

УДК 533.9.082.5

Закономерности формирования скопления пылевых частиц в плазме кислородного емкостного высокочастотного разряда при распылении мишени титаната бария-стронция

С.Х. Алихаджиев, П.С. Пляка, Г.Н. Толмачев

Экспериментально исследовались закономерности формирования пылевого скопления в виде тонкого диска при распылении керамической мишени титаната бария-стронция в кислородном емкостном высокочастотном разряде. Получены зависимости положения и плотности пылевого диска от параметров разряда. Изучено влияние на плотность облака положения и электрического потенциала диска, имитирующего подложку. Впервые собраны пылевые частицы, сформировавшиеся в разряде при распылении керамической мишени сложного оксида. Исследован их химический состав и размеры.

PACS: 52.50.Jm

Ключевые слова: высокочастотный газовый разряд, керамическая мишень, сложный оксид, пылевая плазма, наночастицы.

Введение

За последние годы достигнуты серьезные успехи в технологии напыления тонких пленок сложных оксидов (ТПСО) в кислородном емкостном высокочастотном разряде (ЕВЧР). В отличие от магнетронного ВЧ-разряда пленка растет в области отрицательного свечения и подвергается действию пучковых электронов высоких энергий. В процессе напыления происходит не только перенос на подложку материала распыляемой мишени, но и кристаллизация пленки, причем последующего отжига не требуется. Полученные пленки со свойствами сегнетоэлектрика и мультиферроика исследовались в ведущих лабораториях мира, где подтверждена высокая однородность кристаллической структуры и практически атомарная гладкость поверхности [1]. ТПСО уже находят применение в интегральных СВЧ-устройствах и имеют хорошие перспективы в интегральной оптике [2].

Несмотря на очевидные успехи технологии, по-прежнему остается неясен механизм переноса вещества. В молекулярном виде сложные оксиды не существуют, в их состав входят 2–3 металла, обладающих разной летучестью, и кислород. При атомарном переносе вещества весьма затруд-

нительно обеспечить оседание этих элементов на подложку в заданных пропорциях и обеспечить условия синтеза. Существует гипотеза, что рост пленки происходит в результате оседания на нее динамических кластеров, которые формируются из пылевых частиц, образующихся при распылении материала мишени [1, 3].

Известно, что при распылении керамической мишени цирконата-титаната свинца (PZT) в емкостном ВЧ-разряде при отсутствии подложечного блока на границе слоя пространственного заряда происходит накопление микрочастиц в виде тонкого диска [4]. В то же время при наличии подложки с блоком нагрева такое скопление не наблюдается.

Учитывая важность поведения пылевой компоненты в плазме разряда при распылении керамических мишеней сложных оксидов для дальнейшего развития технологии напыления тонких пленок, целью данной работы было исследование закономерности формирования пылевого скопления в виде тонкого диска при распылении керамической мишени другого сегнетоэлектрика — титаната бария-стронция (BST) в кислородном емкостном высокочастотном разряде

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в камере разрядного напыления при режимах, близких к оптимальным для синтеза тонких пленок BST [5]. Схема экспериментальной установки описывалась ранее [6]. Луч He–Ne лазера ЛГН-118 диаметром 2 мм и мощностью 25 мВт направлялся вертикально вниз в промежуток мишень–подложка параллель-

Алихаджиев Сайдагомед Хаважиевич, ассистент.

Пляка Павел Стефанович, научный сотрудник.

Толмачев Геннадий Николаевич, зав. отделом.

Южный научный центр РАН.

Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41.

E-mail: pavstef@mail.ru; tolm@ip.rsu.ru

Статья поступила в редакцию 25 октября 2013 г.

© Алихаджиев С.Х., Пляка П.С., Толмачев Г.Н., 2013

но поверхности мишени. Для визуализации пылевого облака мощности лазера оказалось достаточно, а помехи оптической системе регистрации были значительно ниже, чем при использовании импульсного лазера на парах меди [4]. В перпендикулярном лазерному лучу направлении был помещен монохроматор МДР-23 с дополнительной входной щелью, позволяющей вырезать излучение из узкого слоя разрядного промежутка.

