

*Тумаркин А.В., Попов А.Ю.,
Злыгостов М.В., Разумов С.В., Гагарин А.Г.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»*

Влияние давления рабочего газа на компонентный состав и свойства тонких плёнок титаната бария-стронция

Исследовано влияние давления рабочего газа в процессе ВЧ магнетронного распыления на свойства осаждаемых сегнетоэлектрических тонких плёнок титаната бария-стронция. Показано, что изменение давления рабочего газа влияет на компонентный состав плёнки, так как изменяется длина термализации распылённых атомов. Изучено влияние давления рабочего газа на скорость осаждения и, следовательно, на толщину плёнки.

Ключевые слова: Высокочастотное магнетронное распыление, тонкие плёнки, титанат бария-стронция (BST), давление рабочего газа, компонентный состав, резерфордовское обратное рассеяние, длина термализации, атомно-силовая микроскопия.

В настоящее время существует устойчивый интерес к сегнетоэлектрическим (СЭ) материалам, обусловленный возможностью создания на их основе электрически управляемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств [1-3]. Наиболее перспективными сегнетоэлектрическими материалами для СВЧ применений являются твердые растворы титанатов бария и стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST), электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах [4]. Сегодня на базе BST тонких пленок реализованы лабораторные макеты управляемых СЭ конденсаторов с высокой добротностью [5] и фазовращателей для частотного диапазона вплоть до 60 ГГц [6,7].

Механизмы зарождения и формирования пленочных слоев в основном определяются такими технологическими параметрами, как давление рабочего газа, парциальное давление химически активных газов, температура конденсации и скорость наращивания слоя. В свою очередь, температура [8] и скорость осаждения определяют степень пересыщенности паров, а снижение рабочего давления увеличивает энергию атомов в момент их осаждения.

Давление рабочего газа в процессе осаждения многокомпонентных покрытий является одним из основных технологических факторов, влияющих на скорость осаждения плёнки, механизмы зарождения пленки на подложке и ее дальнейший рост, что, в свою очередь, определяет такие важные структурные характеристики, как фазовый состав, размеры кристаллитов, морфологию поверхности пленки и качество переходных слоев [9]. В связи с этим целью данной работы является исследование фазового и компонентного состава и структурных свойств пленок BST в зависимости от давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного осаждения, исследование возможностей управления потоками компонентов, приходящих на подложку в процессе роста слоев.

Исследуемые в работе плёнки BST были получены методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени состава $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ в атмосфере кислорода на подложках лейкосапфира (r-срез). Осаждение производилось в течение 60 минут при температуре 800°C. Варьируемый параметр – давление рабочего газа.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Компонентный состав пленок анализировался методом рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ), который является модификацией метода Резерфордовского обратного рассеяния. Измерения велись при энергии ионов 227 кэВ на двух типах ионов N^+

и H^+ , обратно рассеянные ионы азота регистрировались электростатическим анализатором с углом рассеяния 120° , протоны – полупроводниковым спектрометрическим детектором и импульсным амплитудным анализатором с углом рассеяния 124° . Измерения на азоте позволяли с высокой точностью определить среднее соотношение Ba/Sr в диапазоне глубин от поверхности до ~ 16 нм (Рис.1а). По измерениям на протонах определялась толщина пленок (Рис. 1б). В таблице 1 представлены технологические параметры получения образцов и данные по измеренному соотношению Ba/Sr и толщинам пленок.

Таблица 1: Технологические параметры роста плёнок.

№ обр.	Давление O_2 , Па	Ток разряда, мА	Измеренный состав: x	Измеренная толщина, нм
2115	2	180	0.19	254
2119	10	180	0.22	220
2126	60	180	0.28	88

