

04:06

Свойства пылевых частиц, образующихся в плазме кислородного высокочастотного разряда при распылении керамической мишени титаната бария—стронция

© С.Х. Алихаджиев¹, Н.В. Лянгузов², П.С. Пляка³,
Г.Н. Толмачев³

¹ Чеченский государственный университет, Грозный

² Физический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону

³ Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

E-mail: pavstef@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2014 г.

Исследованы поведение и свойства пылевых частиц, образующихся в плазме кислородного емкостного ВЧ-разряда в процессе распыления керамической мишени Ва(0.8)Sr(0.2)TiO₃. Частицы накапливались в потенциальных ловушках вблизи мишени при удаленном положении подложки. Методом рассеяния лазерного излучения получены зависимости плотности пылевого скопления от рабочего давления, мощности, положения подложки и ее потенциала. Собраны пылевые частицы, определены их размеры и изучен состав.

При распылении керамических и металлических мишеней в камере напыления тонких пленок в кислородном емкостном ВЧ-разряде образуются пылевые частицы, накапливающиеся в потенциальной ловушке [1,2]. Электростатическая ловушка формируется вблизи границы слоя пространственного заряда, только когда подложечный блок удален от мишени на расстояние, превышающее диаметр мишени. Скопление пылевых частиц имеет форму тонкого (менее 1 мм) диска, параллельного поверхности мишени. В разрядной камере поверхность мишени расположена вертикально, и частицы удерживаются в плазме только электростатическими силами, а не противодействием сил, как в случае левитации частиц над горизонтальным электродом.

Существует гипотеза, что синтез тонких пленок сложных оксидов происходит в результате присоединения динамических кластеров, состоящих из материала распыляемой мишени [3]. Благодаря этому

механизму происходит послойный рост пленок высокого структурного совершенства. Поликристаллическая структура керамических мишеней способствует распылению сложных оксидов в виде крупных фрагментов, а не только на атомарном уровне.

При выполнении работы решались следующие задачи: исследование поведения облака пылевых частиц, образующегося в камере высокочастотного напыления тонких пленок сложных оксидов, при изменении параметров разряда; поиск возможностей сбора пылевых частиц и исследование свойств собранных частиц.

Эксперименты проводились в камере разрядного напыления при режимах, близких к оптимальным для синтеза тонких пленок $\text{Ba}(0.8)\text{Sr}(0.2)\text{TiO}_3$ (BST). Луч He–Ne-лазера ЛГН-118 диаметром 2 mm и мощностью 25 mW направлялся вертикально вниз в промежуток мишень–подложка параллельно поверхности мишени [2]. В перпендикулярном лазерному лучу направлении был помещен монохроматор МДР-23 с дополнительной входной щелью, позволяющей вырезать из узкого слоя разрядного промежутка. Плотность облака пылевых частиц, пропорциональная их концентрации и размерам, оценивалась по интенсивности рассеянного излучения лазера, а его положение в камере определялось по максимуму рассеяния при перемещении камеры относительно лазерного луча.

Пылевое облако формировалось у границы слоя пространственного заряда, ближе к мишени, чем максимум излучения для ионных линий кислорода. Понижение давления отдаляло облако пыли от мишени, плотность скопления была максимальна при оптимальном давлении, равном 0.57 ± 0.02 Torr. Существовало также оптимальное значение мощности, равное 280 W для мишени диаметром 48 mm. Имитирующий подложку диск уменьшал глубину потенциальной ловушки начиная с расстояния 90 mm до мишени. Пылевое облако полностью исчезало при 50 mm, в режиме напыления пленок расстояние мишень–подложка составляло 10–30 mm.

Подача на экранирующий диск, отстоящий от мишени на 70 mm, отрицательного потенциала более 20 V также снижала плотность облака. При потенциале диска относительно заземленного корпуса камеры минус 125 V плотность облака падала почти до нуля, амплитуда ВЧ-напряжения составляла 600 V. Положительный потенциал влияния на плотность облака не оказывал. Полученные результаты позволили оценить глубину потенциальной ловушки, в отсутствие

мешающих факторов она составляет около 5 V. Такое поле способно препятствовать действию силы тяжести пылевых частиц диаметром до 400 nm с зарядом всего 100 электронов. В реальных условиях заряд частиц такого размера значительно больше, он для диэлектрических материалов пропорционален площади поверхности и концентрации электронов в плазме. Энергия теплового движения пылевых частиц при исследованных параметрах разряда на несколько порядков ниже и не оказывает влияния на формирование скопления.

