

ХИМИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 537.52

**СОЗДАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПУТЕМ ТРЕХМЕРНОГО
УПОРЯДОЧЕНИЯ АТОМ–КЛАСТЕР–КРИСТАЛЛ**© 2006 г. В.М. Мухортов¹, Ю.И. Головкин¹, Г.Н. Толмачев¹

Рассмотрены процессы роста пленок в условиях, когда синтез и кристаллизация сложного вещества происходят непосредственно в процессе осаждения пленок при высокочастотном распылении. Показано, что система высокочастотного распыления обладает пороговыми состояниями, переход через которые ведет к качественной трансформации протекающих в ней процессов. Рост эпитаксиальных структур происходит путем трехмерного упорядочения атом–кластер–кристалл, при котором энергетика плазменных процессов доминирует в общем процессе роста гетероэпитаксиальных пленок сложных оксидов. В качестве доказательства этого положения приведены результаты исследования особенностей транспорта распыленных частиц через плазму активного газа с помощью оптической эмиссионной спектроскопии.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению роли плазменных процессов при гетероэпитаксии сложных оксидов с ориентацией на рост пленок при повышенном давлении кислорода, который используется в качестве рабочего газа в высокочастотной распылительной системе. Изучение особенностей транспорта через плазму разряда компонентов сложных оксидов $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST) и $\text{Pb Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT) проводилось при распылении керамических стехиометрических мишеней диаметром 47 мм и толщиной 2 мм. Выбор оксидов связан с тем, что для BST в широких интервалах внешних параметров (давление кислорода, температура подложки, подводимая высокочастотная мощность, расстояние мишень–подложка) синтез пленок всегда происходит в перовскитовой фазе без нарушения стехиометрии по металлическим компонентам [1, 2]. Для PZT при температурах синтеза в той или иной мере происходит нарушение стехиометрии, а кристаллизация происходит не только в перовскитовой, но и в пироклоровой фазе [3]. Из сравнения особенностей распыления и транспорта компонентов этих оксидов через плазму разряда при одинаковой геометрии электродов можно сделать более обоснованные выводы о влиянии плазменных процессов на синтез и кристаллизацию пленок в процессе их осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема распылительной установки, методики измерения внешних параметров распыления, методики исследования оптических эмиссионных спектров и их пространственного изменения описаны нами ранее [4–6]. Для измерения потенциала плазмы (U_0) в зоне разряда у поверхности мишени использовали зондовый метод [7]. На рис. 1 (вставка) приведена зависимость потенциала измерительного зонда относительно поверхности мишени от величины подводимого ВЧ-напряжения для различных давлений кислорода. Из графиков видно, что независимо от величины используемого давления имеется область значений высокочастотного напряжения, в которой постоянный потенциал плазмы достаточно низок и не превышает плавающего потенциала, обусловленного электронной температурой разряда. Этот факт не является неожиданным, поскольку известно, что высокочастотный разряд существует в одной из двух сильно различающихся форм, а именно α - и γ -разряд [8]. Обычно их идентифицируют по распределению свечения в межэлектродном промежутке [9]. Переход из α - в γ -разряд проявляется в достаточно резком изменении потенциала плазмы в приэлектродной области при повышении подводимого высокочастотного напряжения (см. на рис. 1 (вставка)). Постоянный потенциал плазмы после перехода в γ -разряд изменялся линейно от внешнего напряжения до некоторого критического значения $U_{(rf)cr}$, зависящего от давления кислорода. При напряжениях больших $U_{(rf)cr}$ γ -разряд переходит в новую форму, которую в дальнейшем будем называть “сильноточным” γ -разрядом.

