

УДК 539.216.2

А. В. Тумаркин, А. Ю. Попов, М. В. Злыгостов, С. В. Разумов,
А. Г. Гагарин, А. Г. Алтынников
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

Влияние давления рабочего газа на компонентный состав и свойства тонких пленок титаната бария–стронция¹

Исследовано влияние давления рабочего газа и тока разряда в процессе ионно-плазменного распыления на параметры осаждаемых сегнетоэлектрических покрытий титаната бария–стронция. Поскольку давление рабочего газа влияет на длину термализации распыленных атомов, его изменение в процессе осаждения позволяет менять компонентный состав осаждаемой пленки. Изменение тока разряда приводит к изменению скорости роста пленки.

Высокочастотное магнетронное распыление, тонкие пленки, титанат бария–стронция, 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 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (Barium Strontium Titanate – BST), электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах [4]. В настоящее время на базе тонких пленок BST 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 пленки, механизмы за-

рождения пленки на подложке и на ее дальнейший рост, что, в свою очередь, определяет такие важные структурные характеристики, как фазовый состав, размеры кристаллитов, морфологию поверхности пленки и качество переходных слоев. В связи с этим целью представленной в настоящей статье работы явилось 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 пленки 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 осуществлялось в течение 60 мин при температуре 800 °С. 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. Для каждого образца были получены энергетические спектры обратнорассеянных ионов в режиме произволь-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05147 офи_м) и при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" (соглашение № 14.608.21.0002 от 27.10.2015 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60815X0002)).

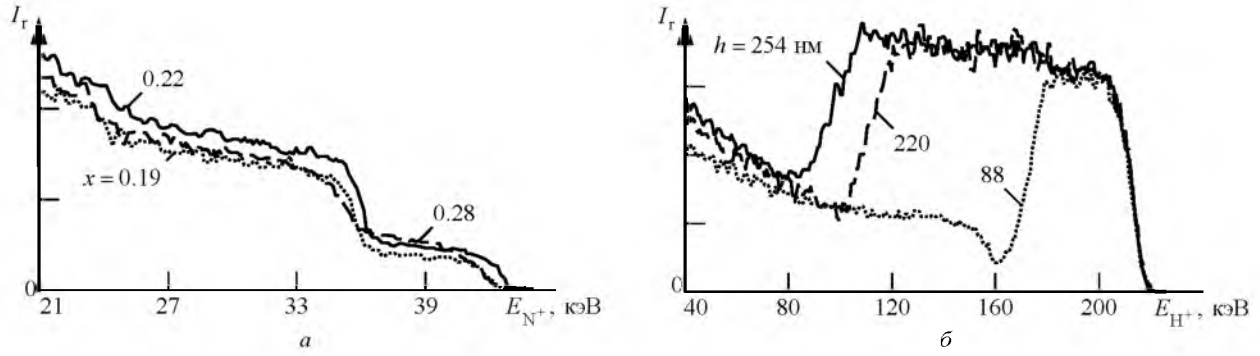


Рис. 1

ной ориентации их пучка. Измерения велись на ионах N^+ и H^+ при энергии ионов 227 кэВ. Обратнорассеянные ионы азота регистрировались электростатическим анализатором с углом рассеяния 120° , протоны – полупроводниковым спектрометрическим детектором и импульсным амплитудным анализатором с углом рассеяния 124° .

На рис. 1 представлены энергетические спектры $I_T(E)$, полученные в результате компьютерного моделирования. Путем сопоставления экспериментально измеренных и расчетных модельных спектров определялись состав пленок и их толщина. Измерения на азоте позволили с высокой точностью определить среднее соотношение Ba/Sr в диапазоне глубин 0...16 нм от поверхности (рис. 1, а). По измерениям на протонах определена толщина пленок (рис. 1, б). Технологические параметры получения образцов и данные по измеренному соотношению Ba/Sr и толщине пленок представлены в таблице.

