

УДК 537.226

**ОСОБЕННОСТИ РОР-СПЕКТРОСКОПИИ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЕРОВСКИТОВ**М.С. Афанасьев, А.В. Буров, В.К. Егоров**,
П.А. Лучников*, Г.В. Чучева

Филиал института радиоэлектроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино
*Московский государственный технический
университет радиотехники, электроники и автоматики
**ИПТМ РАН, г. Черноголовка
E-mail: g_chucheva@mail.ru; fisika@mail.ru;
egorov@ipmt-hpm.ac.ru

Проведены исследования тонких перовскитных пленок барий-стронциевого титаната ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) на монокристаллических подложках типа Si [100], MgO [100] и NdGaO₃ [100] методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия и рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении потока возбуждения. Рассмотрены особенности метода РОР-спектроскопии и его ожидаемое следствие при анализе тонких перовскитных пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ на различных типах монокристаллических подложек. Определена степень их элементной неоднородности по толщине и степень диффузионного загрязнения атомами подложек.

Ключевые слова:

Ионопучковая диагностика, резерфордовское обратное рассеяние, сегнетоэлектрическая пленка, перовскит, оксид магния, барий-стронций-титан

Введение

Диэлектрические пленки перовскитной структуры, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, весьма перспективны для применения в качестве активных элементов в электрооптических модуляторах и фазовращателях, переключающих устройствах, оптических микропроцессорах, поверхностных волноводно-акустических преобразователях и энергонезависимой емкостной динамической памяти [1, 2]. Наилучшими электрооптическими свойствами обладают эпитаксиальные покрытия на монокристаллических подложках с подходящими кристаллографическими свойствами. Для нанесения подобных покрытий используются методы молекулярно-лучевой эпитаксии [3], импульсного лазерного осаждения [4], магнетронного напыления [5], а также метало-органическое химическое осаждение через газовую фазу [6]. В качестве подложек для нанесения пленок барий-стронциевых титанатов наиболее подходящими являются монокристаллы MgO

Афанасьев Михаил Сергеевич, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаб. №251 Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук.

E-mail:

michaela2005@yandex.ru

Область научных интересов: тонкие пленки сегнетоэлектрических и алмазных материалов, нанoeлектроника, физика полупроводников.

Буров Анатолий Владимирович, инженер лаб. №251, Фрязинского филиала Учреждения Российской академии наук Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

E-mail: burrov143@yandex.ru

Область научных интересов: поверхность и тонкие пленки.

Егоров Владимир Константинович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов.

E-mail:

egorov@ipmt-hpm.ac.ru

Область научных интересов: ионнопучковая диагностика, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская оптика.

Лучников Петр Александрович, заведующий лабораторией технологических исследований НИИ «Информатика» Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматик.

E-mail: fisika@mail.ru

Область научных интересов: микроэлектроника, материаловедение.

Чучева Галина Викторовна,
д-р физ.-мат. наук, зав. лабораторией №251 Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук.
E-mail: g_chucheva@mail.ru
Область научных интересов: микроэлектроника, физика полупроводников и диэлектриков, электронно-ионные явления на границе раздела полупроводник/диэлектрик и полупроводник/полупроводник.

($a = 0,4201$ нм) и NdGaO_3 ($a = 0,3885$ нм) с ориентацией [100] вследствие близости значений параметров элементарной ячейки этих соединений и параметров решетки $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Рост эпитаксиальных пленок на кремнии затруднен вследствие существенного различия размеров параметров элементарных ячеек.

Заданный состав пленочных покрытий барий-стронциевых титанатов определяется выбором искомой температуры Кюри этого соединения, т. е. температуры перехода из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое (и наоборот). Для чистого титаната бария эта температура составляет ~ 120 °С, а замещение атомов бария атомами стронция приводит к линейному понижению этой температуры. Для элементной композиции $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, предполагаемой к получению в рамках наших исследований, температура сегнетоэлектрического превращения должна быть близка к ~ 30 °С.