¹ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону

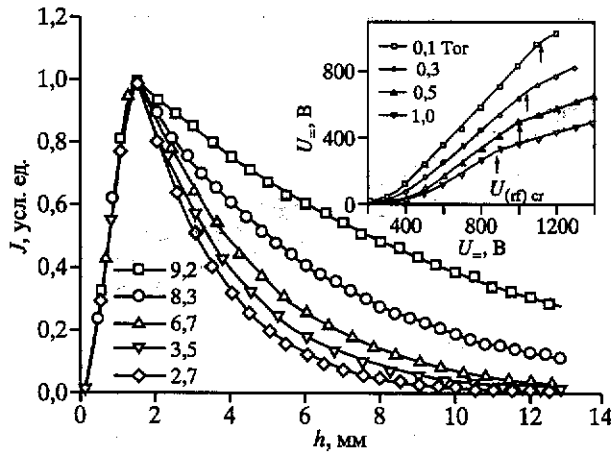


Рис. 1. Пространственное распределение излучения ионов кислорода при различной подводимой мощности (цифры у кривых – значения b). На вставке – результаты зондовых измерений изменения постоянного потенциала в приэлектродной области от значений амплитуды ВЧ-напряжения на мишени

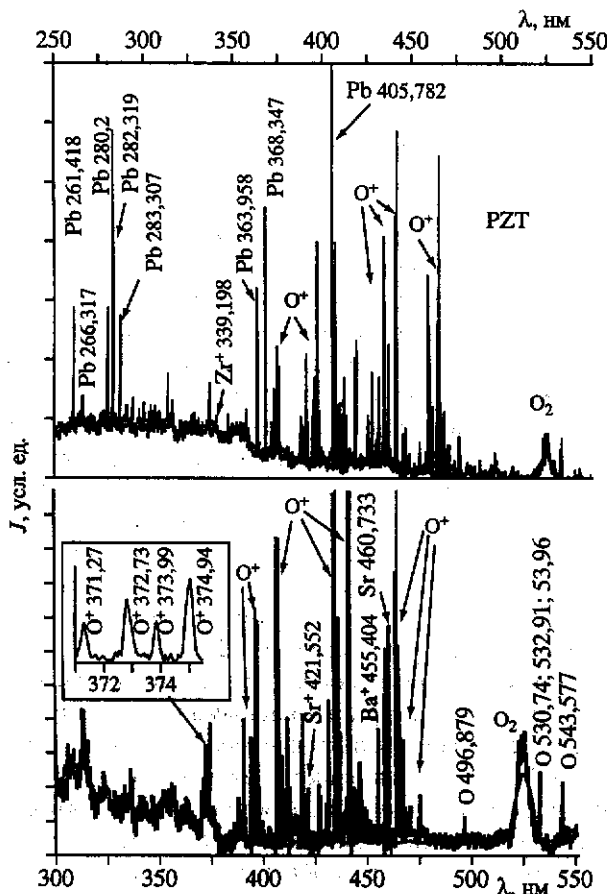


Рис. 2. Общий вид эмиссионного спектра излучения при распылении сложных оксидов

Вид спектра излучения при распылении в сильно-точном γ -разряде $\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, полученный на расстоянии 3 мм от мишени из узкой (0,01 мм) зоны разряда параллельной поверхности мишени, показан на рис. 2. В спектре излучения преобладали эмиссионные линии иона кислорода. Пространственное распределение нормированной интенсивности (J) эмиссионной линии ионов кислорода ($\lambda = 459,09$ нм с потенциалом возбуждения 41,97 эВ) при различных значениях U_d приведено на рис. 1. Максимум интенсивности излучения возрастал пропорционально приложенному напряжению, а спад интенсивности в отрицательном свечении происходит по экспоненциальной зависимости $J = A \exp\left(-\frac{h}{b}\right)$ во всем диапазоне под-

водимой к мишени высокочастотной мощности. Коэффициент b возрастал с увеличением U_d , изменяясь от 2,1 при $U_d = 430$ В до 17,3 при $U_d = 1080$ В. Пространственно максимум излучения совпадает с координатой, где потенциал плазмы относительно мишени перестает зависеть от расстояния до поверхности мишени. Учитывая, что стационарное поле в приэлектродной области (U_0) пропорционально U_d (см. рис. 1), а $b \sim U_d$, то $eU_0 \sim kb$, где k – постоянный коэффициент.

