

04,06,11,12

## Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда

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

Институт общей физики РАН,  
117333 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 29 апреля 1998 г. В окончательной редакции 1 октября 1998 г.)

Приведены новые экспериментальные данные об особенностях синтеза и кристаллизации пленок твердых растворов цирконата титаната свинца, осаждаемых с помощью высокочастотного диодного распыления керамических мишеней. Такая система осаждения обладает пороговыми состояниями, переход через которые ведет к качественному изменению протекающих в ней процессов и возникновению эффектов самоорганизации. Основная особенность этого изменения определяется появлением в плазме высокочастотного разряда новой структурированной системы, состоящей из распыленных и образованных в плазме частиц.

### Введение

Тонкие пленки твердых растворов системы цирконата титаната свинца (ЦТС) уже много лет привлекают исследователей. Этот интерес связан как с возможностями создания на их основе принципиально новых устройств микроэлектроники [1,2], так и с изучением механизмов синтеза и кристаллизации сложных веществ в тонкопленочном состоянии. Данное соединение, относительно простое по составу и структуре (типа перовскита), содержит две легколетучие компоненты: свинец и кислород. Структура пленок ЦТС весьма чувствительна к условиям осаждения и независимо от способа получения пленки практически всегда многофазны [3,4], что приводит к ухудшению электрофизических свойств пленок по сравнению с объемными образцами.

Система получения пленок в плазме газового разряда пространственно ограничена поверхностями мишени и подложки, а боковые границы задаются условиями контракции разряда, связанными с объемной гибелью электронов в электроотрицательном газе. Через эту систему непрерывно переносится вещество в виде распыленных частиц (атомов, ионов, молекулярных комплексов, кластеров и т.д.) и энергия пучковых и медленных электронов. В силу высокой химической активности распыленных частиц и большой их плотности происходит пространственное структурирование системы осаждения, которое проявляется в появлении характерных зон, что присуще самоорганизованным системам [5].

### Выбор параметров, описывающих функционирование систем осаждения пленок

Для осаждения пленок в данной работе использовалось высокочастотное распыление в чистом кислороде поликристаллических стехиометрических мишеней цирконата титаната свинца  $PbTi_{0.44}Zr_{0.56}O_3$ . Конструктивно

распылительный узел и экспериментальная установка описаны нами ранее в [6].

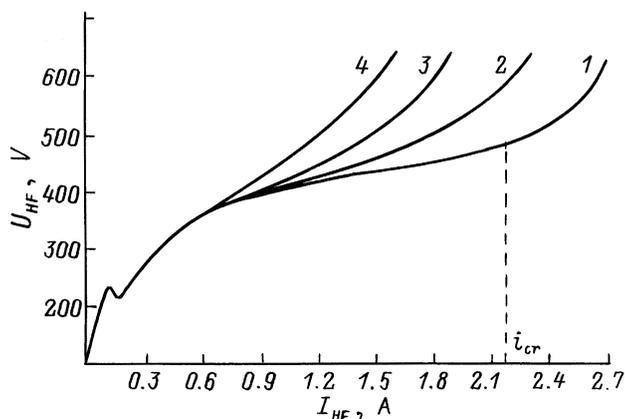
Для описания функционирования системы осаждения пленок нами выбраны три типа параметров: внешние параметры, описывающие высокочастотный разряд; внутренние параметры, определяющие механизм транспорта и тип частиц; целевые параметры, характеризующие конечный результат работы всей системы осаждения пленок и тем самым определяющие границы изменчивости внутренних и внешних параметров.

В качестве внешних параметров использовались ток разряда, падающая и отраженная мощности, напряжение на мишени, температура подложки, давление рабочего газа. Внутренними параметрами являлись концентрация электронов в разряде и пространственное распределение интенсивности эмиссионных линий распыленных атомов и ионов, которые определялись по методикам [6,7].

