

05;11;12

©1993 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЯ С МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

М.В.Гомоюнова, А.К.Григорьев, И.И.Пронин, А.Е.Роднянский

Методами электронной оже-спектроскопии, ионизационной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов изучены начальные стадии формирования системы $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (001) и ее устойчивость к электронному облучению и нагреву. Взаимодействие атомов Si с гранью (001) монокристалла 2212 начинается с разрыва связей Bi-O в верхнем слое подложки и окисления кремния. Атомы Bi диффундируют вглубь, а поверхность подложки обогащается Sr, участвующем в формировании промежуточного окисного слоя. При толщинах, превосходящих 5 Å, появляется и растет фаза чистого Si. Обнаружена неустойчивость системы Si/2212 к электронному облучению, проявляющаяся в растворении пленки чистого кремния в подложке. Для объяснения эффекта предложен механизм электронно-стимулированной диффузии Si. Показана термическая устойчивость системы до температур 500 К. При более высоких температурах обнаружены стадии диффузии атомов Si из фазы чистого Si в подложку и разрушения промежуточного окисного слоя с образованием на поверхности новой структуры.

Введение

Взаимодействие атомных частиц и электронных потоков с ВТСП материалами сопровождается протеканием разнообразных элементарных процессов, способных существенно модифицировать приповерхностную область и влиять на ее сверхпроводящие свойства. Большое внимание этим вопросам уделяется и в связи с проблемой начальных стадий формирования межфазовых границ с участием ВТСП материалов. Важным и в то же время малоизученным является взаимодействие атомов Si с таким широко исследуемым сейчас ВТСП соединением, как $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (фаза 2212). Нам известно лишь несколько работ по данной системе [1-4], выполненных преимущественно на поликристаллических образцах. Воздействие же электронного облучения на данную систему вообще не рассматривалось.

В настоящей работе комплексом методов электронной спектроскопии изучены атомные и электронные процессы, протекающие при взаимодействии атомов Si с монокристаллом $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (001), а также влияние на них электронного облучения.

В работе использован комплекс методов электронной оже-спектроскопии (ЭОС), ионизационной спектроскопии (ИС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), что позволило исследовать элементный состав и электронную структуру приповерхностной области. Опыты проводили в сверхвысоковакуумном электронном спектрометре с угловым разрешением [5] и в установке с растровым электронным спектрометром 09 ИОС-3. Энергетическое разрешение спектрометров составляло 0.4 и 0.3% соответственно. Оже-спектры снимали при энергии первичных электронов 3 кэВ, спектры ионизационных и характеристических потерь энергии — при 0.6 кэВ. Для исследования электронно-стимулированных эффектов варьировалась плотность тока пучка в пределах $10^{-5} - 10^{-1} \text{ А/см}^2$.

В качестве подложек при нанесении кремния использовали серию однофазных монокристаллов 2212 системы Bi-Sr-Ca-Cu-O. Они были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора [6] в одном синтезе. Размеры образцов, извлеченных из сростков, достигали $3 \times 3 \times 1 \text{ мм}$. Кристаллы обнаруживали резкий (шириной 1–2 град) переход в сверхпроводящее состояние, начинавшийся по данным измерений магнитной восприимчивости при 84.5 К. Непосредственно перед загрузкой в камеры спектрометров образцы скальвались перпендикулярно оси с и затем прогревались в сверхвысоком вакууме при температуре 650 К. Такая процедура обеспечивала удаление с поверхности кристаллов углерода и получение атомночистой поверхности.

Пленки адсорбата наносили непосредственно в камерах спектрометров при потоках атомов кремния $\approx 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ на поверхность кристалла, находящуюся при комнатной температуре. Толщины покрытий определялись по затуханию оже-пиков эталонных металлических образцов [7]. Исследования проводились в диапазоне толщин пленок, не превышающих 50 Å. Вакуум составлял $1 \cdot 10^{-9} \text{ Тор}$.

Взаимодействие кремния с поверхностью кристалла 2212

Основное внимание в работе при исследовании взаимодействия кремния с гранью (001) ВТСП монокристалла 2212 уделено начальным стадиям процесса при покрытиях до 20 Å.

