

05;11;12

©1993 г.

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ВЧ ОСАЖДЕНИЯ НА МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ В ПРОЦЕССЕ ИХ РОСТА

В.М.Мухортов, Г.Н.Толмачев, А.И.Мащенко

Приведены результаты исследования механизмов ВЧ распыления сложного оксида $\text{Pb}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{TiO}_3$ при повышенных давлениях кислорода. Показано, что распыленные компоненты поступают в газовую фазу в стехиометрическом отношении с различной степенью возбуждения, определяемой процессами в твердом теле. При транспорте атомов через разрядный промежуток за счет плазмохимических реакций происходит их окисление, которое завершается в области отрицательного свечения. Экспериментально показано, что распыление, транспорт, конденсация и синтез сложного оксида есть взаимосогласованный нелинейный процесс в фазовом пространстве внутренних параметров.

Введение

Несмотря на уже достигнутые успехи в области применения сегнетоэлектрических пленок в микроэлектронике (СЭ память [1], интегральная оптика [2], датчики [3]), вопрос разработки технологии их получения все еще остается открытым. Способы получения СЭ пленок можно разделить на два класса. Первый — нанесение стехиометрического состава на подложку при пониженных температурах с последующим формированием необходимой структуры посредством высокотемпературной обработки [4]. Второй — создание условий, обеспечивающих синтез и кристаллизацию исходного оксида непосредственно в процессе роста [5–7]. Трудности формирования пленок сложных оксидов, содержащих свинец (второй после кислорода летучий компонент с малым коэффициентом accommodations), описаны в работах [8–10]. Авторам этих работ удалось получить пленки PbTiO_3 [8], $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [9] и $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [10] с достаточно ярко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами, предотвратив дефицит свинца в пленках при катодном распылении или за счет введения избытка PbO в мишень [8,9], или за счет распыления в атмосфере паров PbO [10]. Эти способы получения пленок сложны и плохо воспроизводимы, как пишут сами авторы, из-за селективного распыления

отдельных компонент многофазных мишеней и из-за трудностей стабилизации парциального давления паров PbO. Поэтому не ясно, является ли требование существования избытка свинца в газовой фазе необходимым условием при получении пленок или следствием неизученности условий их формирования. Именно этому вопросу и посвящены приведенные ниже результаты исследований.

Экспериментальная установка

Распылительная камера представляла собой нержавеющий цилиндр диаметром 400 мм, включающий в себя систему с внешними ВЧ электродами. Мишень — горячепрессованная керамика $Pb_{0.47}Zr_{0.53}TiO_3$ диаметром 50 мм приклеивалась теплопроводящим клеем к диэлектрическому окну из окиси бериллия в одном из оснований камеры с его внутренней стороны. Алюминиевый охлаждаемый катод закреплялся соосно с мишенью с внешней стороны окна. Эффективный теплоотвод позволял подводить к мишени ВЧ мощность 40 Вт/см^2 без существенного разогрева ее поверхности. ВЧ ток контролировался с помощью трансформатора тока. Падение ВЧ напряжения в приэлектродной области разряда определялось емкостным делителем, подключенным к последовательному резонансному контуру, состоящему из дополнительной индуктивности и емкости ВЧ ввода с мишенью, настроенными в резонанс с рабочей частотой распыления 13.56 Мгц.

Подложка закреплялась на нагревателе из Al_2O_3 с Pt элементом, а манипулятор, закрепленный на втором основании камеры, позволял перемещать ее в процессе осаждения пленки вдоль разрядного промежутка.

В качестве информационного канала о механизмах ВЧ распыления, транспорта и конденсации сложного оксида использовалась оптическая спектроскопия. Оптическая система, включающая в себя монохроматор МДР-72, управляемая от ЭВМ IBM AT, позволяла выделять параллельную плоскости мишени узкую область разряда шириной 0.1 мм. Сканирование ее вдоль разрядного промежутка от плоскости мишени до плоскости подложки позволяло исследовать изменение интенсивности спектральных линий рабочего газа (кислород) и распыленных атомов непосредственно в процессе осаждения пленок.

