

УДК 539.23539.216.2

## ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ВЧ-КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2021 г. А. В. Павленко<sup>1</sup>, \*, С. П. Зинченко<sup>1</sup>, Д. В. Стрюков<sup>1</sup>, А. Г. Федоренко<sup>1</sup>, А. В. Назаренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный научный центр Российской академии наук, пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

\*e-mail: antvpr@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 28.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Одностадийным методом ВЧ-катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  в кислородной атмосфере на подложки  $\text{MgO}(001)$  в различных условиях (при различных величинах внешнего поля смещения) синтезированы пленки ниобата бария-стронция. Показано, что наличие смещающего напряжения в зависимости от его полярности приводит либо к увеличению потока структурообразующих элементов к подложке, либо к снижению и, как следствие, — к изменению скорости роста пленок без ухудшения морфологии поверхности, структурного совершенства и появления примесных фаз. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

**Ключевые слова:** ниобат бария-стронция, тонкие пленки, структура, ВЧ-распыление

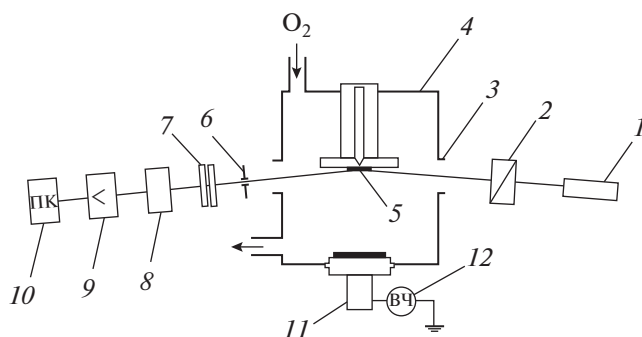
**DOI:** 10.31857/S0002337X21040114

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные пленки нелинейных диэлектриков (пиро- и сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и мультиферроики) в настоящее время находят все большее применение в устройствах функциональной микроэлектроники различного рода [1, 2]. Это связано с развитием методов их синтеза, что позволяет получать пленочные структуры с заданными или новыми свойствами [1, 3]. В частности, газоразрядные способы напыления (магнетронное и ВЧ-катодное распыления) успешно зарекомендовали себя при изготовлении наноразмерных пленок сложных оксидов кислородно-октаэдрического типа (перовскиты, ТВБ, слоистые структуры). В таких системах нейтральные и ионизованные продукты распыления от катода-мишени транспортируются к подложке, где и происходит синтез пленочной структуры [4]. В результате на электрически изолированной подложке возникает т. н. потенциал автосмещения, который зачастую отрицателен, и его величина является результатом установившегося равновесия двух токов на подложку: положительно заряженных ионов и отрицательно заряженных ионов и электронов. Потенциал автосмещения имеет тенденцию следовать изменению потенциала плазмы около изолированной подложки.

Наличие потенциала смещения подложки может влиять на процессы в плазме и, как следствие, на результаты напыления, что неоднократно отмечалось в литературе. Поскольку автосмещение является следствием плазменных процессов в разряде, его варьирование возможно при изменении внешних технологических параметров и условий разряда (давления и рода рабочего газа, вводимой в разряд мощности и т.д.). Однако стоит отметить, что даже незначительное отклонение последних от оптимальных для напыления значений зачастую приводит к негативному результату синтеза (появлению примесных фаз и т.д.). В этой связи независимое от технологических параметров разряда варьирование потенциала подложки, с нашей точки зрения, может являться приемлемым механизмом управления процессами в плазме разряда и, как следствие, результатами напыления.

Детальные исследования влияния потенциала подложки на процессы в плазме и на результаты напыления проведены для метода магнетронного напыления пленок [5–7]. Возникает вопрос: возможно ли распространение полученных результатов с магнетроном на другие газоразрядные методы напыления и, в частности, на активно применяемый метод ВЧ-катодного реактивного распыления? С нашей точки зрения, невозможно в силу существенного различия условий, при



**Рис. 1.** Схема установки для напыления пленок и текущего контроля их формирования: 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – входное и выходное окна камеры, 4 – камера, 5 – подложка, 6 – диафрагма, 7 – фильтры, 8 – фотоприемник, 9 – усилитель, 10 – ПК, 11 и 12 – катодный узел и генератор.