Несколько типичных кривых, отражающих динамику изменения оже-спектров при напылении Si, показано на рис. 1 (кривые 1–4). Приведенные данные относятся к энергетическому диапазону 50–120 эВ, наиболее чувствительному к изменениям, протекающим на поверхности образца. Исходный спектр подложки в этой области формируется перекрывающимися оже-пиками Cu (57 эВ), Sr (64; 84 и 105 эВ) и Bi (98 эВ) и подробно рассмотрен в [8]. В этот же диапазон попадают пики Si (92 эВ) и его окислов. Из рис. 1 видно, что с ростом количества адсорбата происходит сильное уменьшение пика Bi, ослабление пиков Cu и Sr (64 и 84 эВ). Кажущееся же усиление линии Sr (105 эВ) обусловлено резким уменьшением влияния на нее интенсивного пика Bi. Одновременно происходит падение интенсивности пиков подложки Ca (292 эВ), O (510 эВ) и Cu (920 эВ), не показанных на рисунке. Что же касается оже-пиков адсорбата, то на первой стадии (при толщине нанесенного слоя, меньшей

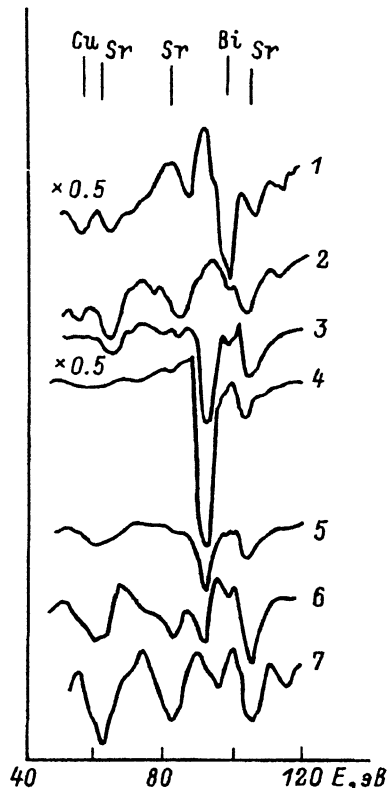


Рис. 1. Спектры оже-электронов системы Si/2212.

1 — подложка; 2-4 — спектры для разных количеств Si (2 — 3, 3 — 8, 4 — 16.5 Å); 5, 6 — спектры после электронного облучения (дозы облучения 5 — 10 Кл/см² × 18, 6 — 420 Кл/см²); 7 — спектр после отжига до T = 680 К.

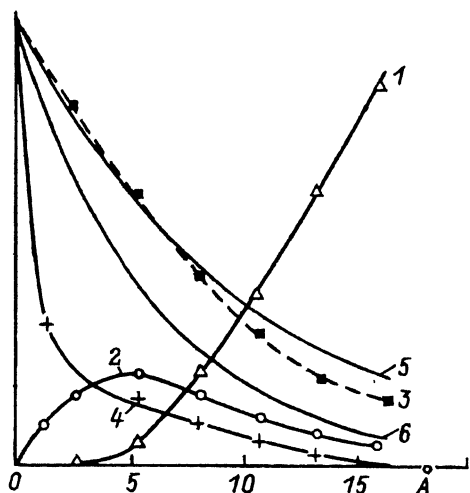


Рис. 2. Зависимости интенсивности оже-линий от количества напыленного Si.

1 — Si 92, 2 — SiO_x 78, 3 — Ca 292, 4 — Bi 98 эВ; 5, 6 — расчетные кривые для линий Ca и Bi в модели послойного роста пленки Si.

5 Å) линия 92 эВ, соответствующая чистому кремнию, не наблюдается. Вместо нее с первых же порций напыления появляются и растут линии, связанные с окисными состояниями кремния. Толщинные зависимости интенсивности пика Si 92 эВ и наиболее сильно выраженной особенности окисной фазы (78 эВ) приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2). Видно, что рост окисной фазы кремния прекращается при покрытиях, превышающих 6-8 Å. Дальнейшее напыление адсорбата приводит к затуханию от этого промежуточного слоя и росту пленки чистого кремния. На рис. 2 также приведены результаты для двух характерных пиков подложки, которые сопоставлены с моделью послойного роста адсорбата. Видно, что если для Ca имеется удовлетворительное согласие расчета и эксперимента, то спад зависимости для Bi является аномально быстрым. Мы объясняем этот результат активным взаимодействием адатомов Si с верхним слоем подложки, состоящим для грани (001) из атомов Bi и O. Результатом этого взаимодействия являются разрыв связей Bi-O, окисление кремния высвободившимся кислородом и диффузия атомов висмута в более