Сегнетоэлектрические пленки формировались на изоструктурные подложки MgO [100], NdGaO_3 [100] и полупроводниковые подложки монокристаллического кремния Si [100] методом реактивного высокочастотного распыления в атмосфере кислорода стехиометрической мишени аналогичного состава. Основным преимуществом метода является возможность напыления структурно совершенных пленок металлооксидов с сохранением стехиометрии по кислороду.

Метод обладает широкими возможностями по изменению режимов роста (температура, давление кислорода, скорость роста, геометрия размещения подложки относительно ВЧ-электрода). Режимы напыления сегнетоэлектрических пленок представлены в табл. 1.

Метод обладает широкими возможностями по изменению режимов роста (температура, давление кислорода, скорость роста, геометрия размещения подложки относительно ВЧ-электрода). Режимы напыления сегнетоэлектрических пленок представлены в табл. 1.

Таблица 1. Технологические режимы напыления сегнетоэлектрических пленок

Параметр	Тип подложки		
	MgO	NdGaO_3	Si
Остаточное давление O_2 в плазме, Па	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Напряжение катод-анод, В	250	250	210
Температура подложки, °С	730	730	620
Расстояние мишень-подложка, мм	12	12	12

В настоящей работе представлены результаты ионопучковой диагностики эпитаксиальных и псевдоэпитаксиальных пленок состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ для $x = 0,2$ на монокристаллических подложках MgO [100], NdGaO_3 [100] и Si [100], полученных методом высокочастотного реактивного распыления керамических мишеней состава $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$.

Особенности POP-метода

Методы ионопучковой диагностики материалов основаны на регистрации рассеянных вторичных ионов, в результате взаимодействия исходного потока первичных ускоренных ионов с материалом исследуемой мишени, а также регистрации элементов продуктов, появляющихся в процессе такого взаимодействия. Базовым методом ионопучкового контроля материалов является метод резерфордского обратного рассеяния (POP) [7]. Суть этого метода заключается в регистрации всего потока ионов, рассеянных на некоторый угол относительно своего первоначального направления распространения, и последующей аппроксимации полученного спектра на базе модели, описывающей энергетические потери в результате взаимодей-

ствия иона с электронной подсистемой и электростатического рассеяния на ядрах атомов, составляющих исследуемую мишень. Тормозные потери, обусловленные взаимодействием с электронной подсистемой, табулированы [8], а явление электростатического взаимодействия с ядрами атомов мишени исчерпывающе описывается формулой Резерфорда. Аппроксимация производится с помощью компьютерных программ, алгоритм которых полностью учитывает последовательность возникновения энергетических потерь в течение всего движения ионов в материале.

Важнейшей особенностью метода ROP является его абсолютность, т. е. отсутствие необходимости использования стандартов. Метод является самонормируемым, поскольку точно известно общее число ионов, рассеянных мишенью в течение сеанса измерений. Метод наиболее эффективен для диагностики планарных структур. Стандартное разрешение по глубине составляет 12 нм (в специальной геометрии 2 нм). Метод диагностирует все элементы от Li до U с минимальными пределами обнаружения около 0,1 ат. %. Метод применим для анализа планарных структур толщиной 2...10 мкм.

Ионопучковая диагностика имеет в своем арсенале кроме метода ROP целую гамму дополнительных исследовательских процедур [9]. Это методы ядерных реакций, проявляющие высокую изотопную чувствительность, метод ядер отдачи, дающий возможность определять глубинные концентрационные профили водорода в материалах, метод рентгенофлуоресцентной