Если через ΔN_{ik} обозначить число процессов, заселяющих возбужденный уровень, а разрушающих – через ΔN_{ki} , то условие стационарности для k -уровня запишется в виде

$$\sum \Delta N_{ik} + \sum \Delta N_{ki} = 0.$$

Суммирование выполняется с учетом всех процессов, приводящих как к заселению, так и к разрушению излучающего уровня. В силу того, что интенсивность ионных линий пропорциональна концентрации n_e и концентрации атомов N_0 в основном состоянии, число актов возбуждения k -го уровня в единице объема в единицу времени можно записать в виде

$$\Delta N_{0k} = N_0 n_e(v) Q_{0k}(v),$$

где $n_e(v)$ – число электронов в единице поперечного сечения пучка; $Q_{0k}(v)$ – эффективное сечение возбуждения k -го уровня, зависящее от энергии возбуждающих электронов eU . Обозначим функцию распределения электронов по скоростям через $f(v)$. Тогда число актов прямого электронного возбуждения в единице объема в единицу времени равно

$$\Delta N_{0k} = N_0 N_e \int_{v_k}^{\infty} Q_{0k}(v) f(v) v dv,$$

где N_e – число электронов в единице объема плазмы, v_k – скорость электронов, соответствующая порогу возбуждения.

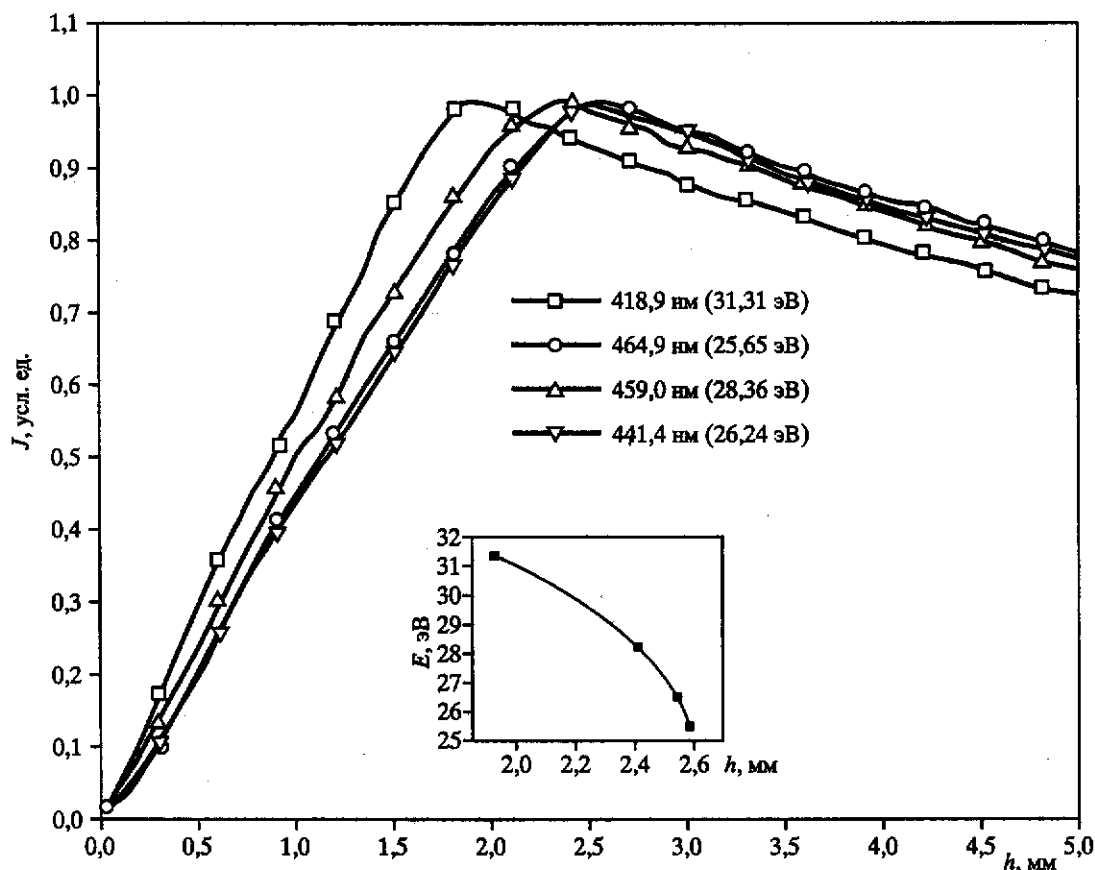


Рис. 3. Изменение положения максимума излучения ионов кислорода от величины потенциала возбуждения

