

05.4

© 1992

ПОЛУЧЕНИЕ  $\gamma$ -Ва-Си-О ВТСП-ПЛЕНОК НА Si МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

О.В. Смольский, А.Л. Шмаев,  
Д.В. Синявский, В.Н. Васильев,  
Д.В. Денисов, В.В. Третьяков

Одной из перспективных задач современной электроники является создание приборов, основанных на интеграции ВТСП и полупроводниковых схем, работающих при температуре жидкого азота. Поэтому разработка технологии получения пленок ВТСП материалов и многослойных структур на полупроводниковых подложках, в частности кремнии, является актуальной проблемой.

В настоящей работе представлены первые результаты, полученные нами при создании  $\gamma$ -Ва-Си-О пленок на Si(100) на установке „Supra-32“ (ISA Riber, Франция). В состав этой высоковакуумной ( $\sim 10^{-10}$  Тор) установки входят: аналитический и технологический (ростовой) модули, система транспорта исследуемых образцов.

Технологический модуль позволяет получать методом молекулярно-лучевой эпитаксии пленки различных материалов на подложках диаметром до 76 мм. Кислородостойкий платиновый нагреватель манипулятора обеспечивает равномерный нагрев держателя подложки до 900 С. Три электронно-лучевых испарителя (ЭЛИ) и четыре эффузионные ячейки позволяют одновременно напылять до семи различных веществ, а для насыщения  $\gamma$ -Ва-Си-О пленок кислородом используется источник кислородной плазмы. Все системы управления манипулятором, источниками и заслонками подключены к компьютеру, что позволяет осуществлять автоматизированный контроль и управление процессами роста. Последнее в значительной степени облегчает синтез многокомпонентных материалов и обеспечивает повторяемость результатов. Кроме этого, в ростовом модуле имеются возможности контроля *in situ* поверхности выращиваемых пленок методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и контроля состава остаточной атмосферы масс-спектрометром.

Аналитический модуль позволяет проводить исследование химического состава и электронной структуры поверхности полученных пленок методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Высоковакуумная система транспорта обеспечивает загрузку исследуемых образцов и их передачу из модуля в модуль.

Процесс синтеза ВТСП-пленок на Si состоял из трех основных этапов. Первый, подготовительный этап, заключался в очистке поверхности Si подложки от  $SiO_2$ , который образуется после пред-ростовой химической обработки [1], и росте эпитаксиального слоя

кремния. Второй этап – рост буферного слоя, что необходимо для предотвращения взаимодействия  $Si$  с ВТСП-пленкой [2], и заключительный – напыление в потоке кислородной плазмы  $Y-Ba-Cu-O$  пленки, ее отжиг с последующим плавным охлаждением до комнатной температуры.

Сгон  $SiO_2$  осуществлялся при температуре 700 С в слабом потоке кремния (скорость напыления –  $V = 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ ). Окончание процесса очистки  $Si(100)$  подложек сопровождалось образованием на поверхности двухдоменной сверхструктуры (2x1), что регистрировалось возникновением на дифракционной картине ДБЭ сверхструктурных рефлексов. Затем температура подложки снижалась до 620°C и выращивался слой кремния толщиной 500 Å, качество поверхности которого также контролировалось ДБЭ.

В качестве буферного слоя нами использовался  $ZrO_2$ , рост которого осуществлялся испарением  $Zr$  в ЭЛИ ( $V = 0.5 \text{ \AA}/\text{с}$ ) в потоке кислородной плазмы (давление кислорода в области  $Si$  составляло  $P_{O_2} \sim 10^{-5}$  Тор) при температуре подложки, равной 550°C. Толщина буферного слоя составляла 0,1 мкм. Эпитаксиальный рост  $ZrO_2$  с сохранением ориентации  $Si(100)$  подложки подтверждался картиной ДБЭ, аналогичной наблюдавшейся ранее в [3].

Особое внимание было уделено исследованию влияния высокотемпературного отжига на свойства буферного слоя, химический состав которого исследовался методом РФЭС с использованием магниевого анода ( $Mg K_{\alpha}$ : 1253.6 эВ). На рис. 1 представлены спектры  $O1s$ ,  $Zr 3d$  и  $Si 2p$  линий с поверхности  $Si(100)/ZrO_2$  структур, отожженных при различных температурах. Из них видно, что после отжига при 770 С (спектры 1) кремния на поверхности нет, а  $Zr$  находится в полностью окисленном состоянии, что соответствует энергии связи для  $Zr 3d_{5/2}$  пика, равной 183.1 эВ. В то же время увеличение температуры отжига до 820 С (спектры 2) приводит к деградации  $ZrO_2$  слоя, сопровождающейся уходом кислорода ( $E_{CB} = 531.1$  эВ) и появлением на поверхности кремния ( $E_{CB} = 99.1$  эВ).

