

06;13;15

Ионно-плазменное осаждение оксидных пленок с измененным стехиометрическим составом: эксперимент и моделирование

© В.А. Вольпяс¹, А.В. Тумаркин¹, А.К. Михайлов^{1,3},
А.Б. Козырев¹, Р.А. Платонов^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) „ЛЭТИ“

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
E-mail: r.a.platonov@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 ноября 2015 г.

Предложен метод ионно-плазменного осаждения тонких многокомпонентных пленок с непрерывным изменением стехиометрического состава по толщине пленки. Изменение состава по толщине происходит за счет варьирования давления рабочего газа в процессе осаждения при наличии в пространстве дрейфа мишень-подложка дополнительного адсорбирующего экрана. Эффективность предложенного метода подтверждается результатами численного моделирования методом Монте-Карло на примере осаждения тонких пленок твердого раствора $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BSTO). Показано, что при распылении мишени состава $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ параметр стехиометрии растущей пленки BSTO изменяется в интервале $x = 0.3-0.65$ при изменении давления рабочего газа в пределах 2–60 Па.

Свойства многокомпонентных тонких пленок в значительной степени зависят от их стехиометрии. Варьируя соотношение компонентов, можно менять структуру и электрофизические характеристики многокомпонентной пленки [1–4]. В настоящее время задача создания многослойных пленочных структур, состоящих из слоев различного компонентного состава, решается последовательным нанесением пленок одна на другую с использованием нескольких мишеней [5,6]. Ряд эффектов, связанных со сменой распыляемых мишеней с различным стехиометрическим составом, делают сложными реализацию

наноразмерных слоев и создание покрытий с непрерывным изменением стехиометрии, необходимых для многих задач нанотехнологии.

В данной работе предлагается новый подход к получению многокомпонентных пленок градиентного компонентного состава по глубине пленки. Варьирование компонентного состава в процессе роста пленки происходит за счет создания направленных потоков одних компонентов на подложку и диффузионных потоков других. Управление потоками распыленных атомов достигается за счет изменения давления рабочего газа в процессе осаждения, при наличии в пространстве дрейфа мишень-подложка дополнительного адсорбирующего экрана, что позволяет в существенной мере управлять компонентным составом растущего слоя.

Рассмотрим физическую интерпретацию предложенного метода на примере анализа потоков различных компонентов распыляемой мишени в пространстве дрейфа мишень-подложка при осаждении тонких пленок твердого раствора $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BSTO). Потоки распыленных атомов бария (Ba) и стронция (Sr) характеризуются соответствующими пространственными, энергетическими и угловыми распределениями, обусловленными энергетическими характеристиками и свойствами ионов и атомов рабочего газа, бомбардирующих катод-мишень, и свойствами самой мишени [7–8].

Анализ процессов рассеяния при столкновении атомных частиц в пространстве дрейфа мишень-подложка показывает, что переход распыленных атомов Ba и Sr из направленного потока с энергией $E \gg kT$ в диффузионный режим движения с энергией $E \sim kT$ можно характеризовать их пространственной зоной термализации [9,10]. Характерный вид рассчитанной пространственной зоны термализации потоков распыленных атомов Ba и Sr при различных давлениях рабочего газа O_2 представлен на рис. 1. Величина представленной границы зоны термализации распыленных атомов соответствует термализации 95% их первоначального потока.

Движение распыленных атомов в пределах зоны термализации носит преимущественно направленный характер от мишени к подложке, вне зоны термализации распыленные атомы переходят в диффузионный режим движения и их распространение, носит в дальнейшем изотропный характер. Таким образом, на подложке, расположенной на аноде непосредственно под зоной активного распыления мишени, соотношение поверхностных плотностей распыленных атомов с различными массами Ba и Sr увеличивается в сторону более тяжелых атомов Ba,