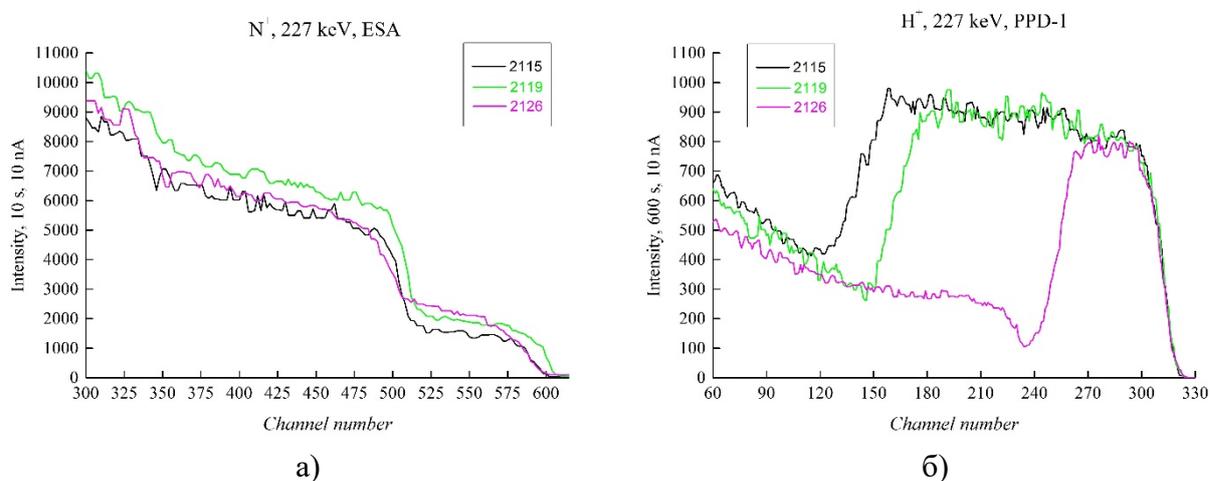


Рисунок 1 – Спектры ROP для измерений на азоте и на протонах

В общем случае диапазон давлений рабочего газа в процессе ВЧ магнетронного ионно-плазменного распыления сегнетоэлектрических керамических мишеней составляет 10^{-1} - 10^2 Па, что соответствует скоростям осаждения пленок порядка 10-0.1 нм/мин [2]. При помощи изменения давления рабочего газа можно влиять на длину термализации [10], плотность потока и скорость доставки распыленных атомов к подложке, механизмы зародышеобразования на начальных стадиях осаждения, размеры кристаллитов и морфологию поверхности получаемого покрытия. Под длиной термализации понимается расстояние, на котором происходит уменьшение энергии распыленной частицы до тепловой за счет столкновений с атомами газовой среды, после чего атомы достигают подложки в диффузионном режиме.

В процессе осаждения BST пленок при малых давлениях кислорода длина зоны термализации тяжелых атомов Ba и Sr может превышать расстояние «мишень-подложка». Следовательно, на подложку они осаждаются как из прямого потока, так и в диффузионном режиме. Атомы бария, как самые тяжелые, дольше сохраняют прямолинейное направление движения и осаждаются преимущественно под зоной распыления. Таким образом, подложка, располагаемая в центре круговой зоны распыления, при низких давлениях оказывается обедненной барием и обогащенной стронцием [10]. Так как длина термализации определяется частотой столкновений распыленных частиц с атомами рабочего газа, то увеличение давления приводит к уменьшению длины термализации. Тогда, при увеличении давления рабочего газа плотность «диффузионного» потока

приходящих на подложку атомов Ва будет возрастать и параметр стехиометрии x в пленке будет увеличиваться.

На рис. 2 (а) приведены зависимости компонентного состава исследуемых пленок от давления рабочего газа. На рис. 2 (б) отображено влияние давления рабочего газа на скорость осаждения и, следовательно, на толщину пленки.

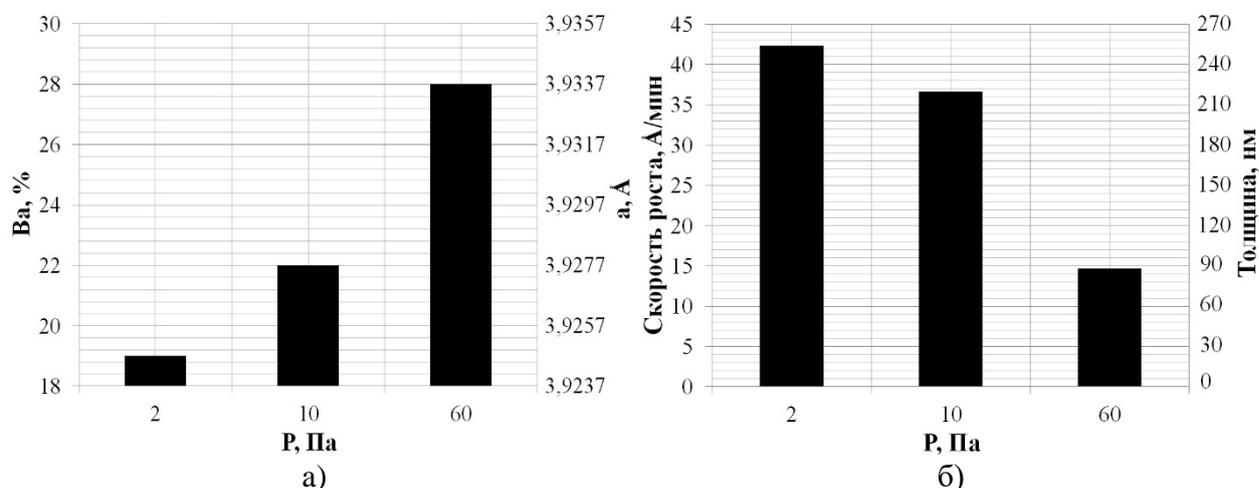


Рисунок 2 – а) Зависимость компонентного состава и постоянной решётки от давления рабочего газа; б) Зависимость скорости роста плёнки от давления рабочего газа