Результаты

Ионно-плазменные процессы, происходящие при ВЧ распылении многокомпонентной мишени в среде активного газа, достаточно сложны, чтобы описать их в рамках строгой макроскопической модели, адекватно отражающей взаимосвязь процессов распыления, транспорта и конденсации. На настоящем этапе исследования нам представляется более целесообразным развить приближенную феноменологическую модель на базе установления функциональной связи между внешними параметрами, задающими энергетiku системы, и внутренними, полученными на основе оптической эмиссионной спектроскопии. Это позволит определить корреляцию или более строгие зависимости между физическими величинами или технологическими параметрами, отвечающими заданным свойствам пленок. Ранее нами было показано, что увеличение давления кислорода при ВЧ распылении $BaTiO_3$, $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ [5-7] позволяет создавать

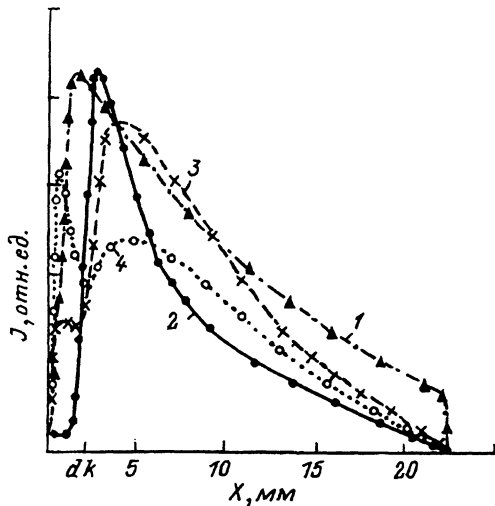


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения распыленных атомов от расстояния до мишени.

1 — O^+ ($\lambda = 4075 \text{ \AA}$), 2 — Pb ($\lambda = 3683 \text{ \AA}$), 3 — Zn ($\lambda = 3292 \text{ \AA}$), 4 — Ti ($\lambda = 3653 \text{ \AA}$); давление кислорода 0.7 мм рт. ст., расстояние мишень-подложка 25 мм, ток разряда 1.5 А.

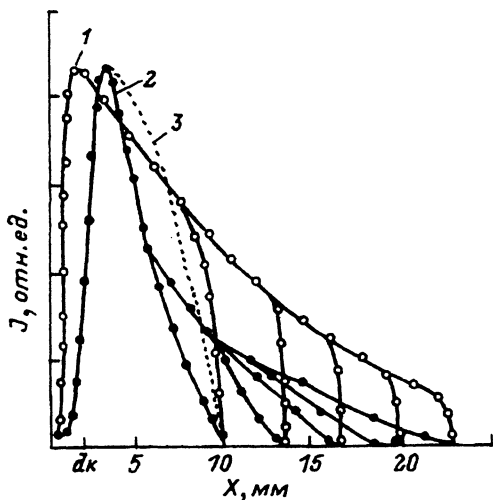


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения свинца и кислорода от расстояния до мишени при различных положениях подложки.

1 — Pb ($\lambda = 3683 \text{ \AA}$), 2 — O^+ ($\lambda = 4075 \text{ \AA}$). Расстояние мишень-подложка 10, 13, 17, 19, 22 мм. Давление кислорода 0.7 мм рт. ст., ток разряда 1.5 а. Температура подложки 550 (1,2); 650° С 3.

