

04.1;13.1

Ионно-плазменное осаждение многокомпонентных пленок с заданным законом распределения состава по толщине

© А.Б. Козырев, В.А. Вольпяс, А.В. Тумаркин, А.Г. Алтынников, А.Е. Комлев,
Р.А. Платонов, П.М. Трофимов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mlpeltech@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 ноября 2022 г.
В окончательной редакции 12 декабря 2022 г.
Принято к публикации 14 декабря 2022 г.

Предложен метод ионно-плазменного осаждения тонких многокомпонентных пленок с возможностью управления составом по толщине (graded film) при изменении давления рабочего газа по заданному закону. На примере структуры типа перовскита $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ получены расчетные (моделирование методом Монте-Карло) и экспериментальные зависимости компонентного состава пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ и скорости их осаждения от давления рабочего газа. В качестве примера рассмотрена возможность напыления пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ с линейным распределением состава по толщине.

Ключевые слова: ионно-плазменное осаждение, тонкие многокомпонентные пленки, управление составом.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54523.19429

Свойства многокомпонентных сегнетоэлектрических материалов (пленки, керамики) сильно зависят от элементного соотношения двухвалентных атомов Ba и Sr, занимающих кубооктаэдрические позиции в перовскитной решетке. Изменяя соотношение между компонентами, можно менять структуру и электрические характеристики материалов, что может быть востребовано для различных прикладных задач [1–9]. В настоящее время при создании методом ионно-плазменного осаждения структуры с изменяющимся по толщине пленки составом (graded film) необходима смена мишеней, что приводит к формированию „ступеней“ состава пленки и нежелательным дефектам межфазных границ. В данной работе предлагается метод ионно-плазменного осаждения, позволяющий получать на подложке многокомпонентные пленки с контролируемым непрерывным изменением состава по их толщине с использованием одной мишени. Метод основан на изменении направленности потоков распыленных атомов мишени в результате их термализации и перехода в диффузионный режим движения, которые обусловлены изменением величины давления рабочего газа в процессе роста пленки [10,11].

Было экспериментально исследовано изменение компонентного состава сегнетоэлектрических пленок перовскитов $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, полученных при различных давлениях рабочего газа в распылительной системе с мишенью $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ (оборудование Leybold Z400). Осаждение проводили на подложки Al_2O_3 (*r*-срез) при температуре $T_s = 780^\circ C$ и расстоянии мишень–подложка $d_{t-s} = 2.5$ см. Давление рабочего газа (O_2) в камере осаждения изменяли в ряде точек интервала $P = 2–60$ Па. После осаждения пленки охлаждали до комнатной температуры в атмосфере чистого кислорода со скоростью $2–3^\circ C/min$. Толщина пленки находилась в пределах

100–300 нм. Состав осажденных пленок $x(P)$ при изменении давления рабочего газа $P = 2–60$ Па изменяется в диапазоне $x = 0.15–0.32$ (рис. 1), что подтверждается экспериментальными данными, полученными методом рассеяния ионов средних энергий (MEIS) (см. вставку на рис. 1).

Данные по компонентному составу $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ были получены моделированием спектров MEIS обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 227 keV путем изменения параметров итерационной процедуры [12].

Для технологических параметров, соответствующих экспериментальной распылительной системе, было проведено статистическое моделирование процессов ионно-плазменного распыления мишени и переноса распыленных частиц в пространстве мишень–подложка методом Монте-Карло [10,13]. Результаты моделирования

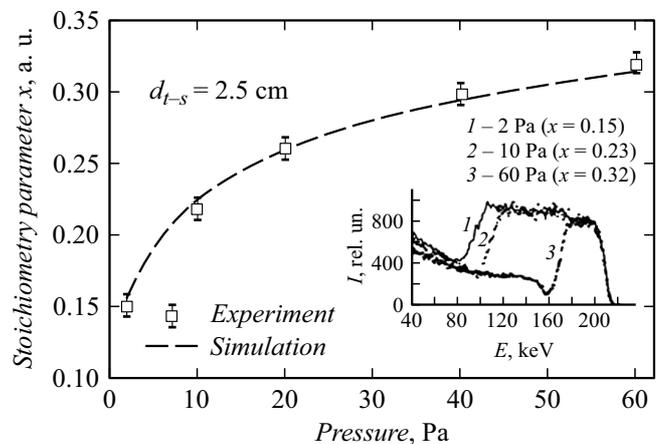


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости изменения параметра состава твердого раствора x от давления рабочего газа для пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

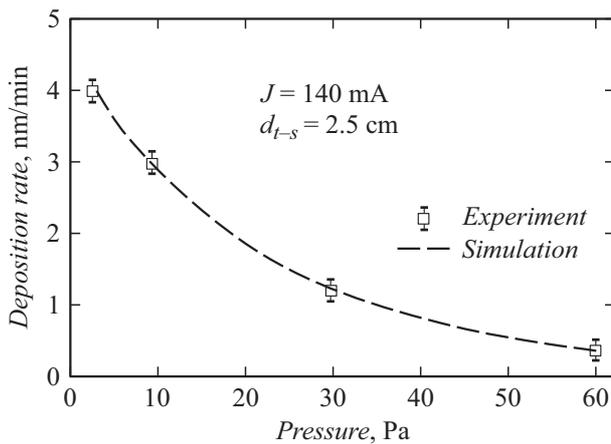


Рис. 2. Экспериментальная зависимость изменения величины скорости осаждения пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ от давления рабочего газа.

