

УДК 543.427.34

ДИАГНОСТИКА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПЛЕНОК ЦТС НА ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

© 2019 г. В. Г. Бешенков^{1, *}, А. Г. Знаменский¹, В. А. Марченко¹, А. Н. Некрасов²

¹Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

²Институт экспериментальной минералогии РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

*E-mail: besh@iptm.ru

Поступила в редакцию 19.01.2019 г.

После доработки 07.03.2019 г.

Принята к публикации 10.03.2019 г.

Задача диагностики элементного состава пленок ЦТС (цирконат-титанат свинца) на платине решена методом рентгеноспектрального микроанализа. Полученные составы заметно отличаются в случае тонких (стандартная толщина 300 нм для микроэлектронных приложений) и толстых пленок (3 мкм для исключения влияния подложки на результаты анализа состава пленки), осажденных магнетронным распылением в идентичных условиях. Рассчитаны матричные поправки на обратное рассеяние электронов и флуоресцентное возбуждение для двух групп образцов. Показано, что указанные поправки, взятые в отношении для концентраций Ti/Zr и Pb/(Ti + Zr), не являются значимыми и не могут объяснить наблюдаемое различие в составах. Рассмотрен механизм формирования состава тонких пленок ЦТС на разных стадиях осаждения.

Ключевые слова: ЦТС, тонкие пленки, магнетронное распыление, рентгеноспектральный микроанализ.

DOI: 10.1134/S0207352819100056

ВВЕДЕНИЕ

Высокие сегнетоэлектрические параметры соединений $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ (цирконат-титанат свинца – ЦТС) и возможность изготовления на их основе разнообразных датчиков, ячеек энерго-независимой памяти, опто- и механоэлектронных устройств потребовали разработки методов осаждения пленок ЦТС. Магнетронное распыление, позволяющее реализовать осаждение многослойных пленочных структур на подложки промышленных размеров в одном вакуумном цикле, продолжает оставаться интенсивно изучаемым методом получения пленок сегнетоэлектриков.

При использовании рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) для исследования пленок ЦТС, осажденных магнетронным распылением керамической мишени ЦТС, наблюдается значительное отклонение элементного состава от ожидаемого. Необходимо выяснить, в какой степени на результаты анализа влияет присутствие слоя Pt, используемого в качестве базового электрода. Речь может идти, например, о формировании подложкой с большим средним атомным номером (Pt) мощного потока обратно рассеянных электронов [1]. Этот поток продуцирует воз-

никновение дополнительных вакансий на внутренних оболочках атомов Pb, Ti, Zr пленки, что, очевидно, сказывается на результатах анализа. Аналогичные соображения можно высказать при рассмотрении вклада флуоресцентного возбуждения как матричной поправки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

За эталонные (“истинные”) составы были приняты определенные методом РСМА составы керамической мишени ЦТС (модель полубесконечной среды с внесением матричных поправок). Чтобы найденный элементный состав в наибольшей степени соответствовал составу, заложенному при изготовлении мишени, подбирали условия измерений (ускоряющее напряжение, ток пучка, размер зонда, используемые для расчетов электронные оболочки). Эти условия считали оптимальными и далее их не изменяли. Тогда определенные составы заведомо “толстых” эталонных пленок (отсутствие пиков Pt или Si в спектрах РСМА при толщине пленок 3 мкм) также считали истинными.

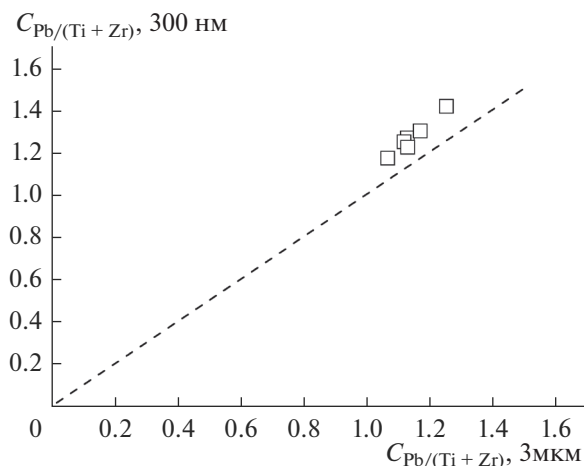


Рис. 1. Соотношение определенного и истинного составов Pb/(Ti + Zr) (атомных концентраций элементов C) тонких пленок ЦТС на платине.