В качестве целевых параметров были выбраны характеристики структурного совершенства полученных пленок: тип структуры, фазовый состав, параметры элементарной ячейки, ориентационные соотношения между кристаллографическими направлениями пленки и подложки, углы вертикальной (по нормали к плоскости подложки) и азимутальной (в плоскости подложки) разориентировки кристаллитов пленки, размер областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций. Эти характеристики определялись при рентгенодифракционном исследовании пленок на дифрактометре ДРОН-4 ( $CuK_{\alpha}$   $\beta$ -фильтр).

### Изменчивость внешних и внутренних параметров при фазовом переходе целевых

Прежде чем рассматривать поведение внешних параметров, необходимо отметить следующее: при измерении внешних параметров в системах высокочастотного



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики ВЧ разряда. Расстояние мишень–подложка 8 мм. Давление кислорода, Торр: 1 — 1.8, 2 — 0.7, 3 — 0.5, 4 — 0.3.

распыления в той или иной мере возникает неоднозначность. Это связано с наличием тока смещения в паразитных емкостях и индуктивностях как в системе распылительного узла, так и в цепях измерения внешних параметров. Кроме этого, в приэлектродной области разряда имеется емкость, обусловленная пространственным зарядом с нелинейной зависимостью от давления газа, подводимой мощности, концентрации и элементного состава распыляемых компонент и др. Учесть либо скомпенсировать эти емкости и индуктивности в реальной распылительной установке не представляется возможным. Поэтому величины измеряемых токов и напряжений, задающих работу распылительной системы, носят лишь качественный характер.

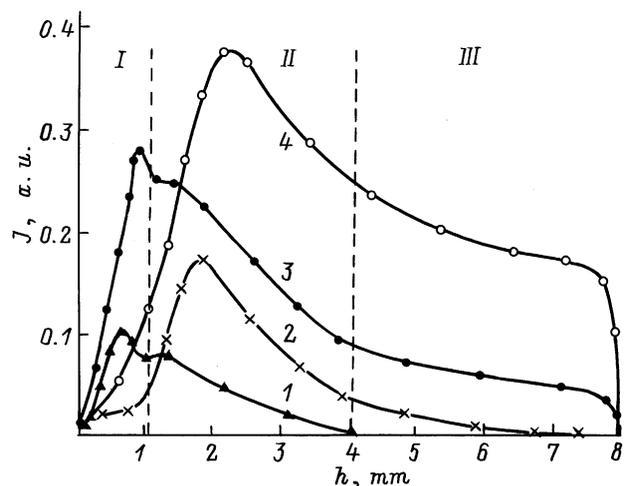
При функционировании системы осаждения в зависимости от ее состояния могут получаться пленки ЦТС, различающиеся типом структуры: аморфные, пленки со структурой пироклора, поликристаллические и гетероэпитаксиальные пленки со структурой перовскита. Переход от одного типа структуры к другому в пространстве целевых параметров соответствует фазовому переходу.

На рис. 1 приведены характерные вольт-амперные характеристики системы распыления при различных давлениях рабочего газа. Для давления 1.8 Торр на этом рисунке отмечено пороговое значение тока, начиная с которого, происходит рост пленки ЦТС в структуре перовскита. Из приведенной зависимости видно, что пороговое значение тока находится на монотонном участке вольт-амперной характеристики. Ранее [8] было установлено, что для каждого сложного оксида существует свое критическое давление кислорода  $P_O$ , начиная с которого возможно осаждение пленок стехиометрического состава с заданной структурой, подобной структуре материала мишени. Например, для  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  при осаждении в структуре перовскита это давление больше 0.3 Торр, а для  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  при осаждении в ромбическом фазе (в целевых параметрах происходит переход тетрагональная