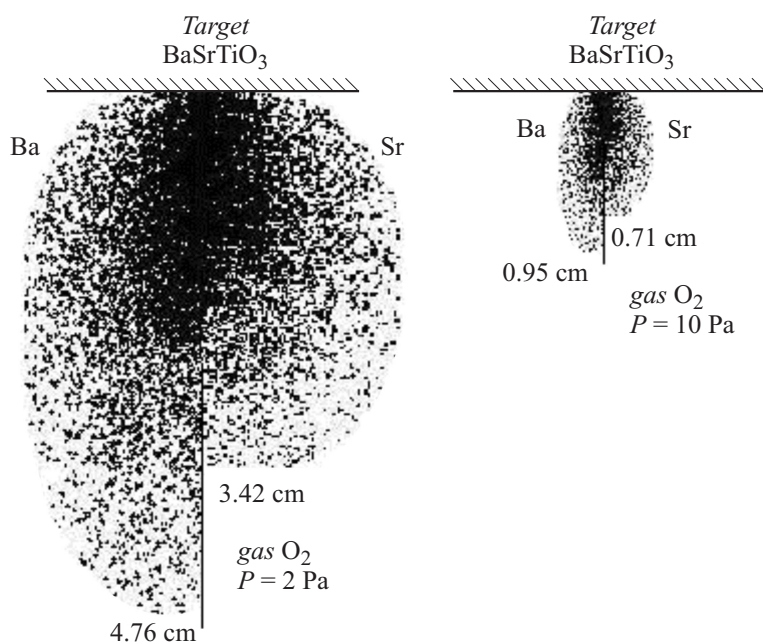


Рис. 1. Зоны термализации потоков распыленных атомов Ba и Sr в пространстве дрейфа мишень-подложка при различных давлениях рабочего газа O_2 .

тогда как при расположении подложки на оси распылительной системы наблюдается обратная картина.

Рабочий диапазон давлений кислорода в процессе ВЧ магнетронного ионно-плазменного распыления многокомпонентных оксидных керамических мишеней составляет 1–100 Па, что соответствует скоростям осаждения многокомпонентных оксидных пленок 4–0.1 nm/min. Согласно результатам моделирования, при давлении рабочего газа 2 Па длина зоны термализации атомов Ba и Sr превышает расстояние мишень-подложка (в нашем случае $d_{t-s} = 30$ mm), следовательно, на подложку они осаждаются как из прямого потока, так и в диффузионном режиме. Атомы бария, как наиболее тяжелые, дольше сохраняют прямолинейное направление движения и осаждаются преимущественно под зоной распыления. Таким образом, подложка, располагаемая в центре круго-

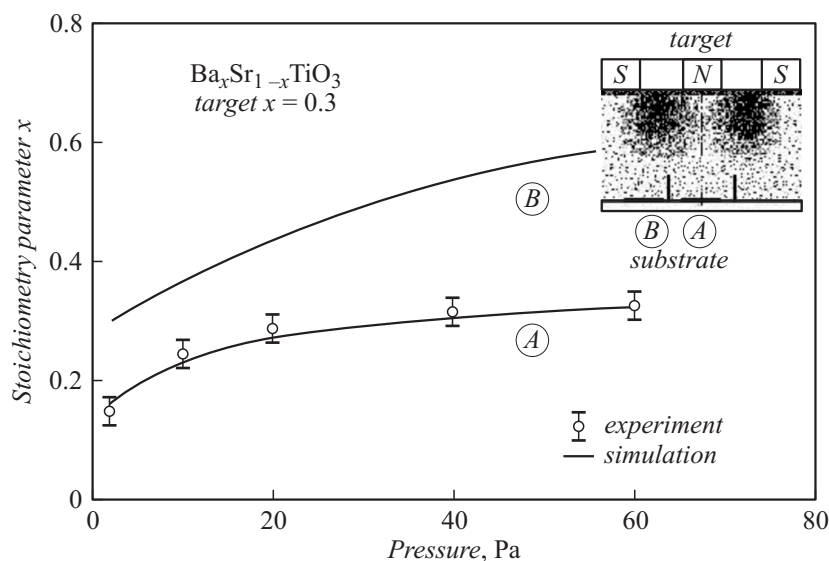


Рис. 2. Изменение параметра стехиометрического состава x пленки $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, при изменении величины давления рабочего газа (A — без экрана, B — с экраном).

вой зоны распыления, при низких давлениях оказывается обедненной барием и обогащенной стронцием (рис. 2, кривая A). При увеличении давления кислорода уже до 10 Па длина зоны термализации атомов Ba и Sr сокращается и становится существенно меньше, чем расстояние мишень-подложка. В силу разницы в массах „виртуальный“ источник диффузионных атомов Ba находится ближе к подложке, чем у атомов Sr. Поэтому плотность потока у осаждаемых на подложку атомов Ba будет больше, чем у осаждаемых атомов Sr, и параметр стехиометрии x в пленке будет увеличиваться при увеличении давления рабочего газа.

В результате анализа процессов термализации и рассеяния потоков распыленных атомов с различными массами в пространстве дрейфа мишень-подложка нами был разработан метод управления компонентным составом пленки за счет изменения давления рабочего газа в процессе осаждения. Метод реализуется за счет введения в пространство дрейфа мишень-подложка (d_{t-s}) параллельно оси распылительной

системы адсорбирующего цилиндрического экрана, диаметр которого соизмерим с диаметром активной зоны распыления мишени (вставка на рис. 2). При „традиционном“ ионно-плазменном распылении мишени подложка располагается непосредственно на оси распылительной системы (поз. *A*, рис. 2), что обеспечивает максимальную скорость роста пленки. В предлагаемом методе подложка располагается непосредственно под зоной активного распыления мишени вне адсорбирующего цилиндрического экрана (поз. *B*, рис. 2).