глубокие слои, что и объясняет аномальное падение интенсивности его пика. Однако количество кислорода в атомной плоскости BiO недостаточно для образования наблюдаемого окисного слоя. Дополнительным источником O служат, по-видимому, слои CuO_2 и SrO . Это предположение подтверждается данными работ [1-3], где также наблюдалось образование (за счет отбора кислорода из подложки) окисного слоя кремния. При этом выводы публикаций совпадают относительно разрыва связей Cu-O и расходятся в отношении других источников кислорода. Согласно [3], O отбирается из слоев BiO и атомы висмута остаются локализованными в

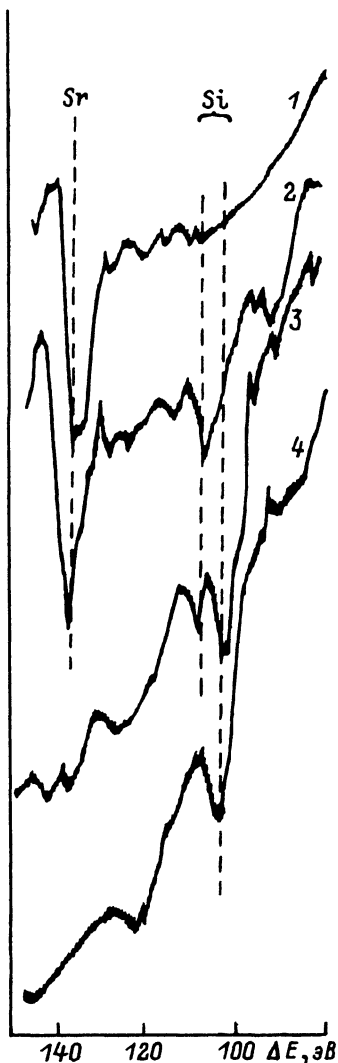


Рис. 3. Ионизационные спектры системы $\text{Si}/2212$.

1 — подложка; 2-4 — спектры для разных количеств Si (2.5, 15, 25 Å соответственно).

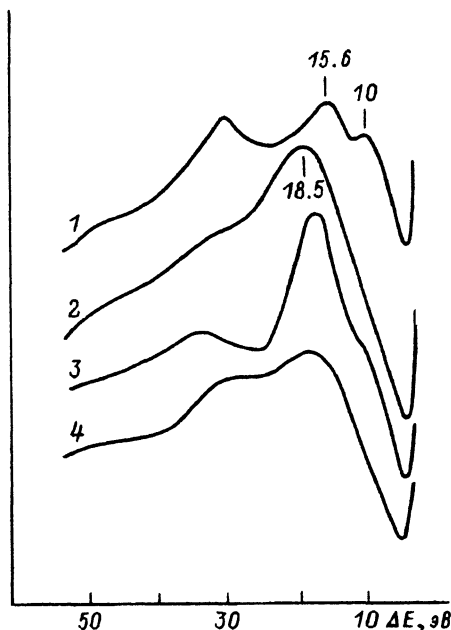


Рис. 4. Спектры ХПЭЭ системы $\text{Si}/2212$.

1 — подложка; количество нанесенного Si : 2 — 8; 3, 4 — 20 Å; дозы облучения: 3 — 5, 4 — 300 Кл/см^2 .

области межфазовой границы в состоянии, близком к металлическому. В [2], напротив, изменения химического состояния атомов висмута не обнаружено, но говорится о разрыве связей Sr-O и формировании в области границы комплекса Sr-Si-O. С этой точки зрения согласуется наблюдаемый нами сдвиг оже-линий Sr в низкоэнергетическую область.