(штриховая линия на рис. 1) согласуются с экспериментальными данными в пределах 10%.

Получение экспериментальной зависимости параметра $x(P)$, характеризующего состав твердого раствора (рис. 1), позволяет определить вид зависимости давления от времени $P(t)$, соответствующей заданному распределению параметра x по толщине растущей пленки $x(d)$ в процессе ее осаждения. Необходимо учитывать, что при изменении величины давления $P(t)$ кроме изменения $x(d)$ существенно изменяется и величина скорости осаждения пленки $V_{dep}(P)$. Поэтому было также экспериментально исследовано изменение величины скорости осаждения пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ от давления рабочего газа P при токе разряда $J = 140$ mA (рис. 2).

Для экспериментальных зависимостей $x(P)$ и $V_{dep}(P)$, представленных на рис. 1 и 2, их аппроксимации в пределах 10% погрешности имеют вид $x(P) = 0.05 \ln P + 0.12$ и $V_{dep}(P) = 4.553 \exp(-0.045P)$.

Для заданной в общем виде функции распределения параметра стехиометрии по толщине растущей пленки $x(d)$, которая является функционалом $x[P(t)]$, зависимость $P(t)$ в процессе осаждения пленки будет являться решением уравнения $x[P(t)] = x[P(V_{dep})]$. Этот подход позволяет реализовать получение пленок с заданным распределением параметра состава твердого раствора x по толщине растущей пленки $x(d)$.

Рассмотрим в качестве примера для $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ заданное линейное распределение параметра состава твердого раствора по толщине растущей пленки $x(d)$, которое удовлетворяет следующим граничным условиям: $x(d = 0) = 0.15$ и $x(d = h) = 0.32$, где h — конечная толщина пленки. Для заданного диапазона изменения параметров в процессе осаждения пленки $d \in [0 - 300]$ nm и $P \in [2 - 60]$ Pa линейное распределение $x(d)$ имеет вид $x(d) = 0.00056d + 0.15$ (рис. 3, a). Очевидно, в этом случае изменению давления рабочего газа $P(t)$ должна соответствовать функция $P(t) = a \exp(bt)$ (рис. 3, b), обратная экспериментальной зависимости $x[P(t)] = c \ln P + d$ (рис. 1), с учетом экспериментальной зависимости скорости осаждения от давления газа $V_{dep}(P) = e \exp(-fP)$ (рис. 2), где a, b, c, d, e, f — коэффициенты аппроксимации, рассчитанные на основе экспериментальных данных. Для рассматриваемого примера $a = 2, b = 1.31, c = 0.05, d = 0.12, e = 4.553, f = -0.045$. Таким образом, если в процессе осаждения пленки толщиной h изменять величину давления рабочего газа P от 2 до 60 Pa в виде $P(t) = 2.0 \exp(1.31t)$, то получим линейное распределение параметра состава твердого раствора