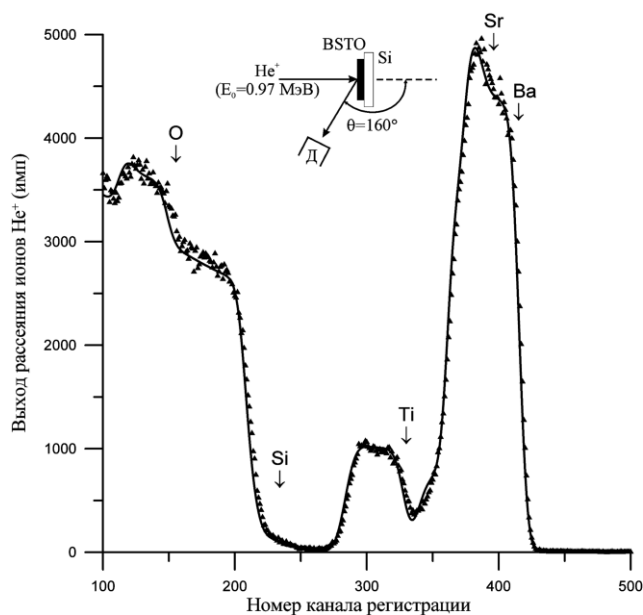


Рис. 1. Теоретический (сплошная кривая) и экспериментальный (точки) спектры ROP рассеяния ионов гелия He^+ при $E_0 = 0,97$ МэВ пленки барий-стронциевого титаната на кремниевой подложке. Стрелками указаны энергии рассеянных ионов гелия, соответствующих атомам, находящимся на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1,9 кэВ/канал. На вставке показана схема геометрии измерений

также как и при анализе содержания легких элементов в мишени, используется спектроскопия нерезерфордовского рассеяния потоков водорода на ядрах этих элементов [9].

В настоящей работе исследования проводились с использованием ионных пучков He^+ , поскольку толщины диагностируемых пленочных покрытий не превышают ~ 200 нм.

ной спектрометрии при ионном возбуждении, методы оптической люминесценции в условиях воздействия ионного пучка на материал и метод каналирования ионов, весьма эффективный при изучении монокристаллов и эпитаксиальных структур. В данной работе авторы ограничились исследованиями $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BSTO) на различных подложках только методом резерфордовского рассеяния ионов гелия с энергией $E_0 \approx 1,0$ МэВ.

Аналитическая элементная диагностика пленок барий-стронциевых титанатов на различных подложках выполнялась на ионопучковом комплексе Сокол-3 ИПТМ РАН, построенном на базе электростатического генератора Ван де Граафа ЭСУ-2 [10].

Экспериментальные результаты ROP-диагностики перовскитовых пленок

При исследовании элементного состава покрытий на подложках толщиной более 1 мкм обычно используются пучки ионов водорода,

На рис. 1 приведен спектр POP He⁺ пленки BSTO на кремниевой подложке. Спектр содержит два относительно неплохо разрешенных максимума, ступеньку и дополнительный максимум на наклонном плато ступеньки. Кроме того, у подножия ступени наблюдается некоторая затянутость в сторону больших энергий. Аппроксимационная обработка спектра показала, что интенсивный пик в области высоких энергий является результатом рассеяния ионов He⁺ на ядрах атомов Ba и Sr, распределенных по всей толщине покрытия, малый пик с плоской вершиной соответствует рассеянию на ядрах атомов Ti, также распределенных по всей толщине пленки. Наблюдаемая на спектре ступенька отражает явление рассеяния ионов гелия на ядрах атомов Si подложки. И, наконец, мало интенсивный пик на плато ступеньки является результатом рассеяния на ядрах атомов кислорода, распределенных по всей толщине покрытия. Наличие «хвоста» у подножия ступеньки связано с диффузией атомов кремния в объем материала покрытия, причем их проникновение наблюдается по всей толщине пленки. Наличие очевидной несимметричности формы пиков, соответствующих рассеянию на ядрах тяжелых атомов, свидетельствует о наличии некоторой неомогенности состава покрытия по его толщине. Удовлетворительное модельное распределение элементов в покрытии удалось найти в форме четырехслойной последовательности, соответствующей теоретическому спектру POP на рис. 1, которое представлено в табл. 2.