В случае прямого электронного возбуждения v_k обычно приходится на область, лежащую за максимумом функции $f(v)$, т.е. возбуждение линий иона кислорода происходит электронами из "хвоста" функции распределения $f(v)$. Поэтому если прямой электронный удар является доминирующим процессом, то эмиссионные линии с большим энергетическим порогом возбуждения будут располагаться ближе к поверхности мишени, чем линии, имеющие меньший порог. Это хорошо подтверждается в экспериментах по исследованию излучения ионных линий кислорода с различным порогом возбуждения (рис. 3).

Таким образом, основным механизмом возбуждения линий в области свечения при $h > h_k$ является прямой электронный удар пучковых электронов, формирующихся в зоне разряда при $h < h_k$ с энергией eU_0 . При $h > h_k$ за счет неупругих ударов с атомами кислорода происходит диссипация энергии пучка по экспоненциальной зависимости.

Характер излучения распыленных атомов и ионов мишени коренным образом отличается от излучения кислорода. Во-первых, вид пространственного распределения нормированной интенсивности излучения не зависит от величины подводимой мощности

(рис. 4). Во-вторых, спад интенсивности после максимума не экспоненциальный, а положение максимума не определяется энергией возбуждения данного уровня, как это имеет место для кислорода. В-третьих, пространственное распределение оптического излучения сильно зависит от положения в разряде диэлектрической стенки, расположенной параллельно мишени. Диэлектрической стенкой являлся керамический диск из оксида алюминия с диаметром, равным диаметру мишени, на котором размещались подложки. Основная особенность этой зависимости связана с эффектом "зануления" интенсивности эмиссионных линий в месте расположения стенки независимо от ее положения в разряде (кривые 1, 2, 3 на рис. 4).

В спектре излучения при распылении в сильноточном γ -разряде наряду с атомарными и ионными линиями присутствовали широкие молекулярные полосы O_3 и OH , а также сплошной спектр, который для двух оксидов приведен на рис. 2 (светлая линия). Интенсивность непрерывного оптического спектра возрастала при переходе разряда от обычного γ -режима к сильноточному. Распределение интенсивности непрерывного спектра по длинам волн существенно изменялось в зависимости от состава оксидов и расстояния до по-