Напыление  $Y-Ba-Cu-O$  пленки осуществлялось при одновременном испарении  $Y$ ,  $Cu$  в ЭЛИ и  $BaF_2$  в эффузионной ячейке. Температура образца во время роста составляла 650°C, источник кислородной плазмы обеспечивал давление в области подложки –  $P_{O_2} \sim 10^{-3}$  Тор. К сожалению, как показали РФЭС исследования, такой уровень давления недостаточен для полного замещения фтора в пленке и насыщения ее кислородом. Однако дальнейшее повышение давления кислорода в модуле ограничено из-за возможного повреждения катодов ЭЛИ. В то же время чувствительность кварцевых датчиков, измеряющих потоки отдельных компонент, не позволяла далее уменьшать общую скорость напыления, значение которой составляла 0.4 Å/с. А так как нами обнаружено, что коэффициент встраивания атомов  $Cu$  в решетку сильно зависит от давления кислорода и потоков  $Y$  и  $BaF_2$ , то для получения сос-

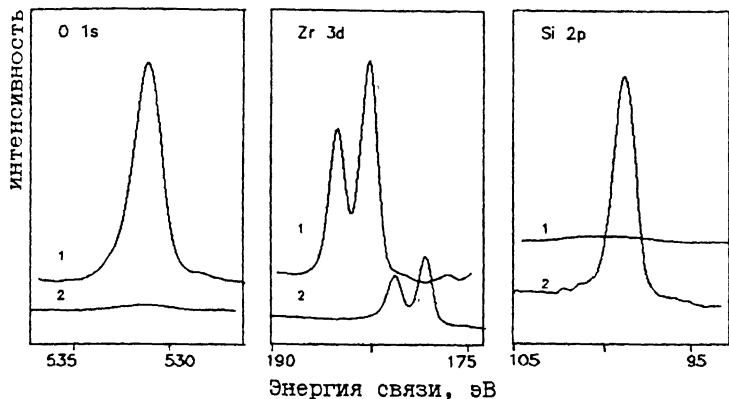


Рис. 1. РФЭС спектры линий  $Si\ 2p$ ,  $Zr\ 3d$ ,  $O\ 1s$  поверхности  $Si(100)/ZrO_2$  структур, отожженных в вакууме: 1 -  $T_{отж} = 770\ C$ , 2 -  $T_{отж} = 820\ C$ .

тава напыленной пленки, близкого к стехиометрическому, во время роста необходим контроль этих параметров и поддержка их на заданном уровне.

После окончания процесса напыления  $Y-Ba-Cu-O$  слоя полученная структура отжигалась в течение двух часов при тех же значениях температуры и давления кислорода, что и во время роста. Затем без изменения потока кислорода образец плавно охлаждался до комнатной температуры за четыре часа. РФЭС исследования поверхности после такой обработки показали полное замещение фтора кислородом. Картина ДБЭ полученной пленки до отжига имела точечную структуру, что указывало на эпитаксиальный характер роста. Однако после отжига рефлексы ДБЭ не наблюдались, что связано, по-видимому, с разупорядочением поверхности ионами кислорода.

Необходимо отметить, что по описанной выше технологии нами получены на трехдюймовых (76 мм)  $Si$  подложках  $Y-Ba-Cu-O$  пленки с ВТСП областью диаметром до 50 мм. Это обусловлено конструкцией источника кислородной плазмы, который не позволяет обеспечить равномерное облучение по всей поверхности подложки. Температурная зависимость удельного сопротивления, характерный вид которой представлен на рис. 2, измерялась четырехзондовым методом при нанесении контактов серебряной пастой на поверхность выращенной пленки. Из графика видно, что переход в ВТСП-состояние происходит при температуре 85 К. Относительно большая ширина перехода и характер кривой в области (85–87) К связан, по-видимому, с неоднородностью полученной  $Y-Ba-Cu-O$  пленки, что подтверждается исследованиями методом рентгеноспектрального анализа [4].

