

06;11;12

ОСОБЕННОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА CeO_2 ПЛЕНОК НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

© *О.В.Смольский, В.В.Мамутин, Н.Ф.Картенко,
Д.В.Денисов, П.С.Копьев, Б.Т.Мелех*

Решение задачи получения структурно-совершенных ВТСП пленок и гетероструктур на их основе требует изорешеточных подложек или промежуточных согласующих слоев. С этой точки зрения перспективно применение диоксида церия (CeO_2), и прежде всего, в качестве буферного слоя между $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) и кремнием. Материал стабилен до высоких температур, имеет малое рассогласование по параметру решетки с YBCO и кремнием, равное 0.8% и 0.35% соответственно, и близкий к YBCO коэффициент термического расширения [1-3].

В настоящее время наиболее изученным методом получения пленок CeO_2 является рост на нагретых свыше 700°C подложках Si в потоке кислорода из молекулярных пучков CeO_2 , образуемых лазерным [2,4] или электронно-лучевым [5] испарением мишени CeO_2 . Хотя структурно-совершенные пленки с ориентацией (111) были получены в широком интервале температур подложки ($150-900^\circ\text{C}$) [6], рост слоев с ориентацией (100), как наиболее подходящих для с-ориентированных YBCO пленок [5], оказался более сложной задачей. В лучшем случае сообщалось о получении на 4° -разориентированных Si (100) подложках пленок CeO_2 (110) с фасетированной поверхностью [7].

В данной работе представлены результаты исследования эпитаксиального роста CeO_2 пленок на кремниевых подложках методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). При этом особое внимание уделено оптимизации технологических параметров с целью получения CeO_2 пленок с ориентацией (100) для последующего их использования в качестве буферных слоев в структурах кремний-диэлектрик-YBCO.

Рост пленок CeO_2 на кремниевых подложках с ориентациями (100) и (111) проводился в технологическом модуле высоковакуумной установки "Supra-32" фирмы Ribet (базовое давление $5 \cdot 10^{-10}$ Тор). После стандартной химической подготовки подложки помещались в модуль, где перед ростом диэлектрических пленок поверхность кремния очищалась от естественного окисла. Для этого Si нагревался до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$ и выдерживался в слабом потоке кремния. В результате такой обработки формировалась

атомарно-гладкая реконструированная поверхность, качество которой контролировалось методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). В случае Si (100) наблюдалось образование двухдоменной реконструированной поверхности (2×1), а для Si (111) — реконструкция (7×7).

Напыление диэлектрических пленок осуществлялось электронно-лучевым испарением мишени CeO_2 . Скорость напыления измерялась и калиброванно изменялась в пределах $(0.2-1.0) \text{ \AA}/\text{с}$ с помощью системы ХТС (Thin Film Thickness and Rate Monitor) фирмы Leybold Inficon. Для компенсации потерь кислорода в пленке во время роста использовался источник молекулярного кислорода, поток которого формировался через прецизионный натекатель (диаметр $\sim 1 \text{ мм}$), расположенный сбоку на расстоянии 3 см от вращающейся подложки. Оценка давления кислорода вблизи поверхности образца при включенном источнике составляет $\sim 10^{-3} \text{ Тор}$. Кислородостойкий платиновый нагреватель манипулятора позволял нагревать Si подложку до температуры 750°C .

Исследование кристаллической структуры и фазового состава выращенных CeO_2 пленок проводилось методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения. Для визуализации дифракционной картины и оценки текстуры пленок использовалась фокусирующая съемка (по Брэггу-Брентано) на плоскую фотопленку с углом фокусировки 15.4° . Это среднее значение углов Брэгга θ_{111} и $\theta_{200}\text{CeO}_2$, что позволяет одновременно фокусировать рефлексy 111 и 200. С целью изучения на начальных стадиях роста изменения химического состояния интерфейса Si/ CeO_2 структур ряд образцов после напыления нескольких монослоев передавались по системе высоковакуумного транспорта в аналитическую камеру, где они исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Подробности этих экспериментов можно найти в [8].

На рис. 1, а приведена дифрактограмма CeO_2 пленки, выращенной в потоке кислорода на Si (100) подложке при температуре 700°C . На дифрактограмме фиксируется серия рефлексов 111, 222, 333, характерная для CeO_2 , текстурированного по (111). Параметр элементарной ячейки, определенный по этой серии рефлексов, составляет $5.410(2) \text{ \AA}$. Текстура по (111) хорошо иллюстрируется характером распределения интенсивности на сфокусированном дифракционном кольце 111 CeO_2 (рис. 1, б). Максимум интенсивности размыт по дуге, что свидетельствует об отклонении осей [111] отдельных кристаллитов от нормали к поверхности. Максимальный угол разброса составляет $\sim 15^\circ$.