условия, обеспечивающие синтез и кристаллизацию сложного оксида непосредственно в процессе его осаждения. Позднее к аналогичному выводу пришли и авторы [11] при использовании разряда на постоянном токе. Поэтому в настоящей работе использовалось давление кислорода P_{O_2} в интервале 0.3–1 мм рт. ст. Интервал токов ВЧ разряда отвечал сильноточному γ -разряду в аномальном режиме с четко выраженной пространственной структурой: катодное свечение (темное катодное пространство) — отрицательное свечение. Осаждение пленок проводилось на подложках из Al_2O_3 (поликристаллическая), MgO ((100)-срез), помещенных в область отрицательного свечения. Характерное изменение интенсивности спектральных линий для отдельных компонент распыляемой мишени показано на рис. 1. Здесь следует отметить, что на расстояниях, существенно меньших темного катодного пространства d_k нами были обнаружены максимумы интенсивности излучения атомарных и ионных линий Zr и Ti , а для Pb таковые отсутствовали. Причем изменений во времени интенсивностей металлических компонент в начальный период распыления керамических мишеней при постоянной проводимой мощности обнаружено не было. На границе между темным катодным пространством и отрицательным свечением интенсивности излучения распыленных частиц имели характерный второй максимум. Его положение относительно мишени зависело от энергии возбуждения соответствующих наблюдаемых спектральных линий (чем больше энергия возбуждения, тем ближе максимум свечения к мишени).

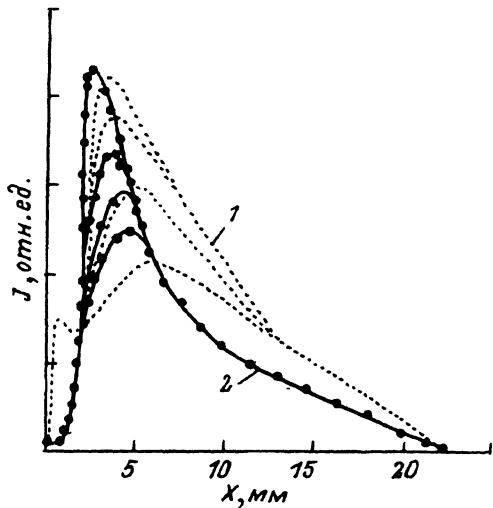


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения распыленных атомов титана (1) и свинца (2) от расстояния до мишени.

Расстояние мишень-подложка 22 мм, давление кислорода 0.7, 0.6, 0.5, 0.4 мм рт. ст.

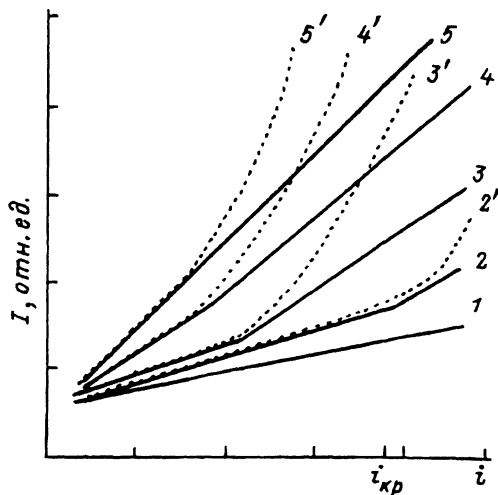


Рис. 4. Изменение интенсивности излучения свинца от давления кислорода и тока разряда при температуре подложки 500 (2-5) и 600° С (2'-5').

1 — распыление без подложки; 1,2 — 0.9; 3 — 0.6; 4 — 0.5; 5 — 0.3 мм рт. ст.

В области отрицательного свечения изменение интенсивности для основного газа и распыленных атомов существенно различалось. Это проявлялось в “занулении” излучения распыленных атомов по мере приближения к подложке (рис. 2). Такая закономерность наблюдалась при различных положениях подложки, включая и тот случай, когда подложка располагалась вблизи d_k . В то же время существенного изменения поведения свечения атомарных и ионных линий кислорода при различных положениях подложки не замечено. При замене кислорода на аргон отмеченное выше различие не наблюдалось. К аналогичному эффекту приводило и уменьшение давления кислорода (менее 0.3 мм рт. ст.). Причем для каждой компоненты существовала своя область критических давлений кислорода, когда эффект “зануления” исчезал.