Изменение угла между падающим и регистрируемым излучением не предусматривалось, поскольку лишь для частиц размером более 0,5 мкм рассеянная компонента ориентирована преимущественно вперед внутри конуса с диапазоном углов около 15° . Если значение диаметра находится между 0,2 и 0,5 мкм, то наблюдается промежуточное рассеяние Рэля-Ганса, которое более изотропно. Для частиц диаметром менее 0,2 мкм доминирует рассеяние Рэля с незначительной угловой зависимостью, исчезающей при диаметре частиц менее 40 нм [7]. Таким образом, для частиц широкого диапазона размеров исследование угловых зависимостей рассеяния малоинформативно.

Регистрируемый ФЭУ сигнал поступал на усилитель и далее на компьютерную плату сбора данных. Лазер и монохроматор оставались неподвижными, а напылительная камера располагалась на подвижной платформе и перемещалась шаговым двигателем для сканирования пространства мишень—подложка. 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.

Использовалась мишень состава Ва (0,8) Sr (0,2) TiO₃ диаметром 48 мм. Для экспериментов вместо подложечного блока с нагревателем был установлен металлический диск диаметром 80 мм, параллельный плоскости мишени. Диск был изолирован от корпуса камеры, но имел электрический контакт для подключения внешних устройств. Его можно было перемещать через шлюз вдоль оси камеры при помощи микрометрического винта.

После зажигания разряда через некоторое время (от 3 до 8 минут, в зависимости от режима разряда) вблизи мишени на границе темного пространства образовывалось облако пылевых частиц. Оно возникало сначала вблизи оси разряда, а затем увеличивалось в диаметре до 35–40 мм. При высокой плотности его можно видеть и без лазера в свете разряда как тонкий диск молочного цвета. Он всегда был меньше диаметра мишени и расположен симметрично относительно ее цен-

тра, причем толщина диска менее 1 мм. Обнаружено оптимальное значение мощности, равное 280 Вт, при котором плотность облака максимальна.

Результаты и обсуждение

При распылении керамической мишени в ВЧ-разряде поток ионов выбивает с ее поверхности не только отдельные атомы, но и крупные микро- и наноразмерные фрагменты. Приобретая в плазме отрицательный заряд, микрочастицы скапливаются в потенциальной ловушке, образующейся на границе слоя пространственного заряда (СПЗ) [8, 9] и в тлеющем разряде постоянного тока, и в асимметричном емкостном ВЧ-разряде. На рис. 1 показаны распределения интенсивности свечения ионов кислорода вдоль разрядной камеры и интенсивность рассеянного пылевым облаком лазерного излучения. Максимум кривой (B) находится непосредственно за границей СПЗ, энергия пучковых электронов вблизи этой точки максимальна, а дальше экспоненциально спадает, что отражается и интенсивности свечения. Пылевое облако формируется на 0,5 мм ближе к мишени, разница соответствует примерно длине свободного пробега пучковых электронов. Разрешающая способность оптической системы по координате x составляет, примерно, 1 мм, поэтому пик на кривой (C) размыт. Скопление пыли частично задерживает электроны, частично поглощает их энергию и излучение ионов кислорода, поэтому на кривой (A) наблюдается провал.

Полученные результаты несколько расходятся с исследованиями обратного поля в тлеющем разряде постоянного тока в гелии [8]. Авторы при давлении гелия 0,3 Торр обнаружили достаточно протяженную потенциальную яму глубиной до 1,2 эВ, вся область которой простирается на 14 мм.

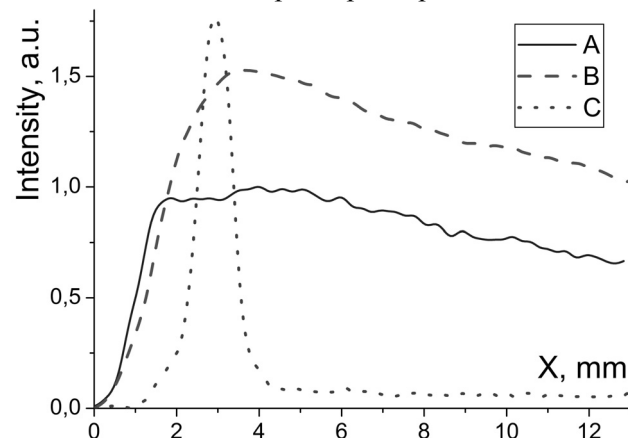


Рис. 1. Осевое распределение интенсивностей свечения иона кислорода (441,4 нм) в присутствии облака пыли (A), без пыли (B) и рассеянного лазерного излучения (C). Материал мишени BST, давление кислорода 0,5 Торр, ВЧ-мощность 280 Вт.