которых идут синтез и кристаллизация пленок в этих двух методах. Во-первых, при магнетронном напылении применяется термический отжиг образца после напыления, т.е. по окончании внешнего полевого воздействия. Метод ВЧ-катодного реактивного распыления является строго одностадийным, что позволяет сохранять полевое воздействие в ходе всего процесса напыления. Во-вторых, синтез в плазме ВЧ-катодного распыления проходит при существенно более высоких давлениях реактивного газа (до 1 торр) по сравнению с магнетроном (менее 0.01 торр), что определяет существенно различающиеся плазменные процессы. И последнее, в магнетронных распылительных системах помимо электрического поля работает и магнитное поле, влияющее на движение заряженных частиц, чего нет в методе ВЧ-катодного распыления. Учитывая, что эта проблема в методе ВЧ-катодного распыления применительно к синтезу сегнетоэлектрических материалов однозначно не решена, а в перспективе варьирование потенциала подложки может выступить одним из способов управления свойствами синтезируемых объектов, исследования в этом направлении являются несомненно актуальными.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния двуполярного внешнего электрического полевого воздействия на условия синтеза, фазовый состав, кристаллическую структуру и морфологию тонких пленок ниобата бария-стронция состава  $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN50) в процессе их напыления в ВЧ-газоразрядной плазме при катодном распылении мишени.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газоразрядное ВЧ-напыление пленок SBN50 в течение 60 мин проводилось на установке “Плазма-50-СЭ”. В качестве подложки использовался

монокристаллический MgO среза (001) толщиной 0.5 мм (производитель — фирма MTE Corporation, USA). Керамическая мишень  $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_2\text{O}_6$  была изготовлена в отделе ИМиНТ НИИФ ЮФУ. В ходе напыления смещающая разность потенциалов прикладывалась к корпусу камеры напыления (масса) и, поскольку использовалась диэлектрическая подложка, к изолированному металлическому электроду, на котором она размещалась. В таком варианте прикладываемое электрическое поле локализовалось в зоне отрицательного свечения разряда, где проходит формирование кластерного облака для последующей его кристаллизации на подложке [1]. Для исследования влияния потенциала смещения на скорость роста пленок применялся текущий интерференционный контроль толщины пленок на подложке. В качестве измеряемого параметра для текущего контроля использовалась зависимость от времени напыления интенсивности отраженного от объекта лазерного излучения TH-поляризации, которое регистрировалось с помощью системы, представленной на рис. 1.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографированием с использованием рентгеновского измерительного комплекса РИКОР (Cu-излучение).

Микроструктуру тонких пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда = 17 пА. Элементный анализ проводился с использованием энергодисперсионной приставки INCA Energy. Интенсивность спектральных линий калибровалась на эталонном металлическом образце (кобальт). Оптические исследования пленок проводились на спектральном эллипсометре “Эллипс-1991”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что при используемых оптимальных технологических условиях напыления (начальная температура подложки  $\sim 400^\circ\text{C}$ , давление кислорода 0.5 торр, ВЧ-мощность 110 Вт) приложении смещающего поля по модулю более 150 В приводило к локальному дугообразованию в разряде, что негативно сказывалось на процессе осаждения пленки. С учетом этого были синтезированы 3 гетероструктуры: при отсутствии смещающего поля  $U = 0$  В ( $\text{SBN}_0$ ), при  $U = +150$  В ( $\text{SBN}_{+150}$ ) и  $U = -150$  В ( $\text{SBN}_{-150}$ ). В процессе синтеза эффективная температура подложки, измеряемая термопарой непосредственно возле подложки, во всех случаях была практически одинаковой и составляла  $515\text{--}520^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 приведены осциллирующие зависимости интенсивности отраженного зондирующе-