Существование атомов кремния в разных химических состояниях в системе Si/2212 видно из данных ИС, в которых отсутствует перекрытие линий, характерных для этих состояний, с пиками подложки (рис. 3). Кривая 1 является исходным ионизационным спектром подложки, а кривые 2-4 получены после нанесения слоев Si толщиной 2,5, 15 и 25 Å соответственно. Видно, что после первой порции Si наблюдается ионизационная линия 106 эВ, отвечающая окислу SiO_x. При больших толщинах обнаруживаются две линии — 102 и 108 эВ, соответствующие, согласно [9], массивному Si и SiO₂. Наконец, при 25 Å в спектре остается одна линия чистого кремния.

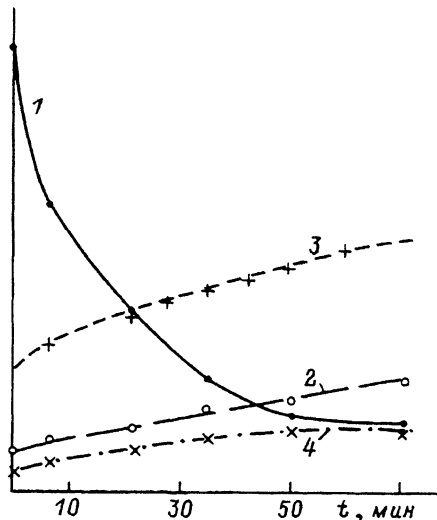
Важные изменения при напылении Si претерпевает и спектр ХПЭЭ (рис. 4, кривые 1-4), что отражает эволюцию электронной структуры анализируемой приповерхностной области. Покрытие толщиной 1,5 Å приводит к исчезновению потери $\Delta E = 10$ эВ, отождествляемой с возбуждением поверхностного плазмона в 2212 [10]. Дальнейшее напыление адсорбата сопровождается затуханием объемного плазмона при 15,5 эВ, а также других потерь от чистой подложки [11]. При этом формируется спектр с отчетливо выраженной потерей 18,5 эВ (кривая 2). Большая ее интенсивность позволяет предположить, что эта потеря возникает вследствие генерации плазмона в сложном комплексе Sr-Si-O. Некоторый вклад в нее, по-видимому, вносит и ионизационная линия Sr4p (18,5 эВ). Возникающий промежуточный окисный слой, так же как и в случае других межфазовых границ с участием ВТСП материалов [3], препятствует дальнейшей диффузии O из подложки и приводит к росту пленки чистого Si, что подтверждается и спектром ХПЭЭ, типичным для массивного кремния (рис. 4, кривая 3).

Электронно-стимулированные процессы в системе Si/2212

Изложенные выше результаты отражают динамику формирования системы Si/2212 при пренебрежимо малом возмущающем воздействии электронного пучка. Однако обнаруженное нами в [18] электронно-стимулированное изменение элементного состава чистой поверхности монокристалла 2212 требует выяснения вопроса стабильности исследуемой системы к электронному облучению. С этой целью были проведены эксперименты по напылению кремния меньшими порциями (1 Å) и при повышенных дозах облучения в процессе оже-анализа (10 Кл/см² после каждой экспозиции). Действительно, результаты, полученные в таких условиях, отличаются от описанных выше. В этом случае не удается получить массивную пленку кремния, а достигается некоторое квазистационарное состояние приповерхностной области, практически не изменяющееся при последующих напылениях Si. Характеризующий его оже-спектр представлен кривой 5 на рис. 1. Заметим, что измерение оже-спектра в соседней точке образца, не подвергавшейся электронному облучению, дает кривую, сходную с кривой 4 на рис. 1. Варьирование

Рис. 5. Зависимости интенсивности оже-пигов разных элементов длительности электронного облучения.

1 — Si 92, 2 — Ca 292, 3 — O 510, 4 — Cu 920 эВ. Плотность тока 0.1 А/см².



указанных выше параметров несколько видоизменяет спектр квазистационарного состояния, но в целом он близок к спектру, типичному для промежуточного окисного слоя, покрытого суб- или моноатомной пленкой чистого Si.