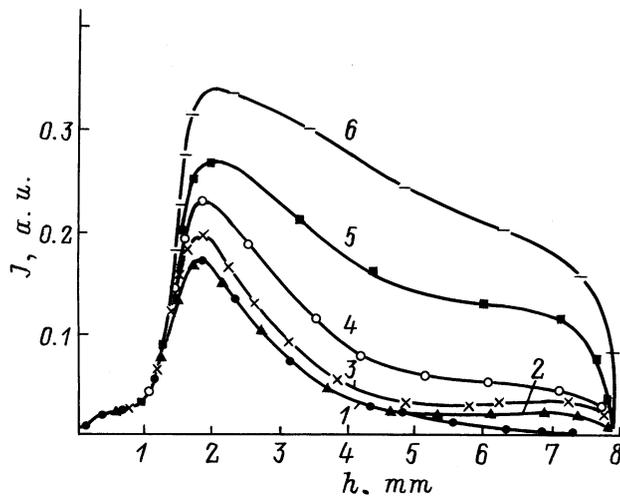
фаза–ромбическая фаза) необходимо  $P_O > 0.7$  Торр. Для пленок ЦТС пороговое значение давления кислорода больше 1.7 Торр. Отметим, что пороговое давление является необходимым, но недостаточным условием для обеспечения синтеза и кристаллизации исходной фазы в процессе роста пленки.

На наш взгляд, внешние параметры не отражают особенности функционирования системы осаждения. Именно по этой причине при анализе работы таких систем возникает необходимость перехода к внутренним параметрам. Одним из этих параметров может быть концентрация электронов ( $n_e$ ) в разряде. Осаждение сложных оксидов  $\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  и  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  [9,10] показало, что существует пороговое значение  $n_e > 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , превышение которого при росте пленок приводит к преобладанию окислительного процесса над восстановительным. Это подтвердилось и при осаждении пленок системы ЦТС. При измерении распределения  $n_e$  поперек разряда нами обнаружено, что при давлениях кислорода больше 0.3 Торр наблюдается контракция разряда. Проявляется это в резком уменьшении  $n_e$  на расстоянии, равном радиусу мишени, во всей области отрицательного свечения разряда.

В качестве второго внутреннего параметра было выбрано пространственное распределение интенсивности эмиссионных линий распыленных атомов и ионов. На рис. 2 показано характерное распределение интенсивности эмиссионных линий при давлении кислорода 1.7 Торр. Видно, что пространство катод–подложка можно разбить на три характерных зоны. Интенсивность линий в первой зоне задается полностью процессами распыления поверхности мишени [8]. По наличию в этой зоне эмиссионных линий распыляемого вещества можно судить о типе поступающих в газовую среду частиц. В частности, кислородная компонента оксида распыляется в



**Рис. 2.** Пространственное распределение интенсивности излучения эмиссионных линий: 1 —  $\text{Zr}^*$  ( $\lambda = 3791 \text{ \AA}$ ), 2 —  $\text{Pb}^*$  ( $\lambda = 3639 \text{ \AA}$ ), 3 —  $\text{O}^*$  ( $\lambda = 3947 \text{ \AA}$ ), 4 —  $\text{O}^+$  ( $\lambda = 4414 \text{ \AA}$ );  $I_{\text{HF}} = 2.3 \text{ A}$ ,  $T_n = 550^\circ \text{C}$ ; I–III — зоны разряда.