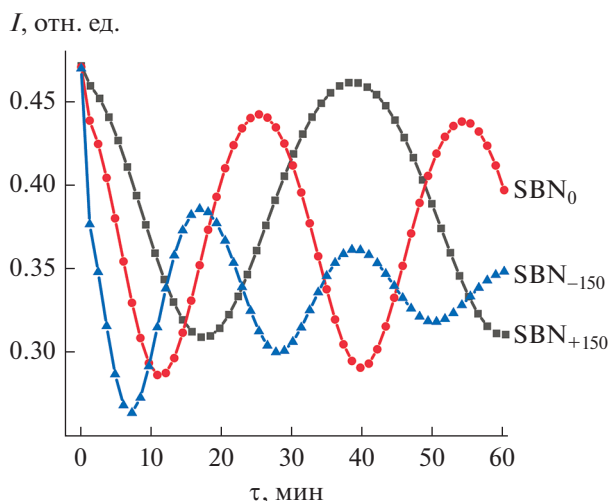


Рис. 2. Зависимости  $I(\tau)$  для пленок SBN50/MgO(001), выращенных при различных величинах потенциала смещения.

го излучения ( $I$ ) от растущей на подложке MgO пленки SBN50 при величине смещающего поля относительно земли (корпуса камеры напыления) 0, +150 и –150 В. Зависимости имеют осциллирующий характер, что обусловлено интерференционными процессами. Анализ этих данных показал, что рост пленок происходит в процессе синтеза непрерывно, при этом скорость их роста, оцененная по измеренным временным зависимостям интенсивности отраженного от структур лазерного излучения, составила 3.9, 5.3 и 6.9 нм/мин соответственно. Анализ спектров оптического пропускания пленок в диапазоне длин волн 400–1000 нм подтвердил полученные результаты.

Таким образом, наличие смещающего напряжения в зависимости от его полярности приводит либо к увеличению потока структурообразующих элементов к подложке, либо к снижению и, как следствие, к изменению скорости роста. Этот результат подтверждает тот факт [8, 9], что нейтральные продукты распыления мишени (атомы, кластеры) ионизируются в плазме разряда, а далее под действием поля или диффузионно движутся к подложке. Напряженность поля в отрицательном свечении газового разряда составляет единицы или десятки В/см, а прикладываемые нами поля (100–150 В/см) значительно превышают ее, что обеспечивает рост транспортного потока.

Результаты рентгendifракционного анализа пленок представлены на рис. 3, 4. В пленках, полученных как с приложением внешнего полевого воздействия во время напыления, так и без, не обнаружено следов примесных фаз. Пленки выращены эпитаксиально, вертикальная разориентировка не превышает  $1^\circ$  (вставка на рис. 3а), а азимутальная –  $2^\circ$ . Во всех пленках наблюдается формирова-