Процесс ВЧ распыления является многопараметрической системой, где внешние и внутренние параметры являются функционально зависимыми. Нами предпринята попытка выделить влияние лишь давления кислорода на перенос распыленных частиц с мишени на подложку, что потребовало их фиксированного поступления в разряд. Это достигалось поддержанием постоянной интенсивности излучения металлических компонент мишени в первом максимуме, поскольку она отражает концентрацию и степень возбуждения атомов лишь за счет распыления. Естественно, что необходимая при этом подводимая мощность подбиралась для каждого давления кислорода. Фиксация интенсивности одной из компонент оксида при изменении давления автоматически переносилась на остальные, что можно объяснить стехиометрией поступающих в разряд атомов. Влияние давления кислорода и расстояния до поверхности мишени на характер распределения интенсивности излучения показано на рис. 3. Видно, что начиная с некоторого критического расстояния (различного для каждой компоненты) происходит вырождение интенсивности относитель-

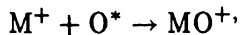
но P_{O_2} . Изменение интенсивности излучения распыленных атомов Pb во втором максимуме (при отсутствии подложки) от тока разряда показано на рис. 4 (кривая 1). Размещение подложки изменяло эту зависимость, что проявлялось в появлении излома (рис. 4, кривая 2) при некотором критическом значении тока i_k ВЧ разряда. С ростом давления кислорода величина i_k увеличивалась. Повышение тока в выбранном интервале приводило к разогреву подложки практически по линейному закону.

Дополнительный прогрев подложки за счет нагревателя приводил к изменению интенсивности излучения в разряде лишь для атомов Pb. Экспоненциальный рост интенсивности Pb с изменением температуры наблюдался при $T > 500^\circ \text{C}$. Увеличение давления кислорода с 0.3 до 0.9 мм рт. ст. изменяло эту пороговую температуру до 620°C . Изменение характера интенсивности излучения Pb вдоль разрядного промежутка при температуре выше пороговой показано на рис. 2 (кривая 3).

Обсуждение

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что плазменные процессы могут оказывать доминирующее влияние на рост тонких пленок. ВЧ разряд с повышенным давлением кислорода уже нельзя рассматривать как пассивную среду при транспортировке через него распыленных частиц. Синтез и кристаллизация сложного оксида в этом случае не определяется лишь процессами на подложке. Поэтому при обсуждении экспериментальных результатов нами сделана попытка создания качественной модели влияния отдельных зон разряда на трансформацию распыленных частиц по мере их движения от мишени к подложке. Естественно, что интенсивность эмиссионных спектральных линий компонент мишени отражает действие многих элементарных процессов, сопутствующих транспорту частиц.

В процессе бомбардировки положительными ионами кислорода, ускоренными стационарным электрическим полем, в приэлектродной области происходит разрушение кислородного остова сложного оксида. Распыление металлических компонент является следствием нарушения химсвязи в поверхностном слое. Поэтому нами не наблюдалось изменения во времени интенсивности излучения Pb, Zr, Ti в начале распыления "свежей" поверхности мишени, которое должно быть при физическом [13] катодном распылении. Компоненты мишени в ионизированном и атомарном возбужденном состояниях (о чем свидетельствует первый максимум на рис. 1) поступают в разряд. В области разряда, прилегающей непосредственно к мишени, за счет высокого давления кислорода идет ассоциативная ионизация



где **M** и **O** — атомы металла и кислорода соответственно.

Электрическое стационарное поле в прикатодной области возвращает образовавшиеся заряженные молекулярные ионы к мишени, создавая вблизи нее зону повышенной концентрации распыленных атомов. Важной характеристикой, отражающей совокупность действия элементарных процессов в плазме, являются концентрация и средняя энергия электронов. Они в основном определяют кинетику образования ионизированных

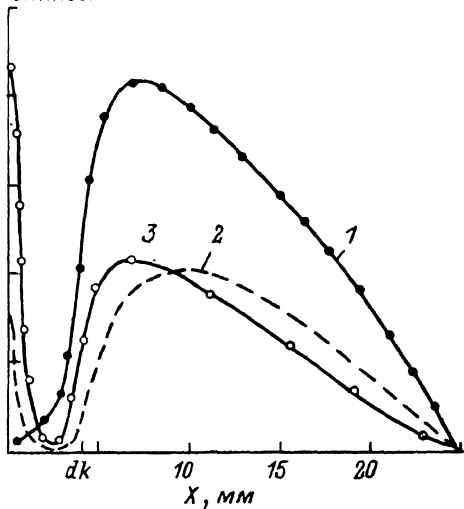


Рис. 5. Характерная зависимость концентрации электронов (1), скорости рекомбинации молекулярных комплексов (2) и скорости ионизации кислорода (3) по длине разрядного промежутка.