Таблица 2. Модель распределения элементов по толщине покрытия BSTO на кремнии, адекватно соответствующая экспериментальному спектру POP, представленному на рис. 1

№ слоя	Толщина слоя, нм	Элементный состав, усредненный по объему слоя
1	70±2	Ba _{0,76} Sr _{0,20} Ti _{1,04} O _{3,5} Si _{0,10}
2	70±3	Ba _{0,78} Sr _{0,27} Ti _{1,06} O _{3,2} Si _{0,29}
3	20±1	Ba _{0,35} Sr _{0,20} Ti _{0,80} O _{3,3} Si _{0,95}
4	20±2	Ba _{0,5} Sr _{0,10} Ti _{0,25} O _{3,3} Si _{1,60}
подложка	∞	Si _{1,00}

Точность определения состава ± 0,01. Толщина пленки BSTO составляет 140 нм

Покрытие характеризуется наличием некоторого количества примесных атомов Si и повышенным, по сравнению с предполагавшейся стехиометрией, содержанием кислорода. В процессе напыления покрытия на поверхности Si подложки появился буферный оксидный слой, обеспечивший последующий рост пленки барий-стронциевого титаната. Поскольку атомный номер кремния значительно меньше атомных номеров основных элементов, составляющий пленку BSTO, аппроксимация спектра, показанного на рис. 1, не представляла значительного труда и позволила констатировать диффузионное загрязнение перовскитового покрытия атомами подложки.

Еще более удобным для аппроксимационной обработки оказался спектр BSTO на подложке окиси магния (рис. 2). Очертание спектра почти идентично спектру POP, показанному на рис. 1. Некоторое отличие связано с тем, что и пленка и подложка содержат атомы кислорода, причем в приблизительно одинаковых относительных количествах. Поэтому присутствие кислорода в мишени отмечено не специфическим пиком, а появлением второй ступеньки.

Аппроксимационная обработка спектра показала, что магниевая подложка, по крайней мере в своей приповерхностной области толщиной около 1 мкм, характеризуется избыточным содержанием магния. Перовскитовое покрытие относительно точно аппроксимируется двумя последовательными слоями с несколько варьируемым составом и заметным содержанием примеси магния.

В отличие от покрытия, выполненного на кремнии, рост пленки барий-стронциевого титаната не сопровождается появлением буферных слоев. По-видимому, это связано с близостью параметров кристаллических решеток MgO и BSTO. В тоже время, технология приготовления покрытия является не свободной от диффузионного проникновения атомов магния в пленку

барий-стронциевого титаната. Результаты обработки, соответствующие теоретическому спектру POP, показанному на рис. 2, сведены в табл. 3.

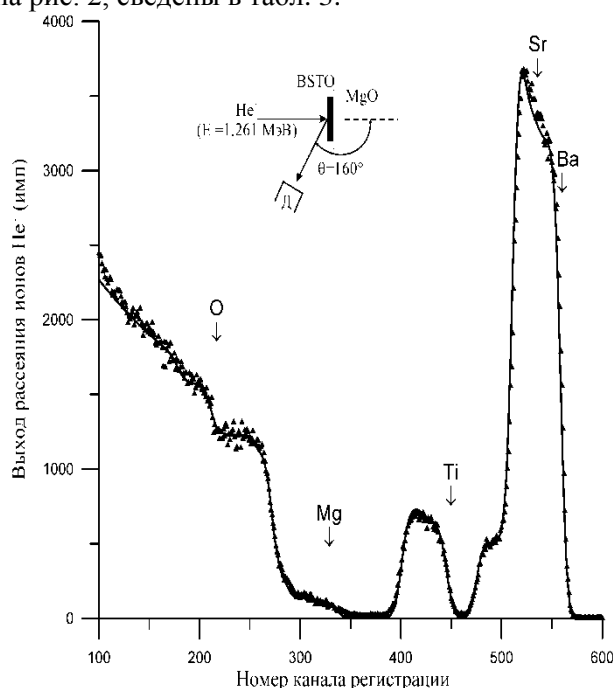


Рис. 2. Теоретический (сплошная кривая) и экспериментальный (точки) спектры POP рассеяния ионов He^+ ($E_0 = 1,261$ МэВ) пленки барий-стронциевого титаната на подложке окиси магния. Стрелками указаны энергии рассеянных ионов гелия, соответствующих атомам, находящимся на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1,9 кэВ/канал. На вставке показана схема геометрии измерений

Таблица 3. Модель распределения элементов по толщине покрытия BSTO на MgO, адекватно соответствующая экспериментальному спектру POP, представленному на рис. 2