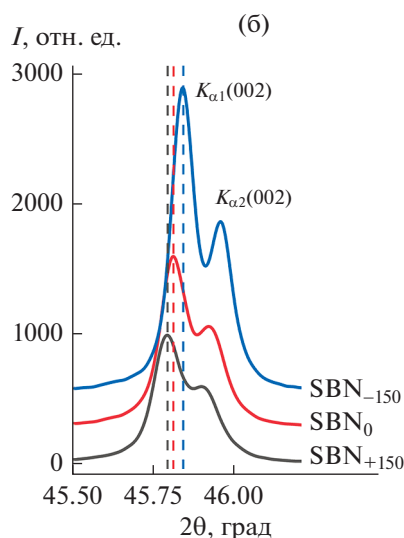
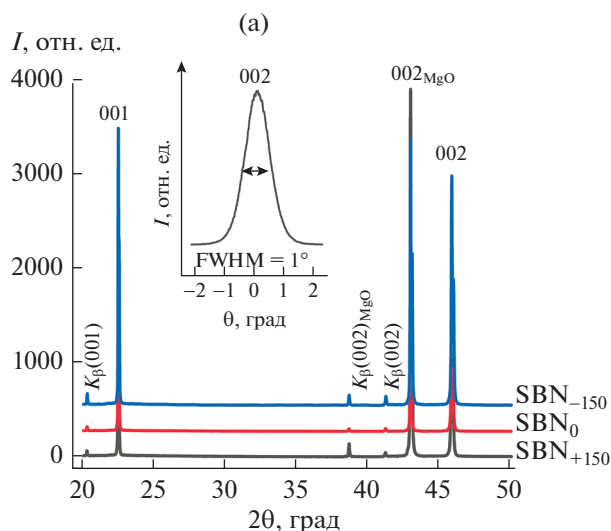
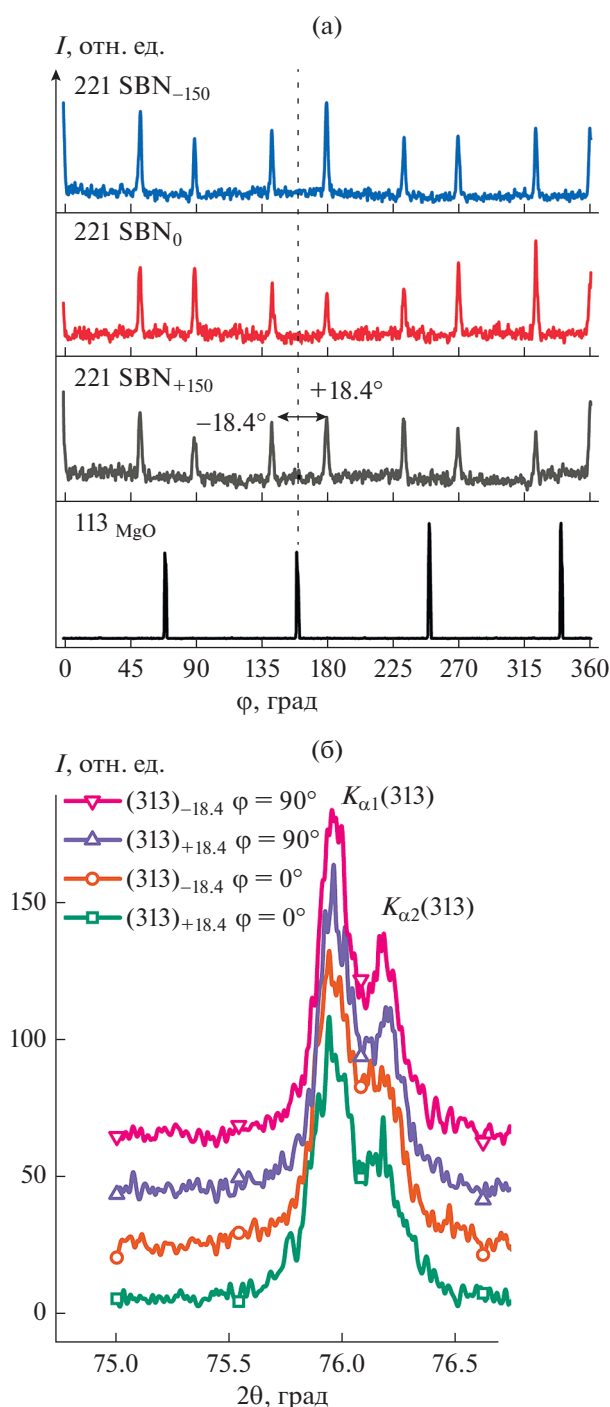


Рис. 3. Дифрактограммы  $\theta$ – $2\theta$ -сканирования пленок SBN50/MgO(001), полученных при различных величинах потенциала смещения; на вставке изображена кривая качания (а); прецизионная съемка рефлексов 002 (б).