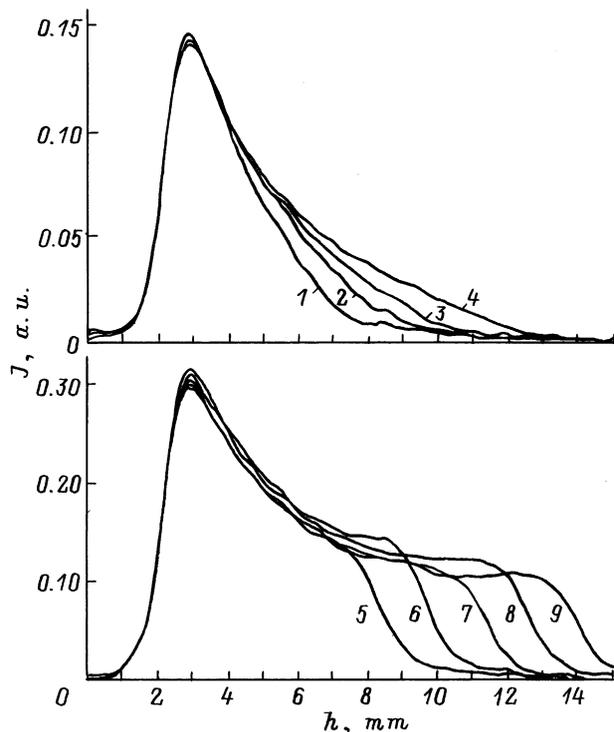
**Рис. 3.** Изменение пространственного распределения интенсивности эмиссионных линий свинца в зависимости от температуры подложки.  $T_n$ , °C: 1 — 560, 2 — 570, 3 — 575, 4 — 585, 5 — 590, 6 — 595;  $P_{O_2} = 1.8$  Torr,  $I_{HF} = 2.4$  A.

виде нейтрального возбужденного атома с потенциалом возбуждения  $\leq 12.7$  eV. Цирконий поступает в газовую среду в виде иона и возбужденного атома, а свинец только в атомарном невозбужденном состоянии. Линий титана в разряде не обнаружено. Однако при распылении титановой мишени в чистом аргоне линии титана четко регистрировались. Добавление к аргону нескольких процентов кислорода приводило к исчезновению последних. Вторая зона разряда частично отражает влияние плазменного механизма возбуждения атомов и ионов. В этой зоне доминирующим процессом возбуждения атомов и ионов является неупругий удар пучковыми электронами, поступающими из катодной области. Третья зона разряда отражает особенности транспорта распыленных частиц через плазму высокочастотного разряда.

Было проведено исследование пространственного распределения интенсивности эмиссионных линий при изменении условий осаждения пленок вблизи фазового перехода целевых параметров. В качестве примера на рис. 3 показано поведение только эмиссионной линии свинца  $\lambda = 3639$  Å при различных температурах подложки ( $T_n$ ) от 400 до 595°C. Остальные компоненты сложного оксида зависимости от температуры не имели. При температурах подложки от 400 до 500°C пространственное распределение излучения атомов свинца не изменялось и соответствовало кривой 1. Рост гетероэпитаксиальных пленок ЦТС со структурой перовскита наблюдался в области значений интенсивности, ограниченной кривыми 4 и 6. Пленки были монофазными и имели следующую ориентацию относительно направлений подложки: ось  $c$  (или  $a$ ) тетрагональной элементарной ячейки пленки располагалась перпендикулярно поверхности подложки, т.е. параллельно [001] MgO, а две другие оси тетрагональной ячейки располагались параллельно

направлениям [100] или [010] MgO. Угол вертикальной разориентировки был не больше  $0.5^\circ$ , а угол азимутальной разориентировки — меньше  $3^\circ$ . Размер областей когерентного рассеяния больше  $1000$  Å, а величина микродеформаций меньше  $10^{-4}$ . Фазовому пространству, ограниченному кривыми 2 и 4 (рис. 3), соответствовали поликристаллические пленки со структурой перовскита с примесью пирохлоровой фазы. Структурное совершенство гетероэпитаксиальных пленок пирохлоровой фазы при осаждении с условиями, ограниченными кривыми 1 и 2, достаточно высокое (величина микродеформаций меньше  $5 \cdot 10^{-3}$ ).

На рис. 4 приведено пространственное изменение интенсивности линии свинца для различных расстояний мишень-подложка (кривая 1-4 для условий роста пирохлоровой фазы, кривые 5-9 — для перовскитовой). Из приведенных зависимостей видно, что в условиях перовскитового роста при расстояниях от мишени до подложки с 8 до 15 mm интенсивность линии свинца в третьей зоне разряда остается постоянной. Гетероэпитаксиальные пленки, полученные в этом интервале расстояний, практически не отличались с точки зрения совершенства структуры. При температурах ниже критической происходит "зануление" линии в месте расположения подложки независимо от ее положения. Осаждаемые при этих температурах пленки имели структуру пирохлора.