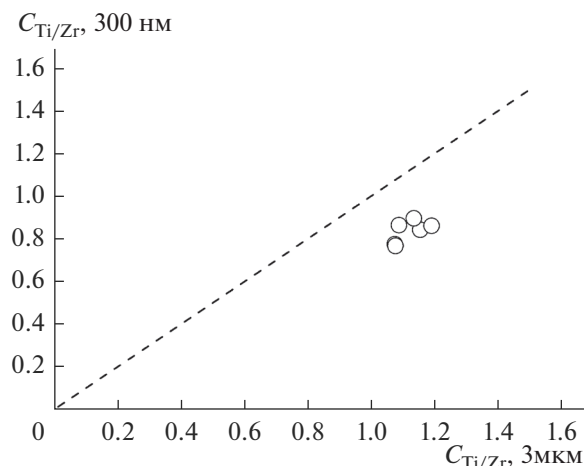


Рис. 2. Соотношение определенного и истинного составов Ti/Zr (атомных концентраций элементов C) тонких пленок ЦТС на платине.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили пленки ЦТС толщиной 300 нм, осажденные при высокочастотном магнетронном распылении керамических мишеней ЦТС состава $Pb_{1+x}(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_{3+x}$, где $x = 0.2, 0.3$. В качестве подложек были использованы пластины термически окисленного кремния с нанесенным слоем платины толщиной 200 нм (базовый электрод). Толщина слоя оксида кремния составляла 500 нм. Для улучшения адгезии платины к оксиду кремния использовали тонкие подслои оксида титана толщиной 30 нм. Осаждение пленок ЦТС проводили при комнатной температуре подложки (при этом происходил дополнительный разогрев подложки в плазме разряда до 120°C) в атмосфере аргона без добавления кислорода [2, 3]. По данным электронографических исследований пленки ЦТС были аморфными. Полученные пленки не отжигали. Элементный состав пленок определяли методом РСМА, реализованным на базе растрового микроскопа TESCAN VEGA II XMU (Tescan) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (Oxford Instruments). Спектры РСМА измеряли при малой плотности тока электронного пучка (прямоугольный растр размером 100 мкм) и ускоряющем напряжении 20 кВ. Для нахождения элементного состава использовали серии линий характеристического рентгеновского излучения TiK, ZrL, PbM, PtL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены полученные для пленок ЦТС толщиной 300 нм и 3 мкм отношения концентраций Pb/(Ti + Zr) и Ti/Zr, характеризующие содержание основных элементов в

атомных процентах (указанные отношения обычно приводят в литературе). Предполагалось, что эти рисунки могут быть использованы для пересчета наблюдаемых составов в истинные.

Можно видеть, что полученные составы тонких пленок (300 нм) на платиновом электроде (слой Pt толщиной 200 нм) отличаются от истинных (пленки ЦТС толщиной 3 мкм). Ранее [2, 3] были отмечены значительные различия наблюдаемых составов тонких пленок ЦТС в зависимости от режима осаждения пленок (состав и давление реакционного газа при распылении керамической мишени ЦТС, расстояние мишень–подложка, температура осаждения). Наблюдающиеся на рис. 1 и 2 различия составов значимы. Так, составы пленок толщиной 300 нм обогащены свинцом по сравнению с пленками толщиной 3 мкм, тогда как для титана наблюдается обратная ситуация. Выясним влияние нижнего платинового электрода на результаты анализа состава тонких пленок ЦТС методом РСМА.