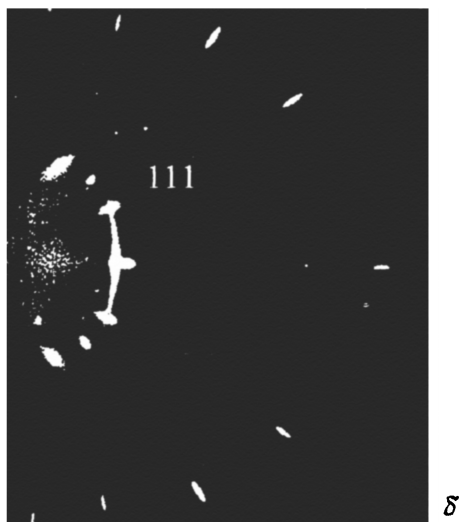
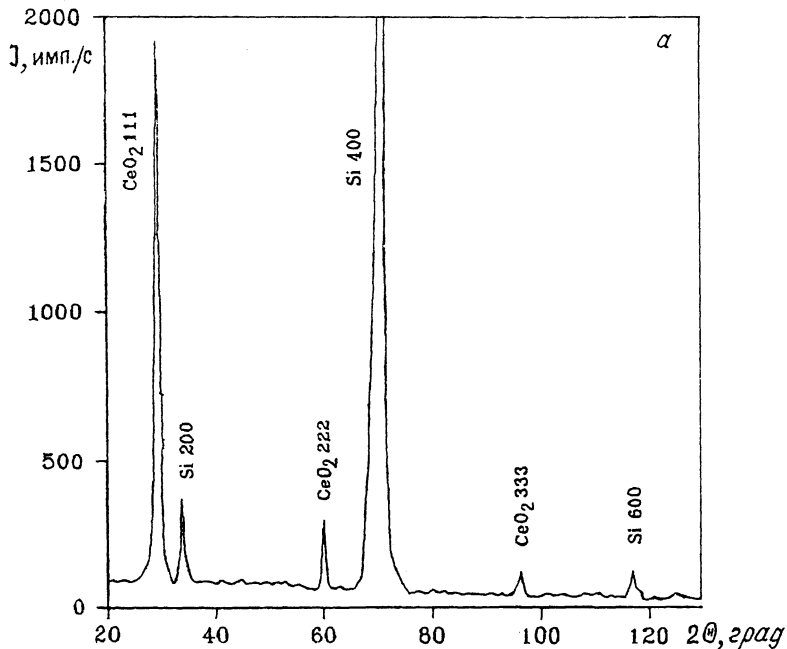


Рис. 1. Дифрактограмма CeO_2 пленки толщиной $\sim 900 \text{ \AA}$, выращенной при температуре 700°C на $\text{Si}(100)$ (а). Рентгенограмма (фокусировка по Брэггу-Брентано) этой же пленки (б).

Необходимо отметить, что в этой серии экспериментов ориентация выращенных CeO_2 пленок не зависела от ориентации кремниевых подложек. Дело в том, что во время выхода электронно-лучевого испарителя на рабочую мощность еще до момента включения кислородного источника

уровень вакуума в ростовом модуле ухудшался до уровня $\sim 10^{-6}$ Тор. Этот эффект, отмеченный в работах [5,6], происходил вследствие вылета кислорода из разогретой CeO_2 мишени, что подтверждалось существенным увеличением интенсивности линий 16 и 32 масс на масс-спектрометре. При этом на экране дифрактометра полностью исчезали ДБЭ рефлексы от поверхности кремния и дифракционная картина не восстанавливалась при напылении пленки CeO_2 до толщин $\sim 50 \text{ \AA}$. Эти данные и полученные в дальнейшем результаты РФЭС исследований [8] указывают на формирование тонких аморфных слоев оксидов кремния и церия на начальных стадиях роста при высоких температурах. Образование такой аморфной прослойки в процессе напыления является, на наш взгляд, основной причиной срыва ориентированного роста CeO_2 на $\text{Si}(100)$ и последующего формирования плоскости (111), которая соответствует плоскости плотнейшей упаковки для структуры флюорита.

С учетом полученных результатов проведена модификация ростового процесса с целью получения пленок CeO_2 ориентации (100). Напыление первых монослоев ($10\text{--}20 \text{ \AA}$) проводилось при комнатной температуре, время разгона электронной пушки уменьшено до минимума, и источник кислорода на этой стадии не включался. В этом случае ДБЭ рефлексы не исчезали на начальной стадии и анализ дифракционной картины указывал на "островковый" механизм роста CeO_2 в этих условиях с сохранением ориентации подложки. В процессе разогрева такой $\text{Si}(100)/\text{CeO}_2$ структуры наблюдалось существенное изменение дифракционной картины ДБЭ. Точечные рефлексы ДБЭ, которые регистрировались при комнатной температуре, в интервале температур ($450\text{--}500$) $^\circ\text{C}$ трансформировались в полосы. Этот факт объяснялся перестройкой поверхности CeO_2 и улучшением ее планарности. При этом, по данным РФЭС исследований, на интерфейсе не наблюдалось образование оксида кремния [8]. Последующее выращивание CeO_2 пленок до толщин ($500\text{--}1000$) \AA проводилось в потоке кислорода при температуре подложки $\sim 700^\circ\text{C}$.