Систематические исследования электронно-стимулированных процессов, протекающих в системе Si/2212, были проведены и путем измерения зависимостей интенсивности оже-пигов разных элементов от времени облучения. Иллюстрацией таких данных являются зависимости рис. 5, полученные при покрытии 16.5 Å. Наиболее сильный эффект состоит в уменьшении оже-сигнала Si 92 эВ, близком к экспоненциальному, и сопутствующем ему возрастанию оже-пигов подложки. С увеличением длительности облучения процесс замедляется и система приближается к стационарному состоянию. Для данных рис. 5 рост пиков подложки соответствует уходу с поверхности образца 3–4 монослоев кремния. Возникающее состояние хотя и зависит немного от исходной толщины пленки кремния и условий облучения, но имеет много общего с состоянием, формируемым при напылении Si малыми порциями с последующими электронными облучениями для измерения оже-спектров.

Уход элементарного кремния с поверхности образца при электронной бомбардировке подтверждается данными ИС и спектроскопии ХПЭЭ. В последнем случае в результирующем спектре (рис. 4, кривая 4) основные максимумы наблюдаются практически при тех же энергиях, что и в спектре 3 того же рисунка, соответствующем завершению формирования промежуточного окисного слоя.

Обнаруженное нами уменьшение толщины пленки чистого Si при облучении образца электронами мы объясняем электронно-стимулированной диффузией атомов Si в подложку. Механизм предлагаемого процесса состоит из нескольких стадий. На первом этапе бомбардирующие электроны разлагают промежуточный окисный слой. Высвободившиеся атомы Si вследствие градиента концентрации (выше и ниже межфазовой области) диффундируют в подложку. Процесс диффузии, видимо, облегчен за счет вакансий, создаваемых в приповерхностной области кристалла также в процессе облучения. Возникающие при этом вакансии Si в

промежуточном слое заполняются атомами из пленки чистого кремния, что и приводит к уменьшению ее толщины. Процесс существенно замедляется при достижении субмонослойного покрытия кремния, когда градиент концентрации Si выше и ниже промежуточного окисного слоя в значительной степени выравнивается. В пользу предложенной схемы электронно-стимулированной диффузии Si свидетельствует известный факт разложения двуоксида кремния под действием электронного пучка [12].

Термические процессы в системе Si/2212

Важную информацию об элементарных процессах, которые могут протекать в исследуемых системах, дает изучение их поведения при нагреве. Такие сведения для рассматриваемой системы представляют и практический интерес с позиции формирования межфазовых границ в тонкопленочных структурах. Исследования проведены в диапазоне температур 300–700 К. При этом использовались трехминутные отжижки при различных фиксированных температурах, а измерения спектров проводились при комнатной температуре в промежутках между циклами нагрева.

Результаты, иллюстрирующие поведение оже-пиков разных элементов системы при ее нагреве, показаны на рис. 6. Как видно, при отжиге в рассматриваемом диапазоне температур система претерпевает сильные изменения. При этом можно выделить несколько характерных областей температур. Первая из них охватывает интервал до 500 К, для нее типичны слабовыраженные изменения оже-спектров, свидетельствующие о термической устойчивости системы при этих температурах. Вторую

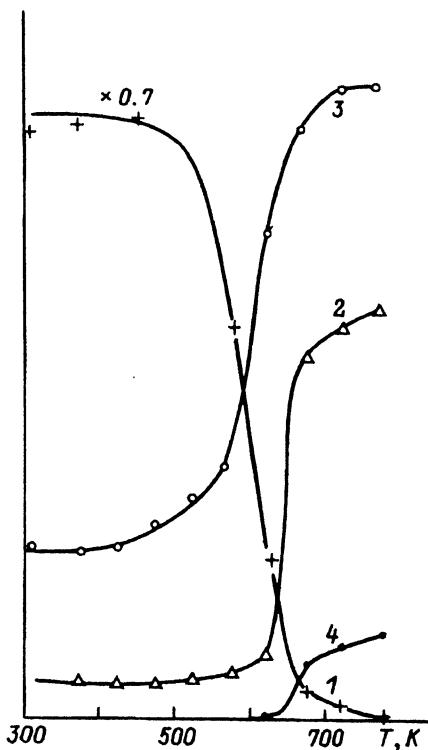


Рис. 6. Зависимости интенсивности оже-пиков разных элементов от температуры отжига.
1 — Si 92, 2 — Ca 292, 3 — O 510, 4 — Bi 98 eВ.