и возбужденных атомов и молекул. Трудности учета многих элементарных процессов на динамику "роя" электронов в сильно неоднородном поле в разрядном промежутке успешно решались методом Монте-Карло [12]. Именно такой метод был применен нами для моделирования процессов возбуждения распыленных атомов.

Математическое моделирование механизма рассеяния вылетающих с мишени электронов показало, что именно в этой области формируется повышенная концентрация электронов (рис. 5, кривая 1) за счет упругих соударений с атомами кислорода. Низкие энергии электронов (еще не ускоренных полем) в этой области разряда приводят к эффективной диссоциативной рекомбинации (рис. 5, кривая 2)



Для оценки скорости диссоциативной рекомбинации рассматривалось столкновение "роя" электронов в предположении стационарного поля с неоднородной зависимостью напряженности поля $E(x)$ от расстояния до мишени в виде

$$E(x) = \begin{cases} \frac{2U}{pd_k} \left(1 - \frac{x}{pd_k}\right) + E_0, & x < d_k \\ E_0, & x \geq d_k, \end{cases}$$

где $U = U_{вч}$ — напряжение на разрядном промежутке, p — давление кислорода, $E_0 \approx 5-10$ В/см·Тор.

Зависимость сечения диссоциативной рекомбинации σ_R от средней энергии электронов ϵ и концентрации молекулярных ионов N_{MO} принимали в виде [14]

$$\sigma_R = k \cdot N_{\text{MO}} / \sqrt{\epsilon}.$$

Вынос вещества из зоны градиента электрического поля возможен лишь для частиц в нейтральном состоянии, поступление которых в разряд может обеспечиваться реакцией



В области d_k возрастает роль прямого электронного удара за счет значительного роста энергии электронов (кривая 3 на рис. 5). Влияние реакции (2) ввиду малой концентрации низкоэнергетичных электронов в этой зоне невелико, заселение высокоэнергетичных уровней происходит ближе к поверхности мишени, как и имеет место на рис. 1. Кроме того, высокая энергия электронов приводит к ионизации молекулярных комплексов. В связи с малыми величинами поля в этой области возврат их к мишени незначителен и за счет диффузии происходит перенос их в зону отрицательного свечения.

В зоне отрицательного свечения разряда концентрация и энергетика электронов определяется динамикой отражения их от подложки. Моделировались три возможных механизма взаимодействия быстрых электронов с поверхностью подложки, а именно 90, 50 и 10%-ное отражение. Распределение электронов по углам отражения полагалось изотропным. С увеличением поглощения подложкой быстрых электронов вблизи подложки существенно уменьшается концентрация низкоэнергетичных электронов. Это в свою очередь проявляется в уменьшении вклада реакции (2) в общую интенсивность атомарных линий и в "занулении" интенсивности излучения (рис. 2). С другой стороны, изменение средней энергии электронов в области отрицательного свечения за счет внесения подложки не влияет на заселенность более высокоэнергетичных уровней кислорода. Так как заселение возбужденных уровней кислорода происходит прямым электронным ударом пучковых электронов, то интенсивность излучения линий кислорода не изменяется от положения подложки.

Вырождение интенсивности линий металлов от давления кислорода (рис. 3) при постоянной энергетике и концентрации распыленных атомов показывает, что полностью плазмохимические реакции завершаются лишь в отрицательном свечении. Расстояние, начиная с которого дальнейшее движение распыленных частиц происходит в молекулярном состоянии, для каждой компоненты различно. Осаждение пленок из молекулярных соединений более предпочтительно, так как синтез и кристаллизация сложного оксида происходит непосредственно в процессе конденсации при относительно низких температурах подложки (450–550° С).