ние двух типов ориентационных доменов (рис. 4а) аналогично работам [9, 10]. Поворот осей ориентационных доменов относительно осей подложки составляет  $+18.4^\circ$  и  $-18.4^\circ$ . С использованием асимметричной геометрии съемки были получены рентгенограммы отражений 313. Для всех исследованных пленок параметры элементарной ячейки ориентационных доменов не отличаются между собой, кроме того, параметры  $a$  и  $b$  в плоскости сопряжения совпадают.

Из полученных данных (рис 3б и 4б) видно, что в пленках приложение внешнего полевого воздействия во время напыления приводит к небольшому сдвигу угловых положений линий, что указывает на небольшое изменение дефор-

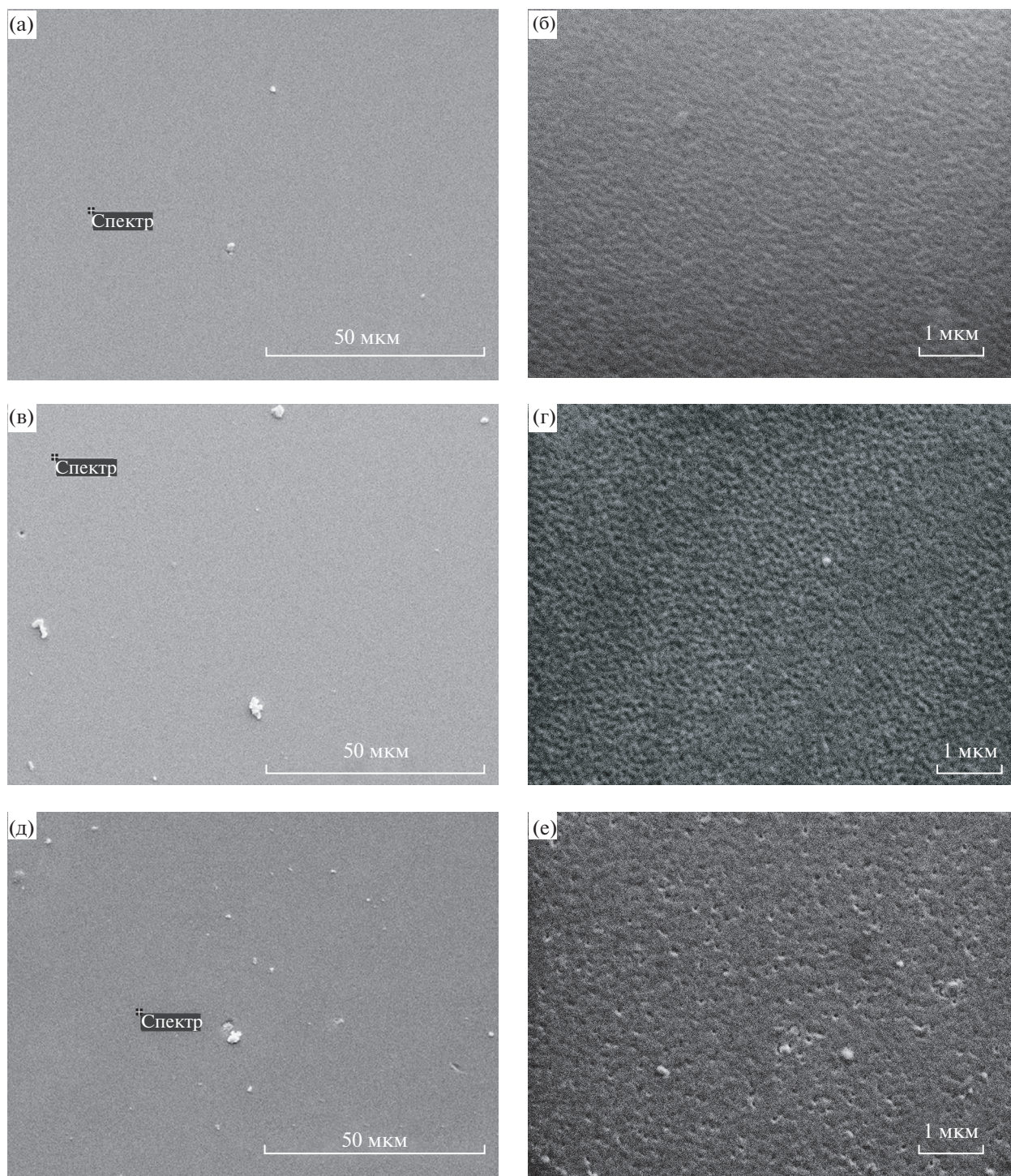


**Рис. 4.** Дифрактограммы  $\phi$ -сканирования рефлекса 221 пленок SBN50/MgO(001), полученных при различных величинах внешнего полевого воздействия во время напыления, и рефлекса 113 подложки MgO (а) и прецизионная съемка рефлексов 313 (б).

мации элементарной ячейки. Из положений максимумов рефлексов получены параметры элементарной ячейки в тетрагональном приближении. Параметры элементарной ячейки всех пленок практически равны между собой (для

SBN<sub>+150</sub>:  $c = 3.962 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $a = 12.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ; для SBN<sub>0</sub>:  $c = 3.960 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $a = 12.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ; для SBN<sub>-150</sub>:  $c = 3.959 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $a = 12.46 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ). Разница в параметрах пленок, полученных при разных величинах смещающего поля, составляет 0.003 и 0.2  $\text{\AA}$  в направлении нормали и в плоскости сопряжения соответственно, что лишь слегка превышает погрешность. При этом деформация элементарной ячейки относительно параметров объемного материала достигает значений 0.56% в направлении нормали к плоскости подложки и  $-0.26\%$  в плоскости