В режиме напыления тонких пленок подложка препятствует образованию ловушки, меняя распределение потенциала в плазме разряда. Пылевые частицы со скоростью порядка 2 mm/s движутся в плазме от мишени к подложке под действием поля и диффузии. Часть частиц, особенно самые крупные фрагменты, выпадают из рабочего промежутка под действием силы тяжести. Более мелкие достигают подложки, удерживаясь в плазме притяжением положительных ионов и энергией теплового движения. В области отрицательного свечения пылевые частицы поглощают энергию пучковых электронов и превращаются в динамические кластеры, активно обменивающиеся веществом и энергией с окружающей плазмой, вероятно их деление на более мелкие частицы. Малый размер и низкая концентрация кластеров в рабочем промежутке напылительной установки не позволяют обнаружить их на фоне ярко светящейся в области отрицательного свечения плазмы ни по рассеянию лазерного излучения, ни по собственному излучению.

Частичное выпадение пылевых частиц из разрядного промежутка было подтверждено экспериментально. При изменении геометрии разряда путем введения керамического цилиндра с горизонтальной поверхностью ниже зоны отрицательного свечения разряда образовывалось дополнительное пылевое облако размером до 20 mm. Фотографическое изображение внутреннего пространства камеры со свечением разряда и подсвеченными лазером пылевыми скоплениями приведено на рис. 1. Дополнительное облако частиц формировалось ниже разрядного промежутка вблизи заземленной стенки катодного блока над керамическим цилиндром и напоминало плосковыпуклую линзу, обращенную плоской стороной к блоку. Диэлектрическая поверхность керамического диска в результате амбиполярной диффузии заряжалась отрицательно. Ее поле поддерживало в плазме заряженные пылевые частицы, фактически образовывалась еще одна потенциальная ловушка.

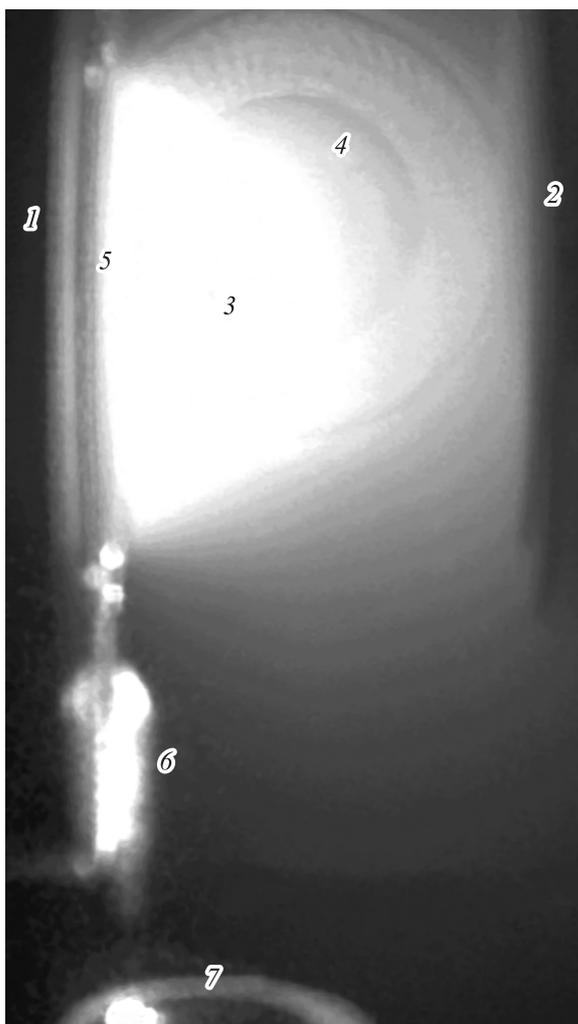


Рис. 1. Фотография пространства внутри разрядной камеры: 1 — мишень, 2 — имитатор подложки, 3 — отрицательное свечение, 4 — окно камеры, 5 — дисковое скопление, 6 — дополнительное скопление, 7 — керамический цилиндр.

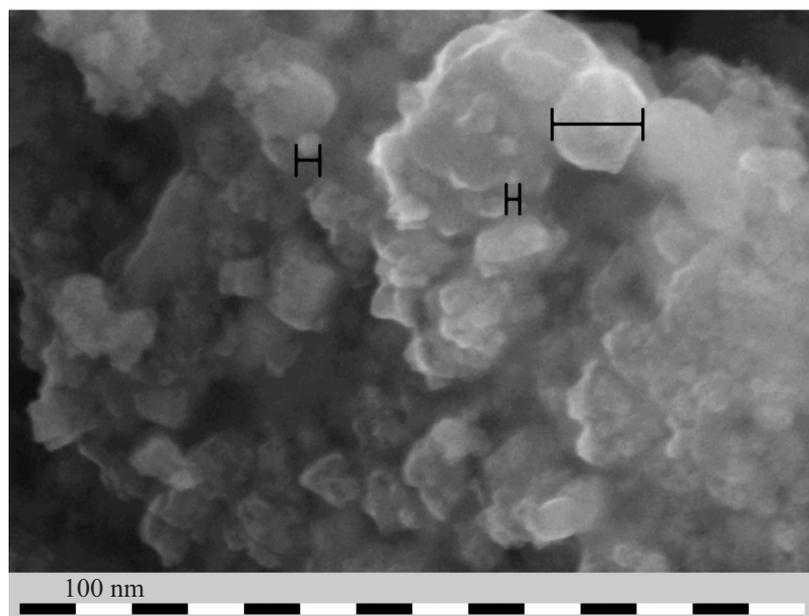


Рис. 2. SEM-изображение пылевых частиц. Выделены наночастицы диаметром 21, 40 и 161 nm.