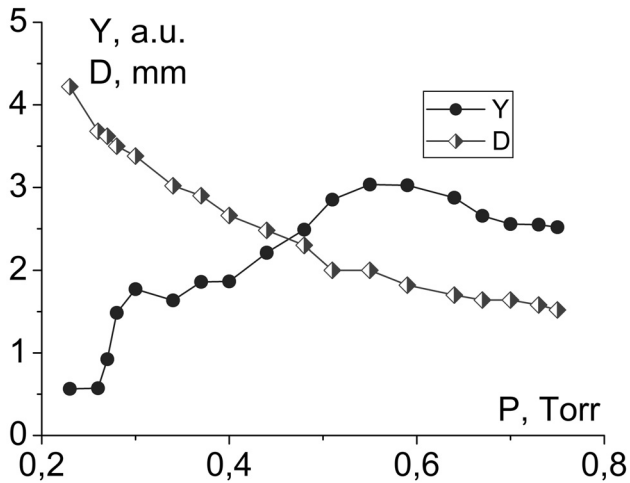


Рис. 2. Зависимость плотности облака и его положения относительно мишени от давления.

Кроме того, обратное поле зарегистрировано дальше от катода, чем максимум свечения, который в публикации [8] принимают за положение границы катодного слоя. В наших экспериментах толщина пылевого диска, соответствующая протяженности потенциальной ловушки, была менее 1 мм [4, 6]. Помимо большей массы кислорода, по сравнению с гелием, сжатие ловушки можно объяснить искажающим действием на поле большого количества отрицательно заряженных пылевых частиц. Что касается определения границы катодного пространства, то ближе к ней находится пылевое облако, чем максимум свечения разряда, который, несомненно, принадлежит уже области отрицательного свечения [10].

Изменение рабочего давления в разрядной камере приводило к изменению как величины максимума рассеяния, пропорционального плотности пылевых частиц, так и его положению в пространстве. Понижение давления отдаляло облако пыли от мишени вместе с границей СПЗ. Плотность же пылевых частиц была максимальна при

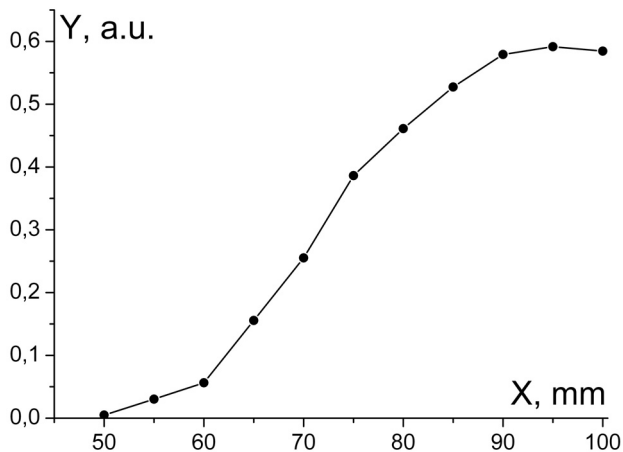


Рис. 3. Зависимость плотности пылевого облака от положения диска.

некотором оптимальном давлении, которое оказалось равно 0,57 Торр. Результаты экспериментов показаны на рис. 2. Положение пылевого облака изменялось в соответствии с универсальной зависимостью постоянства произведения $p \cdot d$, где p — давление, d — толщина темного катодного пространства. Погрешность составляла не более 5%, если предположить, что $d = 0,8 \cdot D$, где D — расстояние от мишени до центра пылевого диска. Облако имеет хоть и малую, но конечную толщину и находится не на границе СПЗ, а за ней.