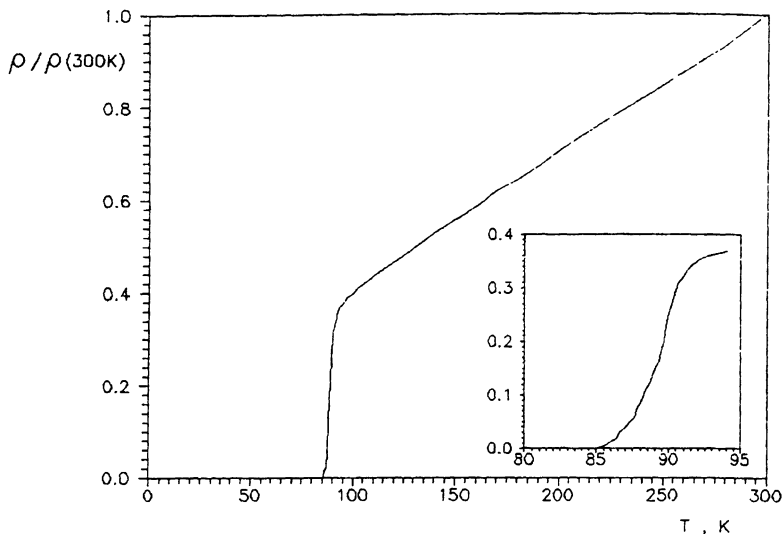


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{Si}(100)/\text{ZrO}_2/\text{YBaCuO}$  структуры. Толщина ВТСП-слоя  $\sim 500 \text{ \AA}$ .

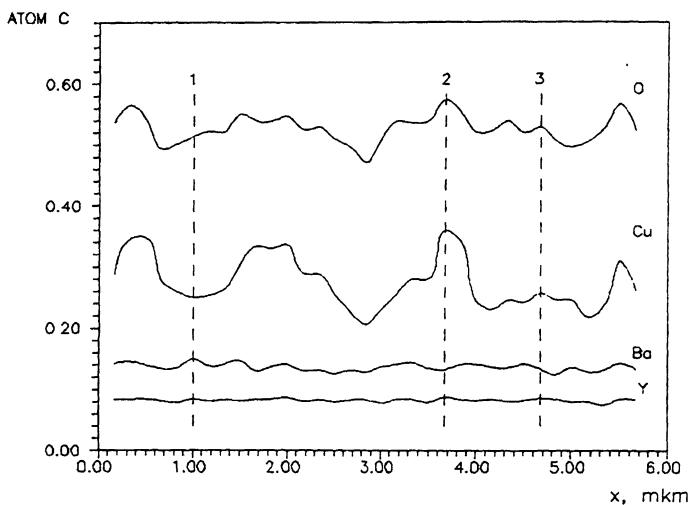


Рис. 3. Распределение атомных концентраций компонент  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  пленки. Состав в точках: 1 -  $\text{Y}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_{6.7}$ , 2 -  $\text{Y}_{1.0}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_{4.3}\text{O}_{7.4}$ , 3 -  $\text{Y}_{1.1}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{6.8}$ .

На рис. 3 представлены распределения атомных концентраций отдельных компонентов, измеренных с помощью рентгеновского микроанализатора Camebax-microbeam энергодисперсионным анализатором *Edax-9900*. Обнаружено, что при равномерном распределении *Y* и *Ba* наблюдается сильная неоднородность по концентрации *Cu*, изменение которой синфазно с изменением концентрации кислорода. Состав *Y-Ba-Cu-O* пленки в точках минимумов распределений *Cu* (рис. 3, точки 1, 3) соответствует стехиометрическому, а в точках максимумов (рис. 3, точка 2) отмечается избыток *Cu*. Отметим, что такие неоднородности на микроскопическом уровне нельзя объяснить неравномерностью потока *Cu*, а связаны, по-видимому, с образованием фаз, обогащенных оксидом меди. Характерный размер этих включений составляет  $\sim 0.4$  мкм. Авторы выражают благодарность С.Г. Конникову за поддержку данной работы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] I s h i z a k a A., S h i r a k i Y. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. No. 4. P. 666-671.
- [2] V e n k a t e s a n T., C h a s e E.W., W u X.D., I n a m A., C h a n g C.C., S h o k o o h i F.K. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. No. 3. P. 243-245.
- [3] H a r a d a K., N a k a n i s h i H., I t o z a k i H., Y a z u S. // Jap. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. No. 5. P. 934-938.
- [4] К а з а к о в С.В., К о н н и к о в С.Г., Т р е т ь я - к о в В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. В. 8. С. 1627-1632.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
6 октября 1992 г.