К настоящему времени методы учета матричных поправок в РСМА постоянно развиваются, среди последних исследований на эту тему отметим [4, 5]. В представленной работе использованы простые модели формирования сигналов РСМА, удобные для проведения расчетов. Рассмотрим следующие структуры: бесконечно тонкую пленку ЦТС на слое ЦТС, являющемся полубесконечной средой, и бесконечно тонкую пленку ЦТС на слое платины, также представляющем собой полубесконечную среду. В качестве матричных поправок рассчитаем факторы обратного рассеяния электронов R и поправки на флуоресцентное возбуждение $(1 + I_f/I_A)$ [1, 6].

Фактор обратного рассеяния находим по эмпирической формуле, предложенной Рейтером для использования в РСМА [7]:

$$R = 1 + 2.8\eta(1 - 0.9/U),$$

где $\eta = -0.0254 + 0.016Z - 0.000186Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3$ обозначает коэффициент обратного рассеяния электронов материалом (ЦТС или платиной) в зависимости от его среднего атомного номера, а U равно отношению энергии первичного пучка электронов к энергии ионизации электронной оболочки E_c (так называемое перенапряжение). Это выражение получено для нормального падения пучка электронов с энергией 20 кэВ на поверхность образца, что соответствует используемым в настоящей работе условиям проведения анализа. Подставляя $Z = 78$ для Pt и расчетное значение 34.34 для ЦТС (для определенности за состав ЦТС принят состав $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$), а также значения энергии ионизации оболочек

$TiK_{\alpha 1}$, $ZrL_{\alpha 1}$, $PbM_{\alpha 1}$, соответственно, равные 4.5109, 2.0424 и 2.3455 кэВ, находим, что отношения факторов обратного рассеяния R составляют 1.0042 для $Pb/(Ti + Zr)$ и 0.9884 для Ti/Zr (расчетные коэффициенты обратного рассеяния η равны для платины 0.4849, для ЦТС – 0.3383). Такие отличия в факторах обратного рассеяния R , очевидно, не являются значимыми. Для расчета фактора обратного рассеяния использовали также соотношение, предложенное в [8]:

$$R = 1 + \eta(1 - Z^{-0.333})(1 - 1/U).$$

В этом случае отношения факторов обратного рассеяния составляют 1.0039 для $Pb/(Ti + Zr)$ и 0.9893 для Ti/Zr , т.е. практически повторяют прежний результат.

Дополнительное флуоресцентное возбуждение I_f/I_A рассчитываем по формуле [1]:

$$I_f/I_A = 0.5C_B\mu_B^A/\mu_B(r_A - 1)/r_A\omega(B)A_A/A_B[(U_B - 1)/(U_A - 1)]^{1.67} \times \ln(1 + u)/u + \ln(1 + v)/v.$$

Здесь индекс A относится к химическим элементам, входящим в состав пленки ЦТС, а индекс B – к полубесконечной среде, C – концентрация элемента, A – атомная масса элемента, ω – выход флуоресценции, U – перенапряжение, μ – массовый коэффициент поглощения, r – скачок поглощения, последний член в квадратных скобках связан с учетом ослабления первичного флуоресцентного излучения с глубиной и ростом интенсивности флуоресценции вследствие поглощения той части первичной радиации, которая распространяется вверх к поверхности образца. Часть множителей в этой формуле может быть объединена в единый параметр:

$$J(A) = 0.5(r_A - 1)/r_A\omega(B)A_A/A_B,$$

который считается постоянным для данного элемента A и протабулирован в [1]. Проведенные расчеты показали, что поправки на флуоресцентное возбуждение, взятые в виде отношений $Pb/(Ti + Zr)$ и Ti/Zr , также не являются значимыми. Рассмотрим их на примере поправки к концентрации Ti (индекс A в формуле для I_f/I_A , линия $TiK_{\alpha 1}$ с энергией возбуждения 4.5109 кэВ), возникающей при замене среды ЦТС (индекс B в формуле, линия $PbL_{\alpha 1}$ с энергией 10.5517 кэВ) на платину (индекс B в формуле, линия $PtL_{\alpha 1}$ с энергией 9.4424 кэВ).