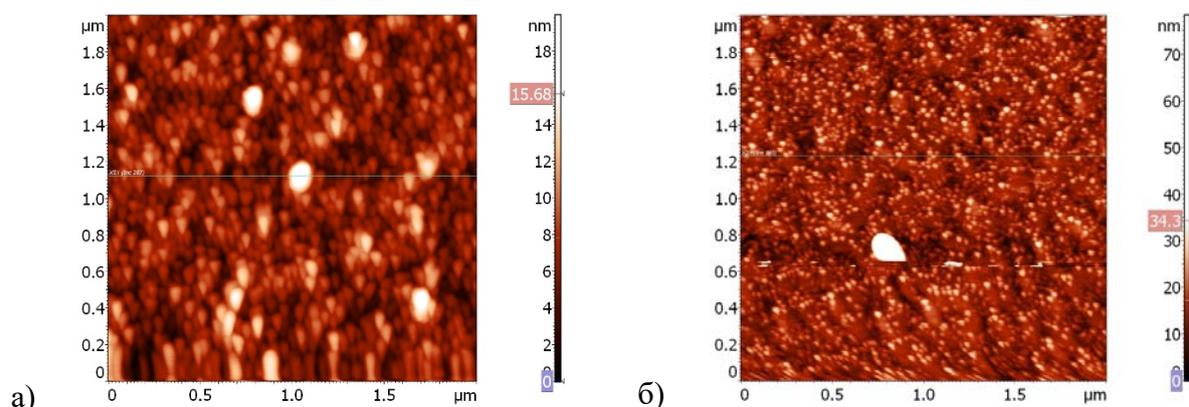


Рисунок 3 – Данные АСМ: а) Плёнка, полученная при 2 Па; б) Плёнка, полученная при 60 Па

С.А. Кукушкиным и В.В. Слезовым в работе [11] показано, что время жизни адатома на поверхности подложки сильно зависит от плотности потока компонентов, приходящих на подложку, или, говоря другими словами, от мощности источника осаждаемых атомов. В зависимости от плотности потока можно выделить сильные и слабые источники осаждаемого вещества [12], которым соответствуют высокие и низкие пересыщения, соответственно. При сильных источниках скорость доставки атомов к подложке обычно больше или равна скорости роста пленки. В этом случае многокомпонентная пленка состоит из мелких кристаллитов, имеющих практически одинаковый размер. При слабых источниках пленка имеет достаточное количество времени, чтобы поглотить все приходящие атомы таким образом, что пересыщение будет падать. При этом кристаллиты будут иметь сильный разброс по размерам.

На Рисунке 3 приведены изображения поверхности BST пленок, полученных при различных давлениях кислорода. На Рисунке 4 представлены шероховатости поверхности плёнок, полученных при различных давлениях. Пленка, осажденная при 2 Па (сильные источники), сформирована из примерно одинаковых кристаллитов, размером порядка 50 нм, шероховатость поверхности составляет порядка 5-8 нм. Пленка, полученная при давлении кислорода 60 Па (слабые источники), напротив, состоит из кристаллитов, сильно отличающихся по размеру, с рельефом порядка 15-20 нм.