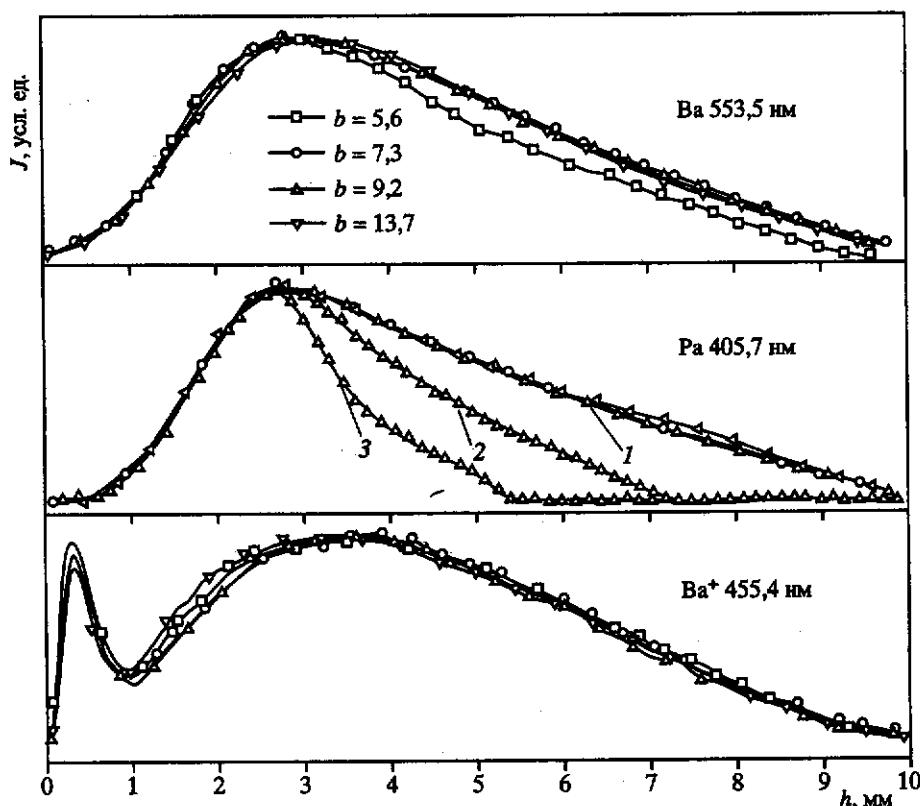


Рис. 4. Пространственное распределение излучения распыленных компонентов мишени в зависимости от величины подводимой мощности. На поле рисунка приведены значения энергетического параметра b

верхности распыляемой мишени. На рис. 5 приведено распределение интенсивности в непрерывном спектре при распылении керамических мишеней PZT и BST. Видно, что распределение интенсивности существенно зависит от состава мишени. В распределении интенсивности излучения непрерывного спектра по энергии излучения для BST можно выделить явно выраженный порог возбуждения, который по величине (3,2 эВ) совпадает с краем поглощения для массивного материала и определяет ширину запрещенной зоны. Спектр PZT более размыт и не имеет ярко выраженного порогового значения.

При изменении давления кислорода в распылительной камере происходит деформация оптического непрерывного спектра, который исчезает при понижении давления меньше критического. Критическое значение давления кислорода для PZT составляло 0,7 Тор, а для BST 0,3 Тор. Кроме давления кислорода вторым критическим параметром являлась энергия пучковых электронов. Например, для давления кислорода 0,45 Тор при осаждении пленок BST $b = 12,7$. Ниже пороговых значений гетероэпитаксиальный рост пленок на подложках MgO, LaAlO₃, YAlO₃ прекращался. На рис. 6 показано влияние давления и энергетического параметра b на нормальную разориентировку пленок

BST относительно подложки. Видно, что гетероэпитаксиальный рост пленок (нормальная разориентировка пленок меньше 5°) начинается при превышении энергетическим параметром некоторого порогового значения, а с повышением давления область значений $b_{кр}$ гетероэпитаксиального роста пленок расширяется. В области значений $b_{кр}$ рост гетероэпитаксиальных пленок проходил с атомарно гладкой поверхностью по слоевому механизму с явно выраженными дислокационными спиралями роста. Для выявления дислокационных спиралей роста поверхность пленки протравливалась в слабом кислотном растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Зондовые и спектроскопические исследования приэлектродной зоны ВЧ-разряда показали, что в ней существует слой пространственного заряда, подобный разряду на постоянном токе. За счет γ -процессов на поверхности мишени под действием положительных ионов с поверхности мишени эмитируются электроны. Ускоренные в слое пространственного заряда до энергии, соответствующей стационарному электрическому полю, эти электроны в виде пучка влетают в