Для среды ЦТС по упрощенной формуле (без последнего члена в квадратных скобках) имеем:

$$I_{PZT}/I_{Ti} = C_{Pb}\mu_{Pb}^{Ti}/\mu_{Pb}J(Ti)[(U_{Pb} - 1)/(U_{Ti} - 1)]^{1.67}.$$

Аналогично для платины

$$I_{Pt}/I_{Ti} = C_{Pt}\mu_{Pt}^{Ti}/\mu_{Pt}J(Ti)[(U_{Pt} - 1)/(U_{Ti} - 1)]^{1.67}.$$

Подставляем соответствующие значения (используем один из образцов ЦТС, состав которого отображен на рис. 1 и 2): $C_{Pb} = 0.6258$, $C_{Ti} = 0.0679$, $C_{Zr} = 0.1133$, $C_O = 0.1334$, концентрации даны в массовых процентах), $C_{Pt} = 1.0$, $\mu_{Pb}^{Ti} = 99.10$ (чистый Ti поглощает излучение $PbL_{\alpha 1}$), $\mu_{Pb} = 87.41$ (вычисленная величина для образца ЦТС при поглощении излучения $PbL_{\alpha 1}$ с $\mu_{Pb}^{Pb} = 116.0$, $\mu_{Pb}^{Ti} = 99.10$, $\mu_{Pb}^{Zr} = 65.40$ и $\mu_{Pb}^O = 5.120$), $\mu_{Pt}^{Ti} = 133.0$ (чистый Ti поглощает излучение $PtL_{\alpha 1}$), $\mu_{Pt} = 132.0$ (Pt поглощает излучение $PtL_{\alpha 1}$) [9], $J(Ti) = 0.065$ [1], $[(U_{Pb} - 1)/(U_{Ti} - 1)]^{1.67} = 0.1060$, $[(U_{Pt} - 1)/(U_{Ti} - 1)]^{1.67} = 0.1535$. Получим $I_{PZT}/I_{Ti} = 0.0066$, $I_{Pt}/I_{Ti} = 0.0101$. Тогда $(1 + I_{PZT}/I_{Ti})/(1 + I_{Pt}/I_{Ti}) = 0.9965$. Видим, что поправка пренебрежимо мала.

Далее при вычислении значений $[\ln(1 + u)]/u = 0.49$ (0.58) и $[\ln(1 + v)]/v = 0.09$ (0.12) для уточнения интенсивности флуоресцентного излучения $TiK_{\alpha 1}$, возбужденного линиями $PbL_{\alpha 1}$ и ($PtL_{\alpha 1}$), использовали значение $\cos\psi = 1.7434$ для $\psi = 35^\circ$, коэффициент Ленарда $\sigma = 3725$ для 20 кэВ [1]. Видим, что принятое уточнение добавляет корректирующий множитель 0.58 (0.70), что практически не меняет отношение $(1 + I_{PZT}/I_{Ti})/(1 + I_{Pt}/I_{Ti})$.

Схожие расчеты можно провести для Zr (следует обратить внимание также на возможность

возбуждения линии $ZrL_{\alpha 1}$ излучением $TiK_{\alpha 1}$ с энергией 4.5109 кэВ). Тогда при использовании отношения Ti/Zr для среды ЦТС поправка на флуоресценцию может быть записана в виде $(1 + I_{PZT}/I_{Ti})/(1 + I_{PZT}/I_{Zr})$ и аналогично для платины. Участвующая в расчетах линия $PbL_{\alpha 1}$ дополнительно не возбуждается.

Представленные в работе оценки матричных факторов востребованы при РСМА тонких пленок ЦТС, осажденных ионно-плазменными методами на платину, публикации на эту тему в литературе отсутствуют. Целесообразность контроля состава пленок ЦТС перед проведением отжига связана в первую очередь с потерями свинца в процессе высокотемпературной кристаллизации перовскитовой фазы: вследствие высокой летучести паров оксида свинца часть объема пленки может занимать паразитная низкотемпературная фаза пирохлора, которая не обладает сегнетоэлектрическими свойствами [10, 11]. Поскольку в настоящей работе показано, что состав пленок ЦТС с существенно различающимися толщинами определяется методом РСМА правильно, следует рассмотреть механизм формирования состава тонких пленок ЦТС на разных стадиях осаждения.