**Рис. 4.** Зависимости пространственного распределения излучения эмиссионных линий свинца от расстояния мишень-подложка.  $P_{O_2} = 1.8$  Torr,  $I_{HF} = 2.4$  A.

## Особенности новой пространственной структуры, образующейся в высокочастотном разряде

Остановимся на некоторых экспериментальных факторах, полученных в ходе выполнения настоящей работы. Во-первых, в разряде отсутствуют эмиссионные линии титана во всем интервале от мишени до подложки. Особенностью отрицательного свечения газового разряда является наличие в нем пучковых электронов с энергиями, близкими к катодному падению потенциала [11]. Поэтому возбуждение атомов и ионов под действием электронного удара является здесь доминирующим. Если бы в газе присутствовали атомы титана или простые молекулярные соединения на его основе, то мы непременно должны были бы наблюдать их свечение. Поскольку стехиометрия по металлическим компонентам в конденсате сохраняется, то можно предположить, что эта компонента находится в связанном состоянии на уровне, превышающем молекулярное соединение, т.е. как минимум в кластерном. Энергии пучковых электронов для таких частиц уже недостаточно, чтобы вызвать их диссоциацию.

Второй особенностью является "зануление" эмиссионных линий распыляемых атомов в месте нахождения подложки независимо от ее расположения относительно мишени (рис. 4). Причем этот эффект наблюдается лишь при давлениях активного газа, превышающих пороговое значение. Для атомов и ионов основного газа (кислорода) этот эффект отсутствует, что соответствует поведению газоразрядной плазмы в области отрицательного свечения.

Третьей особенностью является влияние температуры подложки, начиная с некоторого порогового значения, на пространственное распределение интенсивности эмиссионных линий распыленных атомов.

И наконец, четвертой особенностью является вырождение интенсивности линий атомов свинца и линии атомарного кислорода относительно пространственной координаты. Диссипация энергии электронов в отрицательном свечении происходит (как это видно из поведения ионных линий кислорода) по экспоненциальной зависимости. Следовательно, аналогично должны вести себя и интенсивности других спектральных линий. Но из рис. 4 видно, что интенсивность излучения легколетучей компоненты, начиная с некоторого расстояния от поверхности мишени, не изменяется. Кроме того, максимумы свечения эмиссионных линий с меньшим потенциалом возбуждения располагаются ближе к катоду, что противоречит общеизвестным экспериментальным данным [12].

Вышеотмеченные экспериментальные факты не поддаются объяснению в рамках хорошо известных и изученных элементарных процессов газоразрядной плазмы в области отрицательного свечения. В связи с этим предположим, что в рамках одного процесса осаждения