Присутствие вблизи мишени подложки нарушает распределение продольного электрического поля, в частности, за счет отражения части пучковых электронов, и, как следствие, потенциальная ловушка не образуется [4]. В результате, пылевые частицы, присутствующие в разряде, нигде не скапливаются, а распространяются по объему камеры, достигая в т.ч. и поверхности подложки.

В эксперименте имитирующий подложку диск перемещался при помощи микрометрического винта относительно мишени, и измерялась интенсивность рассеиваемого света лазера. На рис. 3 показана полученная зависимость плотности пылевого облака от расстояния мишень-диск.

Влияние диска на пылевое облако начинает сказываться ближе 90 мм. Приближение отражающего пучковые электроны экрана постепенно уменьшает глубину потенциальной ловушки, что снижает плотность облака микрочастиц. Скопление частиц не происходит, начиная с расстояния, равного 50 мм. В режиме напыления пленок подложка находится на расстоянии 10–40 мм от распыляемой мишени.

Было установлено, что на глубину потенциальной ловушки и, соответственно, на плотность облака влияет также потенциал подложки. При подаче отрицательного потенциала плотность облака снижалась, начиная с -20 В, и падала почти

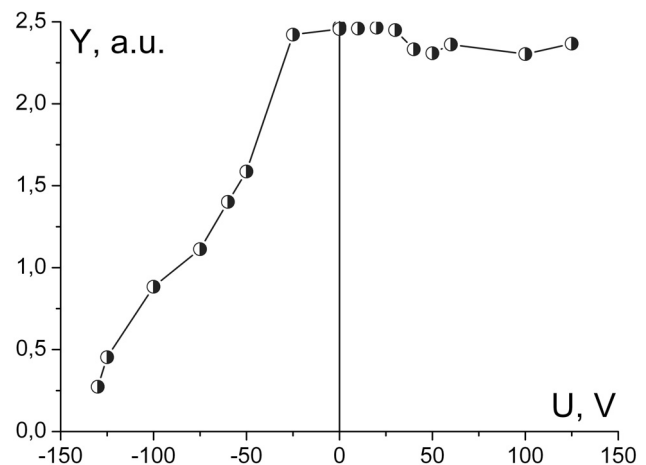


Рис. 4. Зависимость плотности облака микрочастиц от потенциала диска.

до нуля при напряжении -125 В. При большем напряжении зажегся второй разряд с поверхности металлического диска.

Положительный потенциал влияния на плотность облака не оказывал, соответствующие результаты показаны на рис. 4. Расстояние от мишени до экрана равнялось 70 мм, при котором уже заметно влияние экрана на глубину ловушки. Амплитуда ВЧ-напряжения была около 600 В.

Экстраполируя кривую, можно считать напряжением, полностью уничтожающим потенциальную яму, величину 140 В. Зная расстояние от мишени до экранирующего диска и пылевого облака, можно оценить глубину формирующейся в отсутствие мешающих факторов потенциальной ловушки. Величина потенциального барьера составляет около 5 В, энергия удержания в таком поле способна препятствовать действию силы тяжести пылевых частиц диаметром до 400 нм с зарядом всего 100 электронов. В реальных условиях заряд частиц такого размера значительно больше, т.к. 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. Количество частиц в облаке определяется только их суммарным зарядом и величиной потенциальной ямы, способной их удержать. При мощности ниже 150 Вт, пылевое облако не образовывалось, при мощности 280 Вт плотность облака достигала максимума, а при дальнейшем увеличении снижалась, причем диапазон изменений достигал десятков раз.

При изменении геометрии разряда путем введения керамического цилиндра ниже зоны отрицательного свечения была найдена конфигурация, в которой образовывалось дополнительное пылевое облако. Оно формировалось ниже разрядного промежутка вблизи металлической стенки катодного блока над керамическим цилиндром. Пыль, образовавшаяся в разряде при распылении керамической мишени и скапливавшаяся в дополнительном облаке, удалось собрать. Это позволило провести дополнительные исследования размеров и состава частиц. Методом рентгеновской спектроскопии получена идентичность химического состава пылевых частиц и исходной керамической мишени. На рис. 5 показано одно из изображений этой пыли, полученных при помощи электронного микроскопа FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Диапазон размеров частиц оказался очень широк, а именно, от 14 до 800 нм.