На стационарной стадии распыления отклонение состава пленок от состава мишени может быть обусловлено следующими факторами: рассеянием распыленных частиц при их транспорте от мишени к подложке; перераспылением пленки энергичными частицами плазмы (в том числе отраженным от мишени аргоном); прилипанием различных составляющих распыленного потока к поверхности пленки; их испарением из пленки при осаждении. В литературе обеднение свинцом часто связывают с его десорбцией с поверхности пленки из-за высокой летучести, обогащение пока объяснения не получило. Простое испарение не может обеспечить снижение концентрации свинца в пленке относительно мишени: упругость пара свинца при использованных температурах подложки настолько низка, что скорость его испарения на семь–восемь порядков меньше скорости осаждения.

При анализе процессов, влияющих на элементный состав пленок, рассмотрим осаждение пленок при низких давлениях, когда рассеяние распыленных частиц и их реакции в газе пренебрежимо малы [12], что соответствует условиям получения пленок в настоящей работе. Известно, что при распылении ионами Ag^+ в поверхностном слое мишени ЦТС происходит частичное восстановление PbO и TiO_2 [13], в плазме присутствуют как металлические, так и оксидные ионы [14]. Об этом свидетельствуют результаты оптической спектроскопии плазмы и масс-спектрометрические исследования ионов, поступающих на подложку. Показано [14, 15], что при распылении ке-

рамической мишени $Pb(Ti, Zr)O_3$ в аргоне без добавок кислорода газовая среда содержит атомы металлов Pb, Zr, Ti . Известно также, что при распылении оксида свинца ионами Ag^+ отношение концентраций присутствующих в плазме положительных ионов металла M^+ и оксида MO^+ $q = M^+/MO^+ = 82$ (основной поток из мишени – атомы металлов), при распылении оксида титана распыленный поток содержит заметную долю молекул оксида ($q = 1.6$) [16]. Так как у циркония энергия связи с кислородом выше, чем в оксиде титана, для ZrO_2 наблюдается еще большая доля молекул в распыленном потоке [14].

Можно ожидать, что пленка, осаждаемая в Ag , состоит из атомов металлов и оксидов, как низших (ZrO, TiO, PbO), так и высших (ZrO_2, TiO_2, PbO_2). Возможная причина возрастания величины $Pb/(Ti + Zr)$ в пленке – снижение содержания Ti и Zr из-за отражения части распыленного потока от пленки. Титан, цирконий и их оксиды легче, чем платина, и при соударении с ней могут отразиться назад. Известно [17, 18], что при массе падающей частицы M_1 меньше массы атомов мишени M_2 коэффициент прилипания меньше единицы. Присутствие на поверхности ЦТС тяжелых атомов свинца также должно приводить к частичному отражению от пленки падающих на нее распыленных частиц, таких как Ti, TiO_x, Zr, ZrO_x , более легких, чем свинец [19].

Ионы Ag^+ , бомбардирующие мишень, частично отражаются, частично имплантируются и затем распыляются. По проведенным оценкам полный поток Ag из мишени в три–десять раз выше потока распыленных атомов. Средняя энергия отраженных атомов Ag , составляющая примерно 20 эВ [20], близка или слегка превышает пороги распыления ZrO_2 и TiO_2 и заметно больше порога распыления PbO . Следовательно, бомбардировка пленки отраженными ионами Ag должна приводить к преимущественному распылению свинца, снижая его концентрацию относительно концентрации в мишени [17, 19].