№ слоя	Толщина слоя, нм	Элементный состав, усредненный по объему слоя
1	83 ± 2	$\text{Ba}_{0,72}\text{Sr}_{0,27}\text{Ti}_{0,88}\text{Mg}_{0,60}\text{O}_{3,2}$
2	83 ± 3	$\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,25}\text{Ti}_{1,05}\text{Mg}_{0,92}\text{O}_{2,8}$
подложка	∞	$\text{Mg}_{1,30}\text{O}_{1,00}$

Точность определения состава $\pm 0,01$. Толщина ленки BSTO составляет 166 нм

На рис. 3 представлен спектр POP He^+ пленки барий-стронциевого титаната на монокристаллической подложке NdGaO_3 . Очертание спектра резко отличается от форм спектров, представленных на рис. 1 и 2.

Это отличие связано с тем, что структурообразующими атомами подложки являются Nd и Ga, имеющие большие атомные номера. В результате парциальные спектры POP пленки и подложки оказываются перемешанными, что существенно затрудняет количественный элементный анализ и снижает его достоверность. Спектр не позволяет судить о наличии или отсутствии переходной зоны пленка-подложка, что не позволяет обсуждать проблему возможного взаимного диффузионного проникновения атомов пленки и подложки. В тоже время на основании аппроксимационной обработки удается выявлять некоторую вариацию концентрации титана по толщине пленочного покрытия. Концентрация кислорода как в пленке, так и в подложке оказалась близкой к расчетной. Вариацию состава пленки по толщине хорошо аппроксимируются двухслойным ансамблем. Результаты обработки, соответствующие теоретическому спектру POP, представленному на рис. 3, сведены в табл. 4.

Интересным отличием покрытия, выполненного на монокристаллической подложке NdGaO_3 , является неизменность уровня содержания кислорода в структуре.

Пределы обнаружения примесных атомов в методе резерфордовского обратного рассеяния невысоки, что особенно очевидно из анализа спектра BSTO на подложке галлий-неодимового оксида. Поэтому для высокочувствительного анализа элементного загрязнения перовскитовых пленок была выполнена диагностика этих пленок методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии при полном внешнем отражении потока возбуждающего рентгеновского излучения на исследуемой поверхности (РФА ПВО) [11]. Метод характерен тем, что позволяет анализировать тонкий приповерхностный слой исследуемой пленки толщиной 3...5 нм. Более того, вследствие малой толщины возбуждаемого поверхностного слоя резко падает интенсивность фоновой составляющей и не возникает необходимость вводить матричные поправки.

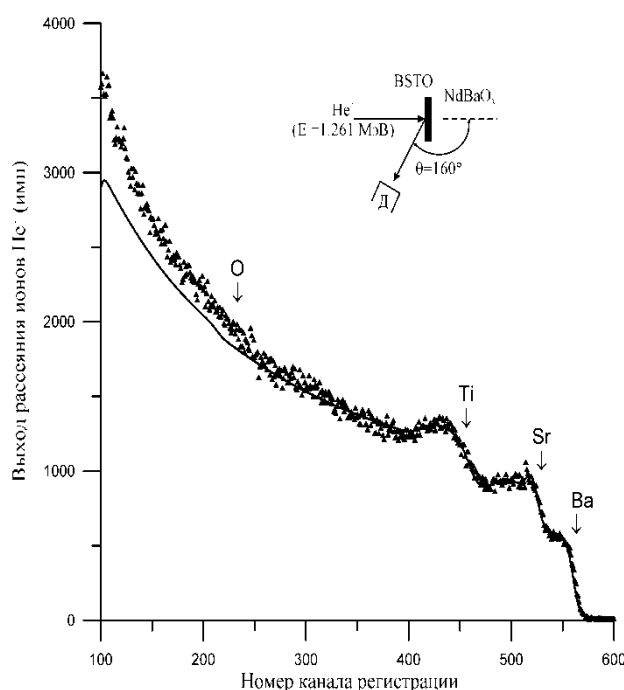


Рис. 3. Кривые теоретического (сплошная кривая) и экспериментального (точки) спектров РОР рассеяния ионов He^+ ($E_0 = 1,261 \text{ МэВ}$) пленки барий-стронциевого титаната на подложке галлий-ниодимового оксида. Стрелками указаны энергии рассеянных ионов гелия, соответствующих атомам, находящимся на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1,9 кэВ/канал. На вставке показана схема геометрии измерений

На рис. 4 приведены спектры РФА ПВО всех трех исследованных пленок, возбуждение которых выполнялось малорасходящимся потоком излучения $\text{MoK}\alpha$.