Часть частиц, удерживаемых в плазме полем керамической поверхности, осела на заземленной поверхности в виде рыхлого белого налета. Впервые удалось собрать пылевые частицы, образовавшиеся при распылении в ВЧ-разряде керамической мишени сложного оксида — BST. Были выполнены исследования формы и размеров частиц при помощи цветного сканирующего лазерного микроскопа Keyence VK-9700 и электронного микроскопа FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Диапазон размеров оказался очень широк: от 14 до 800 nm. На рис. 2 показано одно из SEM-изображений пылевых частиц.

Для определения состава собранных пылевых частиц был применен метод комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с помощью спектрографа Renishaw при возбуждении излучением Ar^+ -лазера (514.5 nm), спектральное разрешение прибора составляло 1.5 cm^{-1} . Для фокусировки возбуждающего

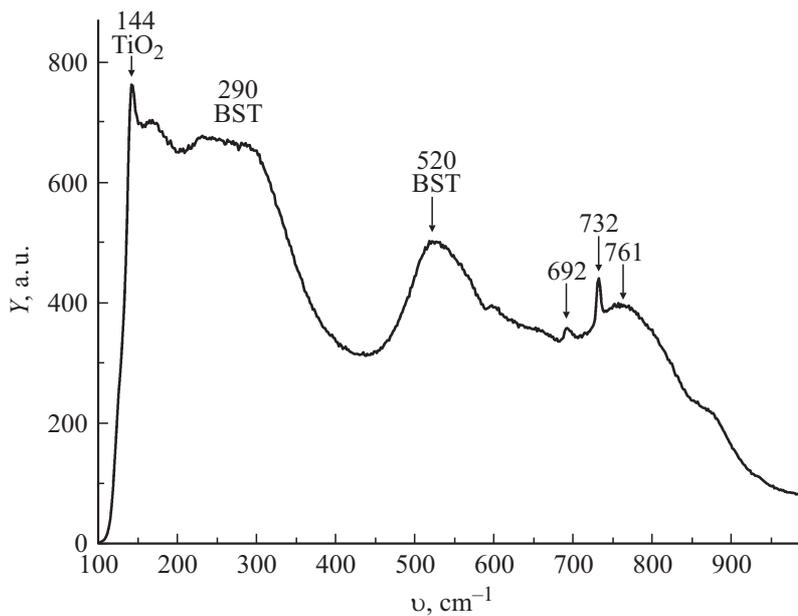


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния пылевых частиц.

излучения использовался объектив увеличением 50 крат с фокусным пятном площадью около $2 \mu\text{m}^2$. Спектры регистрировались в различных точках образца, наиболее характерный показан на рис. 3.

Широкие линии с максимумами 290 и 520 cm^{-1} , хорошо известны [4] и соответствуют BST, но кроме сложного оксида в исследованном материале присутствуют и простые оксиды входящих в состав керамической мишени металлов с узкими линиями. Отчетливо видна характерная мода TiO_2 со структурой анатаза 144 cm^{-1} , слабая линия 692 cm^{-1} , вероятно, соответствует BaO [5]. Что касается линии 732 cm^{-1} , то наиболее близким составом, соответствующим ей, является $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [6], который, возможно, синтезируется с участием азота, присутствующего в малых количествах в разрядной камере [7].

Образующаяся в плазме разряда пылевая компонента является важным промежуточным звеном между распыляемой мишенью и синтезируемой пленкой. Обнаруженные нами в значительном количестве ча-

стицы BST нанометрового размера подтверждают кластерный механизм послойного роста пленок [3]. Участвуют ли простые оксиды в комплексном механизме формирования пленки или лишь мешают синтезу, еще предстоит установить. Соотношение концентраций сложных и простых оксидов, его зависимость от параметров разряда и свойств распыляемой мишени также являются предметом дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] *Зинченко С. П., Толмачев Г. Н.* // Прикладная физика. 2012. № 5. С. 53–56.
- [2] *Казарян М.А.* и др. // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 2. С. 58–61.
- [3] *Мухортов В.М., Юзюк Ю.И.* Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
- [4] *Юзюк Ю.И.* и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 9. С. 1676–1682. (*Yuzyuk Yu.I.* et al. // Physics of the Solid State. 2007. V. 49. N 9. P. 1759–1765.)
- [5] *Weckhuysen B. M.* et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3773–3778.
- [6] *Mestl G.* et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 9321–9328.
- [7] *Пляка П.С.* и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 4. С. 88–94. (*Plyaka P.S.* et al. // Technical Physics Letters. 2010. V. 36. N 4. P. 192–194.)