

05.4;11;12

©1994

К МЕХАНИЗМУ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИ СОВЕРШЕННЫХ ВТСП ПЛЕНОК

В.В.Мамутин

За последние годы накоплено достаточно информации о росте качественных пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) различными методами [1-6]. Главные усилия были направлены на получение пленок *in situ*, что и было достигнуто [2-4]. При этом основное внимание уделялось виду окислителя [2], температуре роста, локальному давлению кислорода над подложкой [3-6], но не выделялось влияния скоростей роста на качество пленок, хотя это — определяющий фактор для достижения кристаллического совершенства. Они, как правило, лежали в диапазоне 0.1-10 Å/с и ниже не опускались.

Механизмы роста оставались неизвестными, если они не задавались изначально методикой роста, как, например, в работах [5,6]. Ясно, что приходящие на поверхность атомы должны обладать достаточной подвижностью, чтобы найти оптимальные связи и сформировать кристалл. Большинство кристаллов при нагреве в вакууме реконструируют поверхность, т.е., формируют поверхностную структуру с более низкой симметрией, чем объем. Поверхностные атомы "спариваются" или димеризуются, чтобы уменьшить число ненасыщенных или "болтающихся" связей, которые порождаются самим существованием поверхности. Димеры образуют цепочки; кроме того, поверхность всегда имеет ступеньки атомной высоты. Адсорбированный атом участвует в двух кинетических процессах: блуждание по плоской террасе и взаимодействие со ступенями. Первый приводит к встрече адатомов и образованию центров нуклеации, второй — к передвижению террасы вдоль поверхности ("step flow growth mode"). Если ступени разнесены так, что не все наносимые атомы их достигают, то на террасах будут зарождаться островки и давать дополнительные ступени, на которых тоже возможен рост. Всегда будут ступени, с которыми адатом может провзаимодействовать, но именно движение террас дает пленки с наилучшей кристаллическостью. Адатом, блуждающий по поверхности, будет зондировать состояния некоторой площадки, определяемой коэффициентом поверхностной диффузии (D_s) и скоростью нанесения, пока он не встретит другой атом или ступеньку.

Этим же определяется и зона захвата ступеньки, из которой она оттягивает на себя все атомы, препятствуя возникновению островков и трехмерному росту. И когда зона захвата становится равной ширине террасы при достаточно высоких температурах или низких скоростях роста, основная часть атомов, попадающих на поверхность, достигает ступеньки, захватывается ею и продвигает террасу вдоль плоскости роста. При этом вероятность нуклеации становится очень малой, и кристалл растет постоянным движением ступеней. Картина качественно понятна, попробуем оценить ее количественно и применительно к молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ).

Время жизни до захвата есть $\tau_c = 1/D_s N_a$, где N_a — плотность адатомов, и оно задает механизм роста пленок в МПЭ [7]. Время жизни на поверхности до переиспарения: $\tau_s = 1/\nu \exp(E_s/kT)$, где ν — частота скачков, E_s — энергия адсорбции [7], и $\tau_s \sim 10^{-3}$ с для $T \sim 700$ К. Если оценивать длину пробега до переиспарения по работе [8]: $\lambda_s = a \exp[(E_s - E_{sd})/2kT]$, где a — постоянная решетки, E_{sd} — энергия активации поверхностной диффузии (~ 0.25 эВ), то получим $\lambda_s \sim 1000$ Å. Необходимое условие плоскостного роста: $a < \lambda_c < \lambda_s$ ($\tau_c < \tau_s$), $\lambda_c = (D_s \tau_c)^{1/2}$ — длина пробега до захвата. Плотность адатомов в стационарных условиях (с коэффициентом прилипания $k \sim 1$): $N_a = (J/D_s)^{1/2}$, где J — плотность падающего потока [8]. Скорость роста можно выразить как $v = \Omega J$, где Ω — объем элементарной ячейки ($\Omega \sim a^3$). Оценим теперь степень покрытия поверхности, которая определяет механизм роста: $\theta = N_a/N_s = a^2(J/D_s)^{1/2} = v\tau_c/a = (av/D_s)^{1/2}$, где $N_s = 1/a^2$ — плотность болтающихся связей. При $\theta = 0$ не происходит роста (все атомы переиспаряются), при $0 < \theta < 1$ происходит плоский эпитаксиальный рост, при $\theta > 1$ — трехмерный островковый рост. Возникает простая оценка для порога эпитаксии: $av < D_s$ или $v\tau_c < a$ ($\theta < 1$) и управления механизмами роста. Физически это означает, что за время захвата не должно вырасти больше монослоя, иначе это — трехмерный рост. Таким образом, уменьшить степень заполнения поверхности можно либо увеличивая температуру (D_s), либо уменьшая скорость роста. Для уменьшения взаимодействия ВТСП фазы с подложками и размытия границ существует необходимость снижения температуры, и мы решали эту задачу при существенном уменьшении скоростей роста.