Спектры получены с использованием макета РФА ПВО спектрометра, функционирующего в ИПТМ РАН [12]. На всех спектрах присутствуют линии основных структурообразующих элементов ($\text{TiK}\alpha$, $\text{BaL}\alpha$, $\text{BaL}\beta$, $\text{SrK}\alpha$), а также линия $\text{ArK}\alpha$. Основными примесными элементами являются Ca , Sc , Cr , Mn , Fe , Ni , Cu , Zn и Se . Наиболее сильно загрязненным представляется пленка перовскита на подложке окиси Mg . В ней суммарная концентрация примесей составляет несколько процентов. Наименее загрязненной пленкой является перовскитовое покрытие на галлий-неодимовом оксиде. В ней суммарная концентрация примесей не превышает 1 ат. %. В тоже время наблюдается наличие в спектре интенсивных линий $\text{NdL}\alpha$, $\text{NdL}\beta$, $\text{GaK}\alpha$ и $\text{GaK}\beta$.

Данные резерфордовского обратного рассеяния показывают, что атомы подложки в пленке в регистрируемых количествах отсутствуют. Поскольку метод РФА ПВО возбуждает

лишь тончайший поверхностный слой мишени, и при этом возбуждается вся ее поверхность, то можно предположить, что пленкой покрыта не вся поверхность подложки.

Таблица 4. Модель распределения элементов по толщине покрытия BSTO на NdGaO₃, адекватно соответствующая экспериментальному спектру POP согласно графику на рис. 3

№ слоя	Толщина слоя, нм	Элементный состав, усредненный по объему слоя
1	80±3	Ba _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{1.00} O _{3.0}
2	60±5	Ba _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.70} O _{3.0}
подложка	∞	Nd _{1.00} Ga _{1.00} O _{3.00}