пленок мы имеем фактически две системы. Первая — это непосредственно высокочастотный разряд в кислороде со всеми характерными свойствами, присущими отрицательному свечению (внутренним параметром, характеризующим его, является поведение ионных линий кислорода). Вторую систему составляют распыленные частицы, которые поступают в газовую фазу в атомарном, ионном и кластерном виде. Тогда пороговое состояние высокочастотного разряда характеризуется значением концентрации распыленных частиц, достаточным для образования из них самостоятельно функционирующей системы. При этом значения внутренних параметров должны быть больше критических. Экспериментальных данных о конкретном составе и размере кластеров, поступающих из мишени в газовую среду, в настоящее время нет. Однако можно предположить, что кластеры должны включать в себя кроме титана и кислорода также остальные металлические компоненты. Кластерная часть распыленных частиц является центром конденсации компонент сложного оксида в газовой фазе, вероятно, вплоть до образования макрочастиц в виде пыли [5]. Особенностью сложных оксидов является наличие в них легколетучих компонент. В нашем случае это кислород и свинец. Поэтому рост кластера определяется энергетикой двух процессов: рекомбинацией при конденсации на его поверхности атомов и охлаждением при испарении с его поверхности легколетучих компонент. В связи с тем что давление кислорода в системе высокое, около 90% распыленных компонент оксида в атомном состоянии не покидают области, прилегающей к поверхности мишени. Повышенная концентрация атомной компоненты в этой зоне приводит к быстрому росту кластера. За счет бомбардировки его электронами пучка он заряжается отрицательно и под действием катодного падения потенциала выталкивается из катодной зоны разряда. Дальнейшее движение кластера к подложке может носить характер броуновского. Однако одновременно с конденсацией происходит и испарение с поверхности кластера легколетучих компонент в возбужденном состоянии. Испаренные компоненты отражаются от атомов основного газа, в результате чего вблизи поверхности кластера образуется область их повышенной концентрации. Именно из этой области происходит высвечивание эмиссионных линий легколетучих компонент. Тогда пространственное распределение интенсивности атомарных и ионных линий отражает динамику процессов испарения и конденсации компонент оксида на поверхности кластера при его движении от мишени к подложке, а производная интенсивности по пространственной координате — изменение размеров кластеров. Когда интенсивность линий свинца и атомарного кислорода не изменяется с увеличением расстояния от поверхности мишени, можно предположить, что конденсация и реиспарение вышли на стационарный процесс и размер кластеров остается неизменным. Рост пленки происходит из кластеров, окруженных облаком из легколетучих компонент. Суммарная концентрация компонент в облаке и кластере соответствует стехио-

метрии исходного распыляемого сложного оксида, что и обеспечивает сохранение стехиометрии в растущей пленке.

## Выводы

Таким образом, система высокочастотного распыления, обеспечивающая синтез и кристаллизацию сложного оксида непосредственно в процессе осаждения, обладает пороговыми состояниями, переход через которые ведет к качественному изменению протекающих в ней процессов. Основная особенность этого изменения определяется появлением в плазме высокочастотного разряда новой структурированной системы, состоящей из распыленных и образованных в плазме частиц. Непрерывная прокатка через эту структуру потоков вещества и энергии, переносимой пучковыми электронами, приводит к появлению эффектов самоорганизации. В пространстве целевых параметров возникновение новой системы проявляется в фазовом переходе неперовскит–перовскит.

## Список литературы

- [1] Swarts S.L., Wood V.F. // *Condenset. Matter. News.* 1992. Vol. 1. N 5. P. 4–12.
- [2] Lee I., Ramesh R., Keramidis V.G., Anciello O. // *Intergrated Ferroelectrics.* 1995. Vol. 8. P. 317–333.
- [3] Rcaney J.M., Brooks K., Klissurska R. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 77. P. 1209–1231.
- [4] Власенко Е.В., Журавлев И.Л., Лавренов А.А. и др. // *Электронная пром-сть.* 1983. Т. 8. № 125. С. 58–64.
- [5] Смирнова Б.М. // *УФН.* 1997. Т. 167. Вып. 11. С. 1169–1200.
- [6] Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. и др. // *ЖТФ.* 1992. Т. 62. Вып. 5. С. 495–499.
- [7] Козлов О.В. *Электрический зонд в плазме.* М.: Атомиздат, 1969. С. 93.
- [8] Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Головки Ю.И. и др. // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. Вып. 9. С. 99–103.
- [9] Surowiak Z., Nikitin Y.S., Birykov S.V. et al. // *Thin solid Films.* 1992. Vol. 208. P. 76–86.
- [10] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Бирюков С.В. и др. // *Металлофизика.* 1988. Т. 10. № 5. С. 97–99.
- [11] Мышенков В.И., Яценко Н.Я. // *Физика плазмы.* 1982. Т. 8. Вып. 3. С. 543–549.
- [12] Райзер Ю.П. *Основы современной физики газоразрядных процессов.* М.: Наука, 1980. С. 105.