Кроме отраженных ионов аргона из прилегающей к подложке плазмы поступает поток ионов Ag^+ . Измеренная в [14] энергия положительных ионов (аргона и металла), поступающих из прилегающей плазмы на растущую пленку ЦТС при магнетронном распылении в среде Ag , составила 23 эВ. Относительно высокие коэффициенты распыления Pb и PbO [19] можно расценивать как доказательство предположения, что последующее снижение содержания свинца в пленках вызвано его перераспылением активными частицами плазмы. С течением времени при формировании слоя диэлектрика на подложке, держателе подложки и стенках камеры растет плотность плазмы непосредственно у поверхности осаждаемой пленки. Вследствие этого содержание свинца

в пленке еще больше снижается за счет усиления процесса его преимущественного распыления [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнетронное распыление керамических мишеней заданного состава является широко используемым методом осаждения тонких пленок ЦТС. Спектры РСМА, измеренные на поверхности ЦТС, существенно разнятся в зависимости от толщины слоя, но правильно отражают изменяющийся состав слоя. Данные РСМА о составе неотожженных пленок могут служить надежным ориентиром при проведении последующего отжига с целью достижения необходимых сегнетоэлектрических параметров пленок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 007-00220-18-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
2. Бешенков В.Г., Знаменский А.Г., Марченко В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 9. С. 67.
3. Бешенков В.Г., Бурлаков А.А., Знаменский А.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 15. С. 30.
4. Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 12. С. 84. <https://doi.org/10.7868/S0207352813120123>
5. Рау Э.И., Дицман С.А., Зайцев С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 8. С. 1050. <https://doi.org/10.7868/S036767651308036X>
6. Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 2000. 224 с.
7. Reuter W. // Proceed. 6th Int. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis. Tokyo, 1972. P. 120.
8. Заблоцкий А.В., Кузин А.Ю., Михеев Н.Н. и др. // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 58.
9. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. Москва: Наука, 1982. 376 с.
10. Децик В.Н., Каптелов Е.Ю., Кукушкин С.А. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 1. С. 121.
11. Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В. и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 1. С. 124.
12. Знаменский А.Г., Марченко В.А. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 7. С. 24.
13. Mukhopadhyay S.M., Chen T.C.S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. V. 28. P. 2170. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/28/10/028>
14. Ishibashi K., Hirata K., Hosokawa N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. V. 10. P. 1718. <https://doi.org/10.1116/1.577776>
15. Cattan E., Agius B., Achard H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1993. V. 11. P. 2808. <https://doi.org/10.1116/1.578645>
16. Coburn J.W., Taglauer E., Kay E. // Japan. J. Appl. Phys. 1974. V. 13. S. 2. Pt. 1. P. 501. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.2S1.501>
17. Bohdanský J., Roth J., Bay H.L. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 2861. <https://doi.org/10.1063/1.327954>
18. Theirich D., Engemann J. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1991. V. 59–60. Part 1. P. 336. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(91\)95235-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95235-6)
19. Yan C., Zhang Q.Y. // AIP Adv. 2012. V. 2. P. 032107. <https://doi.org/10.1063/1.4738951>
20. Бешенков В.Г., Григорьев А.Б., Марченко В.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 108.
21. Suu K., Osawa A., Nishioka Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. № 9B. Part 1. P. 5789. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.5789>

Diagnostics of the Elemental Composition of PZT Films on Platinum by X-Ray Microprobe Analysis

V. G. Beshenkov, A. G. Znamenskii, V. A. Marchenko, A. N. Nekrasov

The problem of diagnostics of the elemental composition of PZT films (lead zirconate titanate) on platinum was solved by X-ray microprobe analysis. The compositions obtained differed markedly for thin (standard thickness 300 nm for microelectronic applications) and thick films (3 μm to eliminate the effect of the substrate on the analysis of the film composition) deposited by magnetron sputtering under identical conditions. Matrix corrections for backscattering of electrons and fluorescence excitation were calculated for two groups of samples. These corrections taken in their ratio for Ti/Zr and Pb/(Ti + Zr) concentrations were shown to be not significant and could not explain the observed difference in composition. The mechanism of formation of the composition of thin films of PZT at different deposition stages was considered.

Keywords: PZT, thin films, magnetron sputtering, X-ray microprobe analysis.