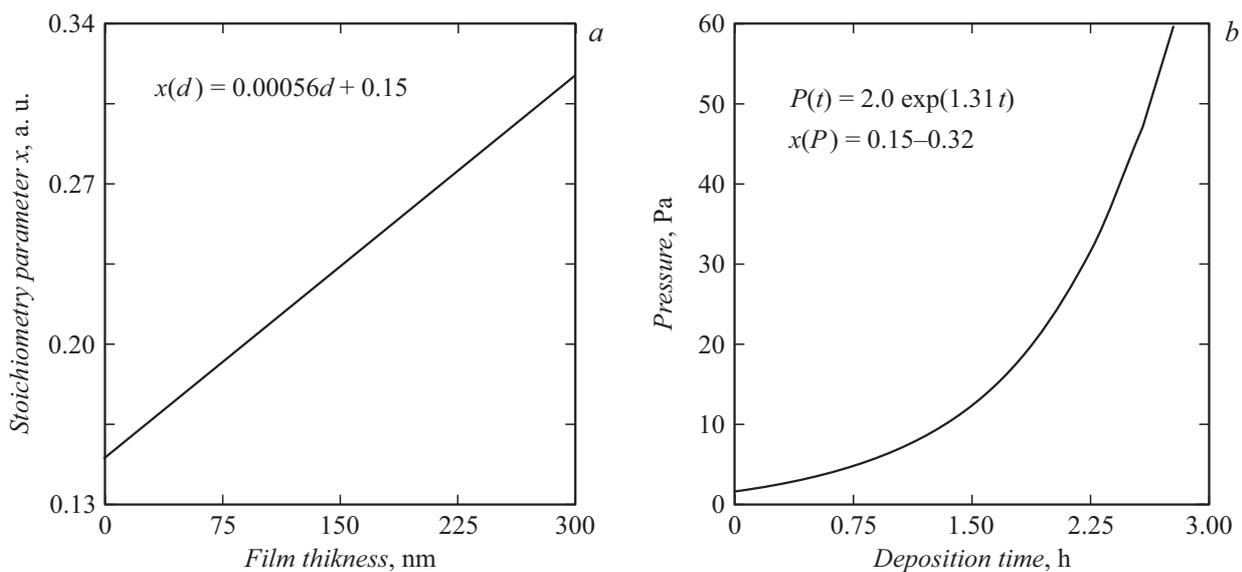


Рис. 3. Заданное распределение параметра состава твердого раствора x по толщине d растущей пленки $x(d)$ (a) и расчетная зависимость изменения давления рабочего газа $P(t)$ (b) в процессе осаждения пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$.

$x(d) = 0.00056d + 0.15$ по толщине растущей пленки.

Таким образом, определение экспериментальных зависимостей $x(P)$ и $V_{dep}(P)$ является основой для задания технологического режима ионно-плазменного осаждения пленок с заранее заданным видом распределения компонентного состава по толщине в процессе их осаждения.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-29-01607 (<https://rscf.ru/project/22-29-01607/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.-J. Choi, J.-U. Woo, H.-G. Hwangat, D.-S. Kim, M. Sannghadasa, S. Nahm, J. Eur. Ceram. Soc., **41** (4), 2559 (2021). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.027
- [2] M.T. Kesim, M.W. Cole, J. Zhang, I.B. Misirlioglu, S.P. Alpay, Appl. Phys. Lett., **104** (2), 022901 (2014). DOI: 10.1063/1.4861716
- [3] А.Г. Разумная, Ю.И. Головки, Н.В. Лянгузов, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков, В.М. Мухортов, М. El Marssi, ФТТ, **57** (11), 2181 (2015). [A.G. Razumnaya, Yu.I. Golovko, N.V. Lyanguzov, Yu.I. Yuzyuk, V.B. Shirokov, V.M. Mukhortov, M. El Marssi, Phys. Solid State, **57** (11), 2246 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415110281].
- [4] S. Turkdogan, J. Nanoelectron. Optoelectron., **13** (3), 340 (2018). DOI: 10.1166/jno.2018.2235
- [5] F. Ahmad, A. Lakhtakia, P.B. Monk, Appl. Opt., **59** (4), 1018 (2020). DOI: 10.1364/AO.381246
- [6] H. Bergeron, L.M. Guiney, M.E. Beck, C. Zhang, V.K. Sangwan, C.G. Torres-Castanedo, J.T. Gish, R. Rao, D.R. Austin, S. Guo, D. Lam, K. Su, P.T. Brown, N.R. Glavin, B. Maruyama, M.J. Bedzyk, V.P. Dravid, M.C. Hersam, Appl. Phys. Rev., **7** (4), 041402 (2020). DOI: 10.1063/5.0023080
- [7] M.D. Nguyen, Y.A. Birkhulzer, E.P. Houwma, G. Koster, G. Rijnders, Adv. Energy Mater., **12** (29), 2200517 (2022). DOI: 10.1002/aenm.202200517
- [8] M. Shahram, K. Soumya, R. Milad, V. Yeddu, O. Voznyy, M.I. Saidaminov, Commun. Mater., **3** (1), 13 (2022). DOI: 10.1038/s43246-022-00235-5
- [9] J. Sakai, J.M.C. Roque, P. Vales-Castro, J. Padilla-Pantoja, G. Sauthier, G.C.J. Santiso, Coatings, **10** (6), 540 (2020). DOI: 10.3390/coatings10060540
- [10] В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев, ЖЭТФ, **140** (1), 196 (2011). [V.A. Volpyas, A.B. Kozyrev, ЖЭТФ, **113** (1), 172 (2011). DOI: 10.1134/S1063776111060227].
- [11] В.А. Вольпяс, А.В. Тумаркин, А.К. Михайлов, А.Б. Козырев, Р.А. Платонов, Письма в ЖТФ, **42** (14), 87 (2016). [V.A. Volpyas, A.V. Tumarkin, A.K. Mikhailov, A.B. Kozyrev, R.A. Platonov, Tech. Phys. Lett., **42** (7), 758 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016070300].
- [12] A. Tumarkin, E. Sapego, A. Gagarin, A. Karamov, Molecules, **27** (18), 6086 (2022). DOI: 10.3390/molecules27186086
- [13] V.A. Volpyas, A.Y. Komlev, R.A. Platonov, A.B. Kozyrev, Phys. Lett. A, **378** (43), 3182 (2014). DOI: 10.1016/j.physleta.2014.09.014