сопряжения. То есть в плоскости сопряжения присутствуют деформации сжатия, а в направлении нормали — растяжения. Высокое структурное совершенство пленок подтверждается низкой величиной микродеформаций  $\Delta c/c = 0.0016\text{--}0.002$ , величина которой была определена из экспериментальных данных с использованием уравнения Стокса—Уилсона [11].

На рис. 5 приведены результаты электронно-микроскопических исследований химического состава и морфологии поверхности пленок. Анализ химического состава пленок по металлическим компонентам показал, что в рамках погрешности эксперимента элементный состав пленок не изменяется, что соответствует [10]. Поверхность пленок была достаточно гладкой; включений примесных фаз, макропор и иных дефектных включений не наблюдалось, что коррелирует с данными рентгendifракционного анализа и свидетельствует о достаточно высоком качестве полученных гетероструктур. Признаков наличия именно блочной структуры, сформированной выявленными ориентационными доменами, не выявлено. Сопоставление же микроснимков поверхности пленок позволяет сделать вывод о том, что при приложении отрицательного потенциала рельефность поверхности пленок снижается, в то время как положительного — возрастает. С нашей точки зрения, это главным образом может быть обусловлено следующим. Учитывая представленные результаты рентгendifракционного анализа, а также результаты [9], можно утверждать, что пленки ниобата бария-стронция данного состава растут по механизму Фольмера—Вебера [12]. Рост пленок в этом случае на первой стадии происходит посредством возникновения трехмерных зародышей на поверхности подложки MgO(001), которые в дальнейшем разрастаются в сплошную пленку. В этом случае шероховатость поверхности пленки по мере ее роста увеличивается [1]. Приложение смещающего потенциала, как мы отметили ранее, в зависимости от его знака либо увеличивает результирующую толщину пленки и, следовательно, шероховатость поверхности, либо снижает толщину и, соответственно, степень шероховатости.