Появление излома на зависимостях интенсивности излучения Pb, Zr, Ti (рис. 4) от тока разряда и увеличение интенсивности при наличии подложки, по нашему мнению, связаны с процессами рераспыления компонент окислов с подложки, которые, однако, не приводят к нарушению стехиометрии в конденсате, так как не наблюдалось аномального поведения этих зависимостей в отдельных компонентах. Увеличение температуры подложки свыше 550° С добавляет к рераспылению и реиспарению, но лишь свинцовой компоненты, что проявляется в увеличении интенсивности и изменении ее функциональной зависимости от расстояния мишень-подложка (рис. 2, кривая 3), и захватывает область, прилегающую к d_k . Это приводит к изменению критического расстояния, начиная с которого завершаются плазмохимические процессы по этой компоненте и, как следствие, изменяются условия синтеза.

Выводы

Приведенные результаты исследований механизмов распыления и транспорта компонент сложного оксида на примере твердого раствора $Pb(ZrTi)O_3$ показали эффективность оптического метода диагностики для оценки внутренних параметров процесса получения тонких пленок. Он

позволяет определить интервалы варьирования внешних параметров системы, отвечающих оптимальным условиям синтеза и кристаллизации оксидов более сложных составов. Показано, что распыление сложного оксида происходит на атомарном уровне без образования на поверхности мишени измененного по составу слоя, рост конденсата происходит из окислов металлов, образованных за счет плазмохимических реакций в прикатодной области ВЧ разряда. Нарушение стехиометрии $Pb(ZrTi)O_3$ происходит не столько за счет реиспарения свинцовой компоненты с подложки, а в основном за счет изменения характера плазмохимических процессов во всем промежутке мишень-подложка.

Список литературы

- [1] *Scott J.F., Carlos, Par de Aanjo* // Science. 1989. Vol. 246. P. 1400.
- [2] *Kawaguchi T., Adochi H., Setcune K. et al.* // Appl. Opt. 1984. Vol. 23(13). P. 2187.
- [3] *Evans J.E., Womack R.* // JEEE J. Sol. St. Circuits. 1989. Vol. 23. P. 1171.
- [4] *Adachi H., Kawaguchi T., Kitabatake P.* // Jap. J. Appl. Phys. 1983. Vol. 22. P. 11.
- [5] *Мухомтов В.М., Краснолуцкий Д.П., Головки Ю.И. и др.* // Изв. АН СССР. Не-
органич. матер. 1983. Т. 93. № 6. С. 939.
- [6] *Мухомтов В.М., Марголин А.М., Дудкевич В.П. и др.* // ЖТФ. 1985. Т. 45. Вып. 2.
С. 396.
- [7] *Surowiak Z., Nikitin Y.S., Biryukov S.V. et al.* // Thin Sol. Films. 1983. Vol. 208. P. 76-86.
- [8] *Volz H., Koger K., Schmitt H.* // Ferroelectrics. 1983. Vol. 51. N 1/2. P. 87-92.
- [9] *Volz H., Koger K., Schmitt H.* // Ferroelectrics. 1984. Vol. 56. N 1/2. P. 161-164.
- [10] *Shintani Y., Sato K., Fukuda H., Tada O.* // Jap. J. Appl. Phys. 1978. Vol. 17. N 3.
P. 573-574.
- [11] *Schubert J., Prieto P., Poppe J.* // 7th Intern. conf. "Ion Plasma Assisted Techniques".
Geneva. 1989. P. 9-16.
- [12] *Boeuf J.A., Marode E.* // J. Phys. D. 1982. Vol. 15. P. 2169.
- [13] *Gillam E.* // J. Phys. Chem. Sol. 1959. Vol. 11. N 1-2. P. 55-67.
- [14] *Wang B.S. and Miley G.H.* // Nucl. Sci. Eng. 1983. Vol. 52. P. 130.

Институт общей физики
Москва

Поступило в Редакцию
6 июля 1992 г.
В окончательной редакции
1 апреля 1993 г.