Для $\text{Si}(100)/\text{CeO}_2$ структуры, выращенной представленным выше способом, на рис. 2, а приведены рентгеновские дифракционные кривые 600 Si и 600 CeO_2 , так как рефлексы 200 и 400 для оксида церия и кремниевой подложки практически совпадают. Факт появления слабого рефлекса 600 CeO_2 свидетельствует о наличии текстуры (100) в пленке. Параметр элементарной ячейки CeO_2 для этого образца составляет $5.411(1) \text{ \AA}$, а угол разброса осей [100], определенный по рентгенограмме, — $\sim 10^\circ$. Вакуумный отжиг (670°C ,

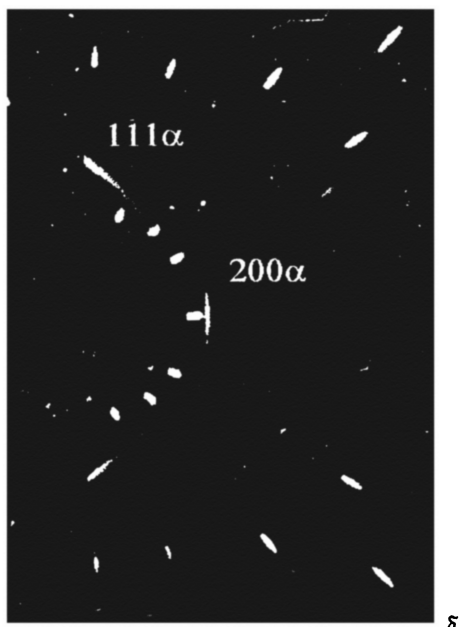
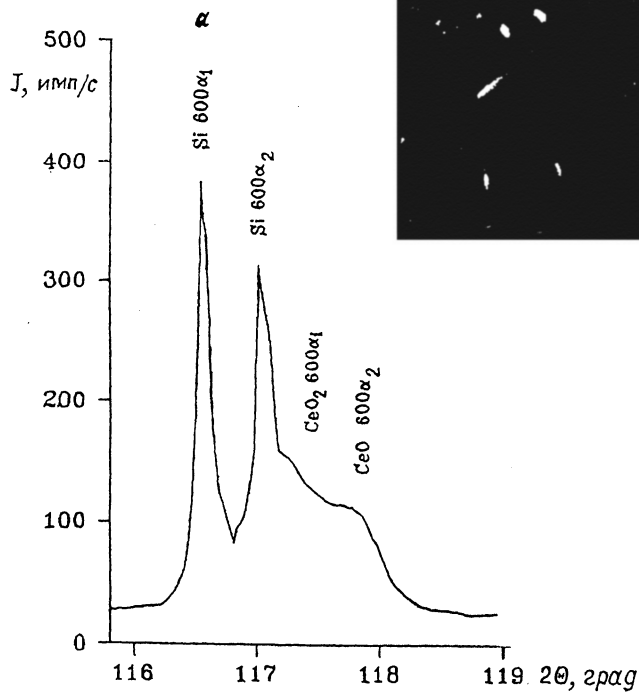


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы CeO_2 пленки толщиной $\sim 1500 \text{ \AA}$, первые монослои которой выращивались при комнатной температуре (а); рентгенограмма CeO_2 пленки толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$, выращенной в таких же условиях, после 12-часового отжига в вакууме при 670°C (б).

12 ч) текстурированных CeO_2 (100) пленок не ухудшал их кристаллические свойства. На приведенной на рис. 2, б рентгенограмме, соответствующей отожженному образцу, отчетливо видна текстура (100) на дифракционных кольцах

200_{α,β}, и отклонение осей [100] от нормали к поверхности также не превышает 10°.

В заключение отметим, что в результате оптимизации процесса роста CeO₂ нам удалось исключить образование аморфных окислов на начальных стадиях и, как следствие, получить текстурированные CeO₂ пленки с ориентацией (100).

Работа выполнена в рамках проектов 94018(МПЭ) и 93067 ("Барьер-1") ГНТП "АНФКС", направление "Сверхпроводимость".

Список литературы

- [1] *Wu X.D., Dye R.C., Muenchausen R.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. N 19. P. 2165-2167.*
- [2] *Yoshimoto M., Syimozono K., Maeda T. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. N 6A. P. L688-L690.*
- [3] *Hollman E.K., Vendik O.G., Zaitsev A.G., Melekh B.T. // Supercond. Sci. Technol. 1994. V. 7. P. 609-622.*
- [4] *Chikyow T., Bedair S.M., Tye L., El-Masry N.A. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 8. P. 1030-1032.*
- [5] *Inoue T., Yamamoto Y., Koyama S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 14. P. 1332-1333.*
- [6] *Inoue T., Osonoe M., Tohda H. et al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. N 12. P. 8313-8315.*
- [7] *Inoue T., Ohsuna T., Obara Y. et al. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 131. P. 347-351.*
- [8] *Смольский О.В., Денисов Д.В., Мамутин В.В. // Письма в ЖТФ. 1996 (в печати).*

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

Поступило в Редакцию
10 ноября 1995 г.