Исследовались скорости в диапазоне 0.01 – 0.1 Å/с при температурах 400 – 440°C . И хотя подробное исследование механизмов роста требует большего накопления данных,

уже можно говорить об определяющем влиянии скоростей роста на получение кристаллически совершенных эпитаксиальных пленок ВТСП. Сначала мы добились получения пленок окиси меди CuO (Cu^{2+}). Как следовало из работ [9,10], основным условием для этого является использование ионизованного кислорода. Но оказалось при этом, что чистая пленка CuO (без примесей Cu_2O или Cu) получается только при скоростях роста ниже $0.4 \text{ \AA}/\text{с}$ [11]. В работе [9] эта граница была $\sim 0.5 \text{ \AA}/\text{с}$. Это дало нам направление поиска оптимальных условий для получения ВТСП пленок. Снижение скоростей роста до величин $\sim 0.01-0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ немедленно привело к получению монокристаллических c -ориентированных пленок $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $T_c \sim 88 \text{ К}$ при температуре роста 400°C на подложках NdGaO_3 [12,13] с полосчатой картиной дифракции быстрых электронов аналогичной [6]. Коэффициенты поверхностной диффузии при этом: $D_s > av \sim 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ должны обеспечивать достаточный массовый транспорт [6], а минимальное время до захвата: $\tau_c^{\text{min}} \sim a^2/D_s \sim 40 \text{ с}$ дает порядок времени роста одного монослоя. Другие оценки дают: $N_a = (J/D_s)^{1/2} = v\tau_c/a^3 \sim (1-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\tau_c = (JD_s)^{1/2} = (a^3/vD_s)^{1/2} = a\theta/v \sim (40-400) \text{ с}$, при суммарном потоке ($ck \sim 1$): $J = 1/\tau_c^2 D_s = \theta/a^2 \tau_c = v/a^3 \sim (1-10) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $\lambda_c = (\theta D_s/a^2 J)^{1/2} = (a\theta D_s/v)^{1/2} \sim 6-13 \text{ \AA}$, что укладывается в условие эпитаксиального роста: $a < \lambda_c < \lambda_s$, и, наконец, критическая скорость роста, при которой $\theta = 1$: $v = a\theta(JD_s)^{1/2} = a/\tau_c^{\text{min}} = 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$. Эта граница, выше которой возможен трехмерный островковый рост в наших условиях. Как видим, скорость роста оказывается основной характеристикой, позволяющей оценить важнейшие параметры процесса МПЭ и управлять механизмами роста. Оценки доказывают, что эпитаксиальный рост возможен при значительно более низких, чем традиционные ($600-700^\circ\text{C}$), температурах. Это совпадает с выводами работы [7]. Значительное расхождение с теоретическими оценками говорит о существенном отличии механизмов эпитаксиального роста ВТСП от полупроводников, что необходимо учитывать в МПЭ технологии.

Не существует не зависящей от скорости роста температуры эпитаксии. Можно оценить "эквивалентную" с точки зрения механизмов скорость роста для разных температур [7]: $v_2 = v_1(T_2/T_1) \exp[-E_{sd}/k(1/T_2 - 1/T_1)]$. Известно, что кристаллически совершенные пленки ВТСП получались обычно при $T_1 \sim 600^\circ\text{C}$ и $v_1 \sim 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ [1,2]. При $T_2 \sim 400^\circ\text{C}$ получаем $v_2 \sim 0.03 \text{ \AA}/\text{с}$, что прекрасно согласу-

ется с нашим диапазоном скоростей: 0.01–0.1 Å/с для роста монокристаллических пленок. Одна из последних японских работ подтверждает наши результаты и выводы о возможности выращивания качественных ВТСП пленок низкотемпературной МПЭ в области скоростей роста ниже 0.1 Å/с [14].

Таким образом, результаты работы говорят об определяющем влиянии скоростей роста на получение монокристаллических эпитаксиальных ВТСП пленок, а сделанные оценки позволяют управлять механизмами роста в МПЭ и открывают путь к получению таких пленок при рекордно низких на сегодня температурах ~ 400°C и ниже.

Список литературы

- [1] *Eckstein J.N., Borovic I., Schlom D.G., Harris J.S., Jr.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1049–1051.
- [2] *Sawa A., Obara H., Kosaka S.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 5. P. 649–651.
- [3] *Nakayama Y., Tsukada I., Uchinokura K.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 8. P. 4371–4377.
- [4] *Johnson B.R., Beachamp K.M., Ti Wang et al.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 19. P. 1911–1913.
- [5] *Schuhl A., Cabanel R., Lequien S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 58. N 8. P. 819–821.
- [6] *Locquet J.-P., Catana A., Machler E., Gerber C., Bednorz J.G.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 3. P. 372–374.
- [7] *Marmorcos I.K., Das Sarmà S.* // Surface Sci. Lett. 1990. V. 237. P. L411–L416.
- [8] *Irisawa T., Arima Y., Kuroda T.* // Journ. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 491–495.
- [9] *Luzeau P., Xu X.Z., Lagues M. et al.* // J. Vac. Sci. Techn. 1990. V. A8. N 6. P. 3938–3944.
- [10] *Kita R., Hase T., Itti R., Sasaki M., Morishita T., Tanaka S.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 21. P. 2684–2687.
- [11] *Мамутин В.В., Копьёв П.С., Захаревич А.В., Картенко Н.Ф., Мукушкин В.М., Сысоев С.Е.* // СФХТ. 1993. Т. 6. № 4. С. 797–806.
- [12] *Мамутин В.В., Картенко Н.Ф., Голощанов С.И.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 6. В. 5. С. 48–52.
- [13] *Mamutin V.V., Kartenko N.F., Goloschapov S.I., Trtjakov V.V., Kor'ev P.S.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 15. P. 1765–1767.
- [14] *Norimoto K., Sekine R., Mori M., Hanada T., Kudo M., Kawai M.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N 16. P. 1971–1973.

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

Поступило в Редакцию
26 апреля 1994 г.