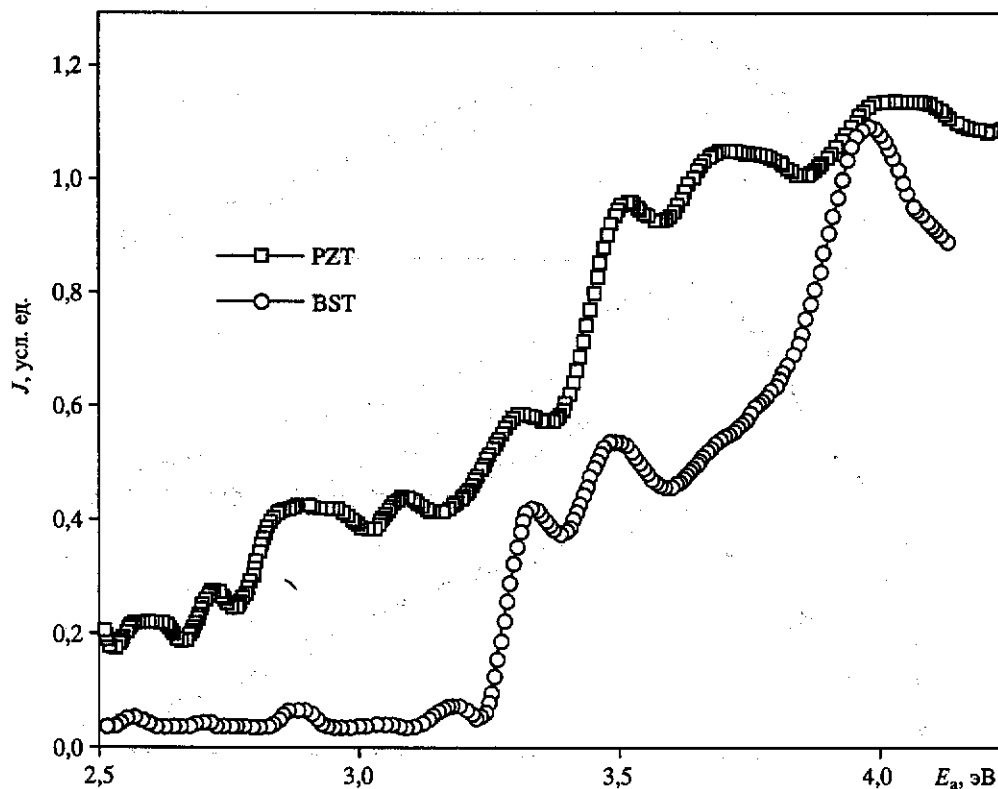


Рис. 5. Изменение порога возбуждения сплошного спектра для различных оксидов

плазму. В плазме отрицательного свечения с малым значением поля происходит диссипация энергии пучка за счет ионизации, возбуждения и неупругого столкновения с атомами рабочего газа.

Однако этот механизм возбуждения не является доминирующим для распыленных частиц. Экспериментальные факты, которые не находят объяснения в рамках модели преобладания электронного удара пучковых электронов в возбуждении атомов и ионов распыленных компонент, приведены ниже.

1. Пространственное распределение интенсивности излучения компонент мишени не соответствует закону экспоненциальной зависимости, как это имеет место для кислорода. Это хорошо видно из сравнения вида пространственного распределения для атомов рабочего газа и распыленных. Кроме того, максимумы свечения эмиссионных линий с меньшим потенциалом возбуждения располагаются ближе к катоду, что не должно быть в отрицательном свечении.

2. Эффект "затуления" эмиссионных линий распыленных атомов в месте расположения подложки, независимо от ее положения относительно мишени, также невозможно связать с электронным ударом. Более того, этот эффект наблюдается лишь при давлении кислорода, превышающем пороговое значение, которое в свою очередь определяется составом сложного оксида.

3. Вырождение функциональной зависимости пространственного распределения интенсивности излучения распыленных атомов от величины подводимой мощности.

4. В разряде отсутствуют эмиссионные линии титана во всем интервале от мишени до подложки. В конденсате стехиометрия по металлическим компонентам сохраняется, поэтому можно считать, что в газовой фазе эти металлы присутствуют. Если в разряде находились бы простые оксиды этих атомов (энергия диссоциации для них 5–10 эВ), то должны бы наблюдаться их эмиссионные линии. Поэтому с большой вероятностью можно предположить, что Ti 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. Поэтому можно предположить, что источником излучения непрерывного спектра от 400 до 250 нм являются возбужденные кластеры благодаря образованию дырок в нижней зоне энергетического спектра и заполнению уровней электронами в его верхней незаполненной зоне. Межзонные переходы электронов в кластерах, находящихся в возбужденном состоянии, приводят к испусканию излучения со спектром, близким к непрерывному. В связи с тем, что давление кислорода в си-