При наличии в зоне осаждения пленки адсорбирующего экрана, с повышением давления рабочего газа термализованные в объеме пространства дрейфа потоки распыленных атомов Sr значительно быстрее атомов Ba переходят в диффузионный режим движения и в большей степени осаждаются на стенке адсорбирующего экрана. При этом величина потока более тяжелых распыленных атомов Ba, достигших сечения поверхности подложки, превышает величину потока распыленных атомов Sr. Это отличие стехиометрического состава потоков распыленных атомов в области подложки, расположенной непосредственно под зоной активного распыления мишени вне адсорбирующего цилиндрического экрана, зависит от радиуса и высоты экрана и величины давления рабочего газа.

Для проверки эффективности предложенного метода был проведен численный эксперимент на основе разработанной нами модели процесса осаждения тонких многокомпонентных пленок при ионно-плазменном распылении аморфных и поликристаллических материалов [9–11]. Статистическое моделирование процессов термализации распыленных атомов проводилось для атомов Ba и Sr при изменении величины давления рабочего газа (кислорода).

Результаты численного эксперимента показали, что за счет изменения давления рабочего газа при „традиционном“ распылении мишени со стехиометрическим составом $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$ возможно получение тонких сегнетоэлектрических пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, в которых параметр стехиометрического состава x изменяется по глубине пленки в пределах $x = 0.15–0.3$ при увеличении величины давления рабочего газа от 2 до 60 Па (рис. 2, кривая *A*). При этом скорость осаждения распыленных атомов на подложку может существенно уменьшаться в области высоких давлений. Величина скорости роста пленки $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$, полученная в результате численного эксперимента, совпадает с результатами экспериментальных измерений в пределах 10%.

Введение в пространство дрейфа мишень-подложка цилиндрического экрана, адсорбирующего на своей поверхности преимущественно более легкие атомы Sr, позволяет существенно изменять соотношение потоков атомов Ba и Sr в сечении поверхности подложки при изменении величины давления рабочего газа. Например, введение в пространство дрейфа мишень-подложка цилиндрического экрана (диаметр 40 mm, высота 20 mm) позволяет изменять параметр стехиометрического состава x пленки $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ в пределах $x = 0.30-0.65$ при изменении величины давления рабочего газа от 2 до 60 Pa (рис. 2, кривая B).

Таким образом, для мишени с исходной стехиометрией $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ введение адсорбирующего экрана позволяет получать пленки с непрерывным распределением стехиометрического состава по толщине растущей пленки в пределах $x = 0.30-0.65$ при расположении подложки под зоной активного распыления мишени вне адсорбирующего экрана.

Предложенный метод позволяет изменять соотношение потоков различных распыленных атомов мишени в сечении поверхности подложки непосредственно в процессе осаждения пленки. При этом закон изменения стехиометрического состава по глубине растущей пленки будет определяться как геометрическими размерами адсорбирующего экрана, так и соответствующим законом изменения величины давления рабочего газа [12]. Эффективность предложенного метода возрастает для многокомпонентных материалов с большей разницей атомных масс компонентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-19-10049.

Список литературы

- [1] Scigaj M., Dix N., Fina I., Bachelet R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. N 11. P. 112905.
- [2] An H.L., Fleming S. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. N 10. P. 101101.
- [3] Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. // Rus. Chem. Rev. 2014. V. 83. N 11. P. 1027–1061.
- [4] Тумаркин А.В., Альмяшев В.И., Разумов С.В., Гайдуков М.М. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. N 3. С. 540.
- [5] Xinhua Zhu, Helen Lai-Wah Chan, Chung-Loong Choy, Kin-hung Wong // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 1796.

- [6] *Joe Sakai, Cécile Autret-Lambert, Thierry Sauvage et al.* // J. Cryst. Growth. 2013. V. 380. P. 106–110.
- [7] *Turner G.M., Falconer I.S., James B.W., McKenzie D.R.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 9. P. 3671–3679.
- [8] *Depla D., Mahieu S.* Reactive Sputter Deposition. Berlin: Springer, 2008.
- [9] *Volpyas V.A., Kozyrev A.B.* // J. Exp. Theor. Phys. 2011. V. 113. N 1. P. 172–179.
- [10] *Volpyas V.A., Komlev A.Y., Platonov R.A., Kozyrev A.B.* // Phys. Lett. A. 2014. V. 378. P. 3182–3184.
- [11] *Volpyas V.A., Dymashevski P.M.* // Techn. Phys. 2001. V. 46. N 11. P. 1347–1350.
- [12] *Volpyas V.A., Kozyrev A.B., Osadchy V.N., Mikhailov V.N.* // Patent application N RU2012/000804 10.04.2014