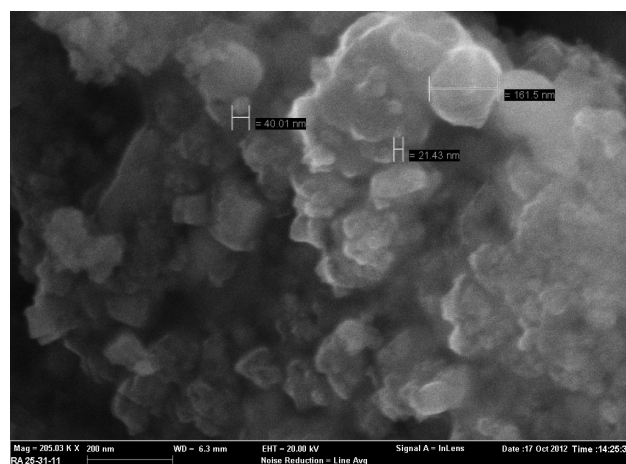


Рис. 5. РЭМ-изображение пылевых частиц. Выделены наночастицы, диаметром 21 нм, 40 нм и 161 нм.

Заключение

В асимметричном емкостном ВЧ-разряде при распылении керамической мишени ВСТ в кислороде при давлении около $0,5$ Торр образуется облако пылевых частиц в виде диска толщиной менее 1 мм и диаметром от 10 до 40 мм. Облако заряженных частиц формируется в потенциальной ловушке и удерживается только электростатическим полем вблизи границы СПЗ за катодным пространством в начале области отрицательного свечения. Приближение к мишени керамического или металлического диска на расстоянии ближе 90 мм приводит к монотонному ослаблению потенциальной ловушки и уменьшению плотности пылевого облака.

Положение пылевого диска смещается с изменением давления в соответствии с законом постоянства произведения давления и толщины катодного слоя. Существуют оптимальные давления и мощность, при которых плотность скопления частиц максимальна. Получена зависимость плотности пылевого облака от потенциала металлического диска, имитирующего подложку. Результаты позволили оценить глубину потенциальной ямы и масштаб действующих на пылевую частицу сил. Изменяя геометрию разряда, удалось добиться формирования дополнительной потенциальной ловушки и впервые собрать пылевые частицы, сформировавшиеся в разряде при распылении керамической мишени сложного оксида. Методом лазерной сканирующей и электронной микроскопии определены размеры собранных частиц. Исследования пылевых скоплений с учетом их динамики и изучение собранных пылевых частиц будут продолжены.

Литература

1. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Юзюк Ю.И., и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 3. С. 536

2. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. —М.: Энергоатомиздат. 2011

3. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 87

4. Зинченко С. П., Толмачёв Г. Н. // Прикладная физика. 2012. № 5. С. 53

5. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. — Ростов на Дону: Изд-во ЮНЦ РАН. 2008.

6. Казарян М.А., Морозова Е.А., Пляка П.С. // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 2. С. 58

7. Selwyn G.S. Optical characterization of particle traps // Plasma Sources Sci. Technol. 1994. No. 3. P. 340

8. Кудрявцев А.А., Нисимов С.У., Прохорова Е.И., Слышов А.Г. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 17. С. 104

9. Sommerer T.J., et al. // Appt. Phys. Lett. 1991. V. 59. No. 6. P. 636

10. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. —М.: Наука, 1987.

Dust particle cloud forming principles in oxygen capacitive radiofrequency discharge plasma under barium-strontium titanate target sputtering

S.H. Alikhadjiev, P.S. Plyaka, and G.N. Tolmachev

Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences
41 Chehova str., Rostov-on-Don, 344006, Russia
E-mail: pavstef@mail.ru

Thin disk form dust cloud forming principles under barium-strontium titanate ceramic target sputtering in oxygen capacitive radiofrequency discharge. Dust disk position and density principles from discharge parameters are recovered. Substrate simulated disk position and electric potential influence on cloud density is explored. Dust particles, forming in discharge under complex oxide ceramic target sputtering, have been first collected. Their chemical composition and dimensions have been investigated.

PACS: 52.50.Jm

Keywords: radiofrequency gaseous discharge, ceramic target, complex oxide, dust plasma, nanoparticles.

Bibliography — 10 references

Received October 25, 2013