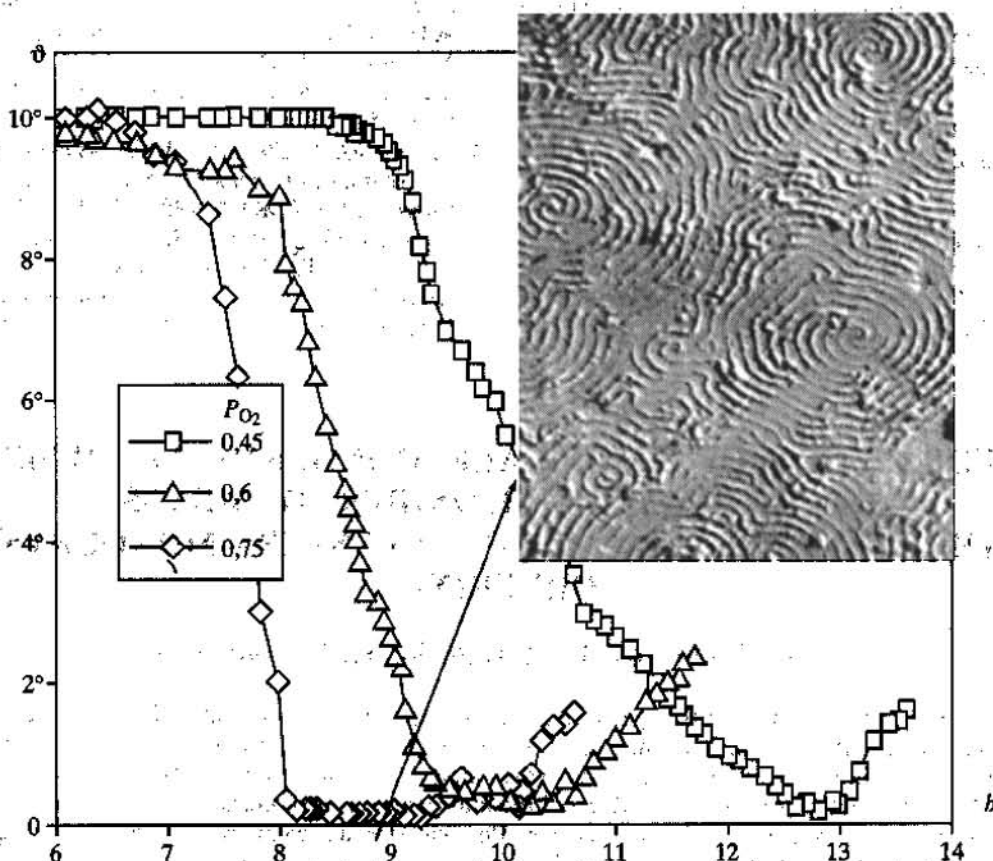


Рис. 6. Влияние давления кислорода и энергетического параметра b на нормальную разориентировку пленок BST относительно подложки. На поле рисунка указано давление кислорода. Микрофотография иллюстрирует слойный механизм роста за счет винтовых дислокаций

стеме высокое, около 90% распыленных компонентов в атомном состоянии не покидают область темного катодного пространства. Повышенная концентрация атомного компонента в этой зоне приводит к быстрому росту размера кластера за счет конденсации на его поверхности распыленных компонентов, вероятно, вплоть до образования микрочастиц. Бомбардировка их поверхности электронами пучка приводит к тому, что они заряжаются отрицательно и под действием катодного падения потенциала выталкиваются из катодной зоны разряда в область отрицательного свечения.