область (500–620 К) характеризуют резкое падение интенсивности пика Si 92 эВ и более медленное усиление линий подложки. Указанные изменения не могут быть объяснены миграцией атомов Si, поскольку опыты с градиентными покрытиями Si ее не обнаружили. Поэтому наблюдаемый процесс мы связываем с диффузией атомов Si в подложку. Следующая стадия термических процессов протекает в диапазоне температур 620–680 К. Для нее характерны сильные изменения пиков атомов металлов подложки (особенно растет линия Ca и появляется оже-пик Bi), а также почти полное исчезновение пика чистого Si и существенное уменьшение линии SiO_x (рис. 1, кривая 7). Указанные изменения свидетельствуют о разрушении в данном диапазоне температур промежуточного окисного слоя и модификации приповерхностной области кристалла. Из слабой выраженности изменений оже-спектров при более высоких температурах следует, что при этом на поверхности формируется новая фаза с низким содержанием Si, обогащенная Ca и Sr. Этот вывод согласуется с результатами работы [4], в которой для данной системы после отжига до 400° было обнаружено появление сложной кристаллической структуры, отличной от подложки. Послойный анализ этой структуры показал проникновение Si в глубь подложки.

Выводы

1. Взаимодействие атомов Si с гранью (001) монокристалла 2212 начинается с разрыва связей Bi–O в верхнем слое подложки и окисления кремния. При этом атомы Bi диффундируют вглубь, а поверхность подложки обогащается Sr, участвующем в формировании промежуточного окисного слоя. При толщинах нанесенного слоя Si, превосходящих 5 Å, появляется и растет фаза чистого Si.

2. Обнаружена неустойчивость системы Si/2212 к электронному облучению, проявляющаяся в растворении пленки чистого кремния в подложке. Для объяснения эффекта предложен механизм электронно-стимулированной диффузии Si, основывающийся на разложении под электронным пучком промежуточного окисного слоя. Показано, что контроль межфазовой границы методом ЭОС при нанесении кремния может существенно влиять на ее формирование.

3. Показано существование области слабых изменений системы (термической устойчивости) в диапазоне температур до 500 К и двух последующих стадий термических процессов при более высоких температурах. Первая из них (500–620 К) характеризуется диффузией атомов Si из фазы чистого Si в подложку, вторая (620–680 К) — разрушением промежуточного слоя и формированием на поверхности новой структуры с низким содержанием кремния, обогащенной стронцием и кальцием.

Авторы выражают признательность С.В.Мошкину и М.Ю.Власову за предоставление образцов.

Работа выполнена в рамках проекта № 91097 программы ВТСП.

Список литературы

- [1] Hill D.M., Meyer H.M. (III), Weaver J.H., Nelson D.L. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 17. P. 1657–1659.
- [2] Kulkarni P., Mahamuni S., Chandrachud M. et al. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. N 7. P. 3438–3442.
- [3] Hill D.M., Meyer H.M. (III), Weaver J.H. // Surf. Sci. 1990. Vol. 236. P. 377–384.

- [4] *Nishimori K., Tokutaka H., Tamon T., Kishida S.* // Appl. Surf. Sci. 1991. Vol. 48/49. P. 450-453.
- [5] *Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Бернацкий Д.П., Заславский С.Л.* // ПТЭ. 1982. № 1. С. 175-178.
- [6] *Мошкин С.В., Власов М.Ю., Кузьмина М.А. и др.* // СФХТ. 1991. Т. 4. № 5. С. 1017-1023.
- [7] *Агеев В.Н., Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Хоружий С.В.* // Поверхность. 1988. № 5. С. 57-63.
- [8] *Гомоюнова М.В., Григорьев А.К., Мошкин С.В. и др.* // ФТТ. 1992. Т. 34. № 12. С. 782-789.
- [9] *Коваль И.Ф., Лысенко В.Н., Мельник П.В., Находкин Н.Г.* Атлас ионизационных спектров. Киев: Высшая школа, 1989.
- [10] *Grazhulis V.A., Ionov A.M.* // J. El. Spectr. Rel. Phen. 1990. Vol. 52. P. 375-383.
- [11] *Гомоюнова М.В., Григорьев А.К., Микушкин В.И. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2298-2303.
- [12] *Протопопов О.Д.* Электронно-стимулированные эффекты в оже-спектроскопии. М., 1982. Вып. 9(877). 69 с.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
12 октября 1992 г.
В окончательной редакции
1992 г.