В общем случае диапазон давлений рабочего газа в процессе ВЧ-магнетронного ионно-плазменного распыления сегнетоэлектрических керамических мишеней составлял 0.1...100 Па, что соответствует скоростям осаждения пленок порядка 10...0.1 нм/мин [2]. Изменяя давление рабочего газа, можно влиять на длину термализации [9], 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 газо-

вой 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 [9]. Так как длина термализации определяется частотой столкновений распыленных частиц с атомами рабочего газа, то увеличение давления приводит к уменьшению длины термализации. Следовательно при увеличении давления рабочего газа плотность "диффузионного" потока приходящих на подложку атомов Ba будет возрастать и параметр стехиометрии x в пленке будет увеличиваться.

На рис. 2 приведены изображения поверхности BST-пленок, полученных при различных давлениях кислорода. Пленка, осажденная при 2 Па, сформирована из примерно одинаковых кристаллитов размером порядка 50 нм; шероховатость поверхности составляет порядка 5 нм. Пленка, полученная при давлении кислорода 60 Па, напротив, состоит из кристаллитов, сильно отличающихся по размеру, с рельефом порядка 15...20 нм.

С. А. Кукушкиным и В. В. Слезовым в [10] показано, что время жизни адатома на поверхности подложки сильно зависит от плотности потока компонентов, приходящих на подложку, т. е. от мощности источника осаждаемых атомов. В зависимости от плотности потока можно выделить сильные и слабые источники осаждаемого вещества [11], которым соответствуют высокие и низкие пересыщения соответственно. При сильных источниках скорость доставки атомов к подложке

Номер образца	Давление O_2 , Па	Ток разряда, мА	Компонентный состав: x	Измеренная толщина (h), нм
2115	2	180	0.19	254
2119	10	180	0.22	220
2126	60	180	0.28	88

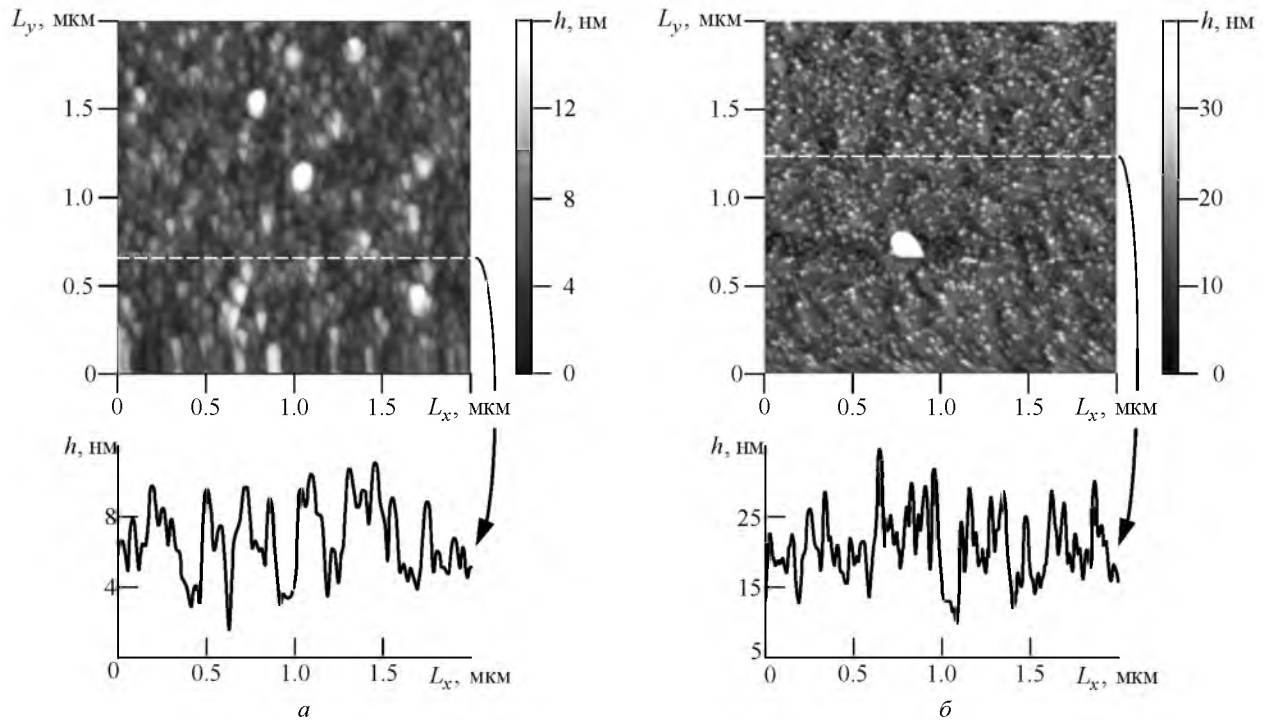


Рис. 2

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 плотить все приходящие атомы таким образом, что пересыщение будет падать. При этом кристаллиты будут иметь сильный разброс по размерам.