Особенностью сложных оксидов является наличие в них легколетучих компонентов. В данном случае это кислород, свинец. Поэтому стационарный размер микрочастиц определяется динамикой двух процессов: энергетикой рекомбинационных процессов при конденсации на их поверхности атомных и ионных компонентов оксида (температура микрочастицы повышается), а также испарением с поверхности легколетучих компонентов (понижение температуры). Испаряемые компоненты отражаются

от атомов основного газа и образуют вокруг микрочастицы зону повышенной концентрации ("облако" из легколетучих компонентов оксида). Поэтому характер спонтанного излучения компонентов мишени с изменением пространственной координаты не определяется плазменными процессами, а зависит от динамики конденсации и испарения с поверхности микрочастицы. Когда функциональная зависимость интенсивности от пространственной координаты вырождается относительно внешнего параметра, то можно предположить, что конденсация и испарение на микрочастице вышли на стационарный процесс. Рост пленки происходит как бы из однородной паровой среды, состоящей из микрочастиц, каждая из которых окружена "облаком" из легколетучих компонентов оксида. Легколетучий компонент оксида, находясь в облаке, возбуждается пучковыми электронами, что приводит к дополнительному разогреву микрочастицы при ее конденсации на поверхности микрочастицы.

Таким образом, сильнооточный режим распыления приводит к образованию плазмы с дисперсной фазой,

а обнаруженные особенности излучения распыленных компонентов определяются состоянием дисперсной фазы разряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 05-02-17191 и 05-07-08001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. // ЖТФ. 1992. Т. 62. № 5. С. 22–28.
2. Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 11, С. 135–142.
3. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 12. С. 1235–1247.
4. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высоко-частотный емкостный разряд. М.: Наука, 1995.
5. Яценко Н.А. // ЖТФ. 1981. Т. 51. № 12. С. 1195.
6. Бельх С.Ф., Векслер В.И., Евстухов Р.И. и др. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 1852–1861.
7. Киян Т.С., Грицына В.В., Логачев Ю.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. № 1. С. 5–12.

FORMATION OF NANOSCALE MONOCRYSTAL FILMS OF THE COMPOSITE OXIDES BY MEANS OF THREE-DIMENSIONAL ATOM – CLUSTER – MONOCRYSTAL ORDERING

V. M. Mukhortov, Yu. I. Golovko, G. N. Tolmachev

Processes of film growth when the synthesis and crystallization of a composite substance occur directly during the film growth by high frequency scattering are considered. It is shown that in a high-frequency scattering system threshold values exist, above which there is a qualitative conversion of processes of the system. The epitaxial film growth occurs due to three-dimensional atom – cluster – monocrystal ordering at which the power engineering of plasma processes dominates in the common process of heteroepitaxial growth of the composite oxides films. It is well founded by the research results of features of the sprayed particles transport through the plasma of active gas with the help of the optical emissive spectroscopy.

REFERENCES

1. Mukhortov V.M., Tolmachev G.N., Mashchenko A.I. 1992. [Properties of volume cross-section of discharge of high-pressure oxygen used during complex oxide thin-films preparation]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 62(5): 22–28. (In Russian).
2. Mukhortov V.M., Tolmachev G.N., Mashchenko A.I. 1993. [Effect of internal parameters of the RF deposition mechanism of synthesis and crystallization of films Pb (ZrTi)O_3 during their growth]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 63(11): 135–142. (In Russian).
3. Mukhortov V.M., Golovko Yu.I., Tolmachev G.N., Mashchenko A.I. 2000. [The heteroepitaxial growth of complex oxide film of the self-organized systems, resulting in a gas discharge plasma]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 70(12): 1235–1247. (In Russian).
4. Raiser Yu.P., Shneider M.N., Yatsenko N.A. 1995. *Vysokochastotnyy emkostnyy razryad*. [High-frequency capacitive discharge]. Moscow, Nauka Publ.: 320 p. (In Russian).
5. Yatsenko N.A. 1981. [The mechanism of the formation of the spatial structure of the high-frequency capacitive discharge]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 51(12): 1195. (In Russian).
6. Belykh S.F., Veksler V.I., Evtukhov R.N., Livshits I.F. 1975. Spectral study of secondary emission of excited atoms by bombarding tantalum and molybdenum ions cesium. *FTT*. 17(6): 1852–1853.
7. Kiyan T.S., Gritsyna V.V., Logatchev Yu.M. et al. 1975. [Vogel About continuous spectrum emitted by particles knocked out by an ion beam to the surface of the solid-michener]. *Pis'ma v ZhTF*. 21(1): 5–12. (In Russian).