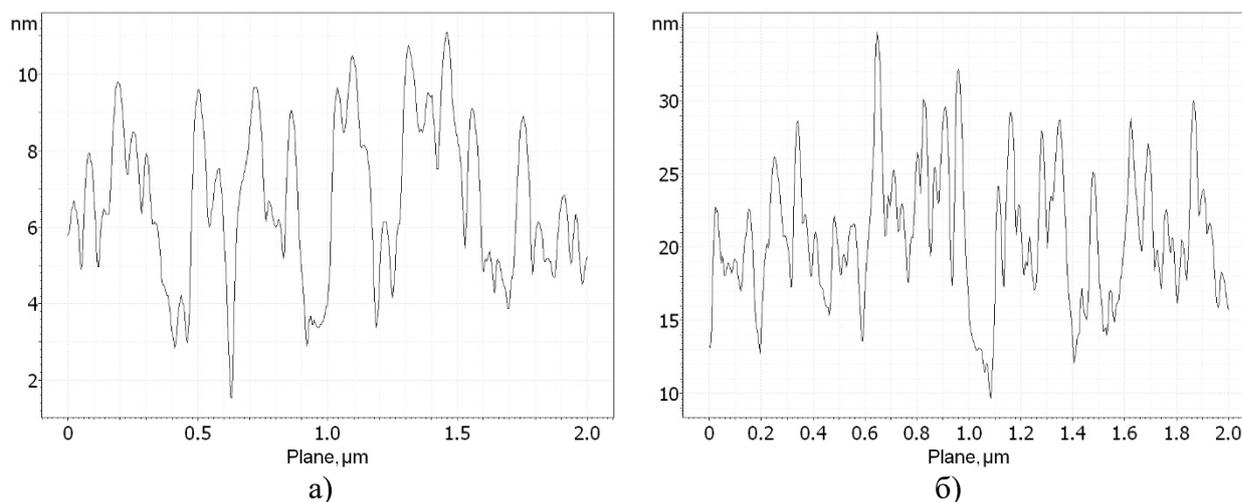


Рисунок 4 – Шероховатость плёнки, полученной а) при 2 Па б) при 60 Па

В работе исследовано влияние давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного распыления на свойства осаждаемых сегнетоэлектрических (СЭ) покрытий. Показано, что увеличение давления кислорода при осаждении многокомпонентных СЭ оксидов методом ионно-плазменного распыления приводит к обогащению пленки тяжелым компонентом и, следовательно, к увеличению параметра кристаллической решетки. Также показано, что изменение давления влияет на морфологию поверхности осаждаемой плёнки. Кроме того, увеличение давления приводит к увеличению шероховатости и размера зёрен. Следовательно, при изменении давления рабочего газа и создании направленных потоков одних компонентов на подложку и диффузионных потоков других в процессе роста пленки, появляется возможность получать покрытия с переменным параметром x по толщине пленки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов №16-29-05147 офи_м и 16-08-00808 А

Библиографический список

1. Aftab Ahmed, Irene A. Goldthorp, Amir K. Khandani Electrically tunable materials for microwave applications; Applied Physics Reviews, 2015, volume 2, 011302.
2. S. Gevorgian Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems; Springer, 2009.
3. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, and N. Setter; Journal of Electroceramics, 2003, 11 – P. 5-66.
4. A. P. Barranco Relaxor behavior in ferroelectric ceramics; Advances in Ferroelectrics, 2012 – P. 532.
5. А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Картенко, А.Б. Козырев Сверхвысокочастотные свойства сегнетоэлектрических варикондов на основе пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ с Mg-содержащей добавкой; Журнал технической физики, 2012, том 82, выпуск 6 – С. 53-57.
6. А.Б. Козырев, М.М. Гайдуков, А.Г. Гагарин, А.В. Тумаркин, С.В. Разумов Волноводно-щелевой 60 ГГц фазовращатель на основе BSTO сегнетоэлектрической пленки; Письма в Журнал технической физики, 2002, том 28, выпуск 6 – С. 51-56.

7. A.Kozyrev, A.Ivanov, O.Soldatenkov, A.Tumarkin, S.Ivanova, T.Kaydanova, J.D.Perkins, J.Alleman, D.S.Ginley, L.Sengupta, L.Chiu, and X.Zhang Millimeter-wave loaded line ferroelectric phase shifters; *Integrated Ferroelectrics*, 2003, volume 55 – P. 847-852
8. А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, В.В. Афросимов, А.А. Одинец Влияние температуры подложки на начальные стадии роста пленок титаната бария-стронция на сапфире; *Физика твердого тела*, 2016, том 58, выпуск 2 – С. 354-359.
9. Jaemo Im, O. Auciello, P. K. Baumann, and S. K. Streiffer D. Y. Kaufman A. R. Krauss Composition-control of magnetron-sputter-deposited $Ba_xSr_{1-x}Ti_{1-y}O_{3-z}$ thin films for voltage tunable devices; *Applied Physics Letters*, 200, volume 76, number 5 – P. 625.
10. В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев Термализация атомных частиц в газах; *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2011, том 140, выпуск 1 – С.196-204.
11. С.А. Кукушкин, В.В Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход); *Наука*, 1996 – 304 С.
12. S.A Kukushkin Evolution processes in multicomponent and multiphase films; *Thin Solid Films*, 1992, P. 302–312.