В описанной работе исследовано влияние давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного распыления на свойства осаждаемых СЭ-покрытий. Показано, что увеличение давления кислорода при осаждении многокомпонентных СЭ-оксидов мето-

дом ионно-плазменного распыления приводит к обогащению пленки тяжелым компонентом и, следовательно, увеличению параметра кристаллической решетки. Также показано, что изменение давления влияет на морфологию поверхности осаждаемой пленки. Кроме того, увеличение давления приводит к увеличению шероховатости и размера зерен. Следовательно, при изменении давления рабочего газа и создании в процессе роста пленки направленных потоков одних компонентов на подложку и диффузионных потоков других появляется возможность получать покрытия с переменным параметром x по толщине пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmed A., Goldthorp I. A., Khandani A. K. Electrically tunable materials for microwave applications // *Appl. Phys. Rev.* 2015. Vol. 2, iss. 1. P. 011302.
2. Gevorgian S. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems. Physics, Modelling, Fabrication and Measurements.* London: Springer, 2009. 416 p.
3. *Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications* / K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter // *J. of Electroceramics.* 2003. Vol. 11, iss. 1. P. 5–66.
4. *Advances in Ferroelectrics* / ed. by A. P. Barranco. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. 542 p.
5. Сверхвысокочастотные свойства сегнетоэлектрических варикондов на основе пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с Mg-содержащей добавкой / А. В. Тумаркин, Е. Р. Тепина, Е. А. Ненашева, Н. Ф. Картенко, А. Б. Козырев // *ЖТФ.* 2012. Т. 82, вып. 6. С. 53–57.
6. Волноводно-щелевой 60 ГГц фазовращатель на основе BSTO сегнетоэлектрической пленки / А. Б. Козырев, М. М. Гайдуков, А. Г. Гагарин, А. В. Тумаркин, С. В. Разумов // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28, вып. 6. С. 51–56.
7. Millimeter-Wave Loaded Line Ferroelectric Phase Shifters / A. Kozyrev, A. Ivanov, O. Soldatenkov, A. Tumarkin, S. Ivanova, T. Kaydanova, J. D. Perkins, J. Alleman, D. S. Ginley, L. Sengupta, L. Chiu, X. Zhang // *Integrated Ferroelectrics.* 2003. Vol. 55. P. 847–852.
8. Влияние температуры подложки на начальные стадии роста пленок титаната бария-стронция на сапфире / А. В. Тумаркин, И. Т. Серенков, В. И. Сахаров, В. В. Афросимов, А. А. Одинец // *ФТТ.* 2016. Т. 58, вып. 2 С. 354–359.
9. Вольпяс В. А., Козырев А. Б. Термализация атомных частиц в газах // *ЖЭТФ.* 2011. Т. 140, вып. 1. С. 196–204.

10. Кукушкин С. А., Слезов В. В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). М.: Наука, 1996. 304 с.

11. Kukushkin S A. Evolution processes in multi-component and multiphase films // Thin Solid Films. 1992. Vol. 207, iss. 1-2. P. 302-312.

A. V. Tumarkin, A. Yu. Popov, M. V. Zlygostov, S. V. Razumov, A. G. Gagarin, A. G. Altynnikov
Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

Influence of Deposition Pressure on Component Composition and Properties of Barium Strontium Titanate Thin Films

Influence of deposition pressure on the properties of ferroelectric barium strontium titanate thin films obtained by RF magnetron sputtering has been investigated. It has been shown that the deposition pressure affects the component composition of the films as the spatial zone of atomic particle thermalization changes significantly. Influence of deposition pressure on growth rate and, hence, on film thickness has been studied.

RF magnetron sputtering, thin films, barium strontium titanate (BST), deposition pressure, composition, Rutherford backscattering (RBS), thermalization distances, atomic-force microscopy

Статья поступила в редакцию 1 июля 2016 г.