Точность определения состава ±0,02. Толщина пленки BSTO составляет 140 нм

Выводы

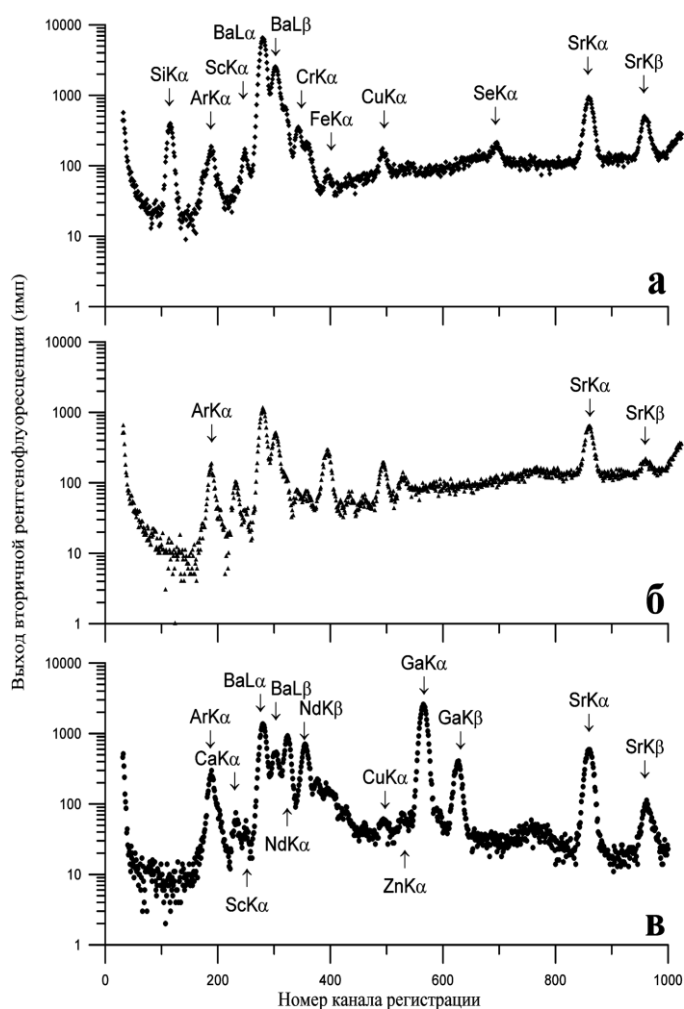


Рис. 4. Спектры РФА ПВО а) BSTO/Si, б) BSTO/MgO и в) BSTO/NdGaO₃. Спектры построены в логарифмическом масштабе. Стрелками обозначены характеристические линии элементов, наблюдаемые в спектрах. Энергетическая цена канала 16 эВ/канал

Исследованы пленки перовскитных структур Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ толщиной 20...140 нм на монокристаллических подложках типа Si [100], MgO [100] и NdGaO₃ [100] методом POP-спектроскопии при рассеянии ускоренных ионов гелия и рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении потока возбуждения.

Определены концентрационные профили распределения структурообразующих элементов по толщине покрытий, сами их толщины, а также степень диффузионного загрязнения атомами подложек.

Показано, что при нанесении перовскитовых пленок на монокристаллические подложки Si и MgO наблюдается активное диффузионное проникновение атомов подложки в пленочное покрытие на всю её толщину. При этом усредненная концентрация Si в пленке Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ оказалась близкой к содержанию в ней атомов Sr, а концентрация атомов Mg превышает содержание атомов Sr более чем в 3 раза. В случае Si подложки зарегистрировано появление межфазного буферного слоя с высоким содержанием кислорода.

Экспериментально показано, что использование POP-спектроскопии наиболее эффективно для анализа состава пленок перовскитов Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ на монокристаллической подложке MgO.

Наибольшие трудности пред-

ставляет аппроксимация РОР-спектров перовскитных пленок состава $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ на подложке $NdGaO_3$, из-за взаимного перемешивания парциальных спектров пленки и подложки.

Для повышения достоверности элементного анализа образцов такого типа измерения проводить необходимо при нескольких энергиях пучка ионов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации з/к № 16.513.11.3072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. – Ростов на Дону: ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
2. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
3. Shigetani H., Kobayashi K., Fujimoto M., Sugimura W., Matsui Y., Tanaka J. $BaTiO_3$ thin films grown on $SrTiO_3$ substrates by a molecular-beam-epitaxy method using oxygen radicals // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 81. – P. 693.
4. Kaernmer K., Huelz H., Holzapfer B., Haessler W., Schultz L. Electrode influence on the polarization properties of $BaTiO_3$ thin films prepared by off-axis laser deposition // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1997. – V. 30. – P. 522–526.
5. Iijima K., Terashima T., Yamamoto K., Hirata K., Bando Y. Preparation of ferroelectric $BaTiO_3$ thin films by activated reactive evaporation // J. Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 56. – P. 527–530.
6. Nakazawa H., Yamane H., Hirai T. Metalorganic Chemical Vapor Deposition of $BaTiO_3$ Films on $MgO(100)$ // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – P. 2200–2203.
7. Chu W.K., Mayer J.M., Nikolett M.A. Backscattering Spectrometry. – New York: Academic Press, 1978. – 384 p.
8. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. – Минск: Университетское, 1987. – 256 с.
9. Bird J.R., Williams J.S. Ion beams for material analysis. – Sidney: Academic Press, 1989. – 719 p.
10. Егоров В.К., Егоров Е.В. Ионопучковые методы неразрушающего количественного контроля наноструктур // Высокие технологии в промышленности России: Материалы XX Междунар. научно-техн. конф. – М.: Техномаш, 2004. – С. 82–103.
11. Klockenkamper R. Total Reflection X-ray fluorescence analysis. – New York: Wiley, 1997. – 245 p.
12. Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С. Сравнительный анализ эффективности метода РФА ПВО в условиях применения волноводно-резонансного и щелевого формирователей потока возбуждения // Поверхность. – 2008. – № 11. – С. 34–44.

Поступила 12.01.2012 г.