 (2000).
- [10] В.К. Егоров, М.С. Афанасьев, Г.В. Чучева, П.А. Лучников, А.В. Буров. *Наноматериалы и наноструктуры — XXI век* **2**, 50 (2011).
- [11] *Технология тонких пленок* / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Сов. радио, М. (1977). Т. 2. С. 97.
- [12] В.И. Векслер. *Вторичная ионная эмиссия*. Наука, М. (1978). 147 с.