**Рис. 5.** СЭМ-изображения поверхностей пленок  $SBN_{+150}$  (а, б),  $SBN_0$  (в, г) и  $SBN_{-150}$  (д, е).

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что использование при напылении пленок ниобата бария-стронция постоянного смещающего поля позволяет сохранить их однофазность и приводит к достаточно небольшим изменениям степени деформации элементарной ячейки пленки. Учитывая резуль-

таты работы [13], это позволяет предположить слабое влияние данного технологического фактора на оптические свойства пленок ниобата бария-стронция, однако при этом можно эффективно управлять скоростью роста пленок. Следует также отметить, что в случае приложения отрицательного смещения осаждаемый конденсат бомбарди-

руется преимущественно ионами кислорода, а при положительном смещении — электронами. Это, несомненно, может привести к изменению диэлектрических характеристик, а также, возможно, и доменной структуры сегнетоэлектрических пленок (например, униполярности), фазовый переход в которых достаточно сильно размыт и происходит при температурах более 100°C. Это будет изучено нами в дальнейших работах в рамках этого направления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние потенциала смещения на подложке на технологические характеристики, кристаллическую структуру и морфологию поверхности пленок SBN50, выращенных методом ВЧ-катодного распыления.

Установлено, что независимо от величины внешнего смещающего поля получены тонкие эпитаксиальные пленки SBN50 с высоким структурным совершенством и без образования примесей. Параметры элементарной ячейки, как и ее деформации, практически не зависят от величины внешнего смещающего поля.

В пленках SBN50/MgO в плоскости сопряжения обнаружены деформации сжатия, а в направлении нормали к поверхности подложки — растяжения.

Показано, что наличие смещающего напряжения в зависимости от его полярности приводит либо к увеличению потока структурообразующих элементов к подложке, либо к снижению и, как следствие, к изменению скорости роста без ухудшения морфологии поверхности и кристаллическости.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (№ госрегистрации 01201354247).

Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП “Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел” НИИФ ЮФУ и ЦКП “Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование разработка апробация)”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мухортов В.М., Юзюк Ю.И.* Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.

2. *Sando D., Yang Y., Paillard C., Dkhil B., Bellaiche L., Nagarajan V.* Epitaxial Ferroelectric Oxide thin Films for Optical Applications // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. P. 041108. <https://doi.org/10.1063/1.5046559>
3. *Рабе К.М., Ан Ч.Г., Трискон Ж.М.* Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. М.: Бинном. Лаб. знаний, 2012. 440 с.
4. *Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н., Машенко А.И.* Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда // *Журн. техн. физики.* 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 87–91.
5. *Берлин Е.В., Сейдман Л.А.* Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 528 с.
6. *Guruvenkata S., Ghatak, J., Satyam P.V., Rao M.G.* Characterization of Bias Magnetron-Sputtered Silicon Nitride Films // *Thin Solid Films.* 2005. V. 478. P. 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.031>
7. *Audronis M., Matthews A., Leyland A.* Pulsed-Bias Magnetron Sputtering of Non-Conductive Cgromia Films at Lov Substrate Temperature // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 035309. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/3/035309>
8. *Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н.* Создание наноразмерных монокристаллических пленок сложных оксидов путем трехмерного упорядочения атом-кластер—кристалл // *Вестн. Южного науч. центра РАН.* 2006. Т. 2. № 1. С. 30–36.
9. *Толмачев Г.Н., Ковтун А.П., Захарченко И.Н., Алиев И.М., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А.* Синтез, структура и оптические характеристики тонких пленок ниобата бария—стронция // *ФТТ.* 2015. Т. 57. №. 10. С. 888–891.
10. *Павленко А.В., Захарченко И.Н., Кудрявцев Ю.А., Киселева Л.И., Алихаджиев С.Х.* Структурные характеристики тонких пленок  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  в интервале температур 20°C–500°C // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 11. С. 1252–1256. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100115>
11. *Stokes A.R., Wilson A.J.C.* The Diffraction of X Rays by Distorted Crystal Aggregates-I // *Proc. Phys. Soc.* 1944. V. 56. P. 174. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>
12. *Volmer M., Weber A.* Nucleus Formation in Supersaturated Systems // *Z. Phys. Chem.* 1926. V. 119. P. 277. <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>
13. *Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Симонов В.И.* Атомное строение монокристалла  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и связь состав-структура-свойства в твердых растворах (Sr,Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // *ФТТ.* 2000. Т. 42. № 9. С. 1668–1672.