

06.2;07;11;12

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦЫ Si/CeO₂ СТРУКТУР МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© О.В.Смольский, Д.В.Денисов, В.В.Мамутин

В настоящее время активно развивается технология роста высококачественных слоев диоксида церия (CeO₂) на кремниевых подложках, что обусловлено перспективностью применения таких пленок в SOI (silicon-on-insulator) структурах [1,2], а также в качестве буферного слоя между кремнием и YBa₂Cu₃O_{7-x} ВТСП пленкой [3]. Наиболее распространенными методами получения таких структур являются напыление CeO₂ путем испарения мишени лазерным излучением [3] или электронным пучком [2]. Однако несмотря на превосходное согласование параметров кубической решетки для Si (5.43 Å) и CeO₂ (5.40 Å [4]), до сих пор не удавалось получить структуры Si/CeO₂ с резкой границей. Причиной этому является разложение молекул CeO₂ на поверхности кремния с образованием промежуточных слоев кислороддефицитного CeO_{2-x} и тонкого SiO₂ [1]. Формирование на начальных стадиях технологического процесса аморфного SiO₂ в ряде случаев приводит к срыву эпитаксиального роста CeO₂ и, как следствие, затрудняет получение структурно-совершенных слоев, особенно в ориентации (100), которые необходимы для роста с-ориентированных YBa₂Cu₃O_{7-x} пленок.

В настоящей работе представлены результаты исследования пленок CeO₂ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рост пленок осуществлялся в технологическом модуле установки "Supra-32" методом электронно-лучевого испарения мишени CeO₂ на кремниевые подложки в потоке молекулярного кислорода [5]. В такой установке ростовой и аналитический модули соединены высоковакуумной системой транспорта, что позволило детально исследовать формирование интерфейса Si/CeO₂ структур на начальных стадиях роста. С этой целью рост CeO₂ пленок останавливался после напыления нескольких монослоев и полученные структуры сразу передавались в аналитическую камеру для РФЭС исследований. Уровень вакуума в модуле и системе транспорта составлял $5 \cdot 10^{-10}$ Тор, что исключало загрязнение поверхности образцов.

Измерение фотоэлектронных спектров проводилось в аналитическом модуле Surface Science Centre (Riber). Для рентгеновского возбуждения использовалась MgK_{α} линия ($h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$) немонахроматизированного излучения Mg-антикатаода. Фотоэлектроны регистрировались анализатором MAC-2 (Riber), работающим в режиме постоянной энергии пропускания ($E_{\text{pass}} = 10 \text{ В}$) с разрешением 0.8 эВ . Многоканальная, управляемая компьютером система измерений и записи фотоэлектронных спектров позволяла в одном цикле исследовать ряд линий. Обычно анализировались Si($2p$), Si($2s$), Ce($3d$), Ce($4s$), O($1s$) линии интересующих нас элементов. Для калибровки спектрометра использовались линии Cu($2p_{3/2}$) и Ag($3d_{5/2}$) специально приготовленных для этого образцов. Так как длина свободного пробега Ce($3d$) фотоэлектронов с энергией порядка 350 эВ приблизительно равна 10 \AA , то при исследовании пленок толщиной ($10\text{--}15$) \AA можно быть уверенным, что фотоэлектронный спектр характеризует химическое состояние Ce по всей глубине пленки. Более того, в этом случае регистрируется РФЭС сигнал и от тонкого приграничного слоя кремния, так как глубина выхода фотоэлектронов Si($2p$) линии составляет около 20 \AA . Необходимо отметить, что CeO_2 выращивался на атомарно-гладкой, без собственного окисла, поверхности кремниевых подложек. Детальную информацию о технологии роста исследуемых Si/CeO₂ структур можно найти в [5].

На рис. 1 (*a*–*в*) представлены рентгеновские фотоэлектронные Ce($3d$) спектры, которые обычно наблюдались в наших экспериментах. Рис. 1, *a, б* соответствуют образцам, CeO_2 пленки которых выращивались при температуре подложки $720 \text{ }^\circ\text{C}$, спектр (рис. 1, *в*) — при комнатной температуре. Спектр (рис. 1, *a*) типичен для пленок, толщина которых превышает 40 \AA , и его форма соответствует сателлитной структуре Ce($3d_{3/2}$) и Ce($3d_{5/2}$) линий церия для полностью окисленного CeO_2 [6]. Спектры (рис. 1, *б, в*) измерены на структурах, для которых рост пленки остановлен на начальных стадиях и толщина не превышает 15 \AA . Нетривиальной задачей была идентификация этих двух спектров, так как, к сожалению, опубликованные экспериментальные данные по форме и положению $3d$ уровня соединений редкоземельных элементов противоречивы и неполны. Проведенный анализ спектров (рис. 1, *б* и *в*) — количество пиков, их форма и энергия — позволил нам предположить, что именно спектр (*б*) соответствует второму устойчивому окислу церия — Ce_2O_3 . Это подтверждается тем, что форма отдельной Ce($3d_{5/2}$) линии, представленной на рис. 1, *б*, совпа-

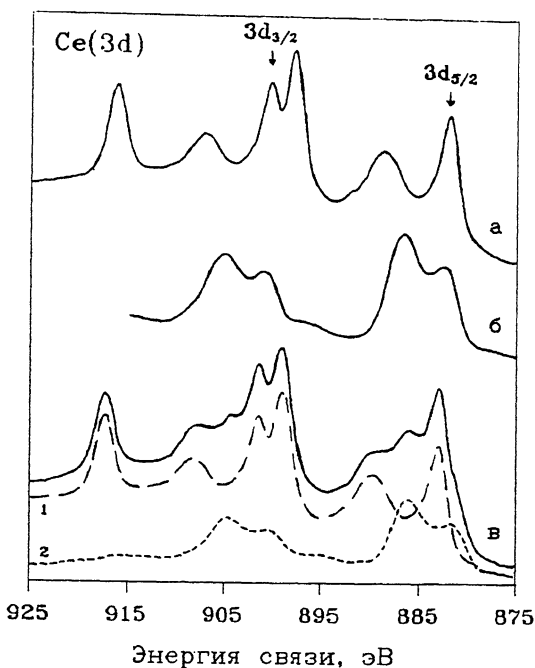


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры $Ce(3d)$ линии Si/CeO_2 структур: *a* — толщина пленки окиси церия $d \sim 40 \text{ \AA}$, температура подложки во время роста $T_s = 720 \text{ }^\circ\text{C}$, рост в потоке кислорода; *b* — $d \sim 10 \text{ \AA}$, $T_s = 720 \text{ }^\circ\text{C}$, кислородный источник выключен; *c* — $d \sim 10 \text{ \AA}$, $T_s = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, кислородный источник выключен; 1, 2 — составляющие разложения спектра *c*.

дает с приведенной в [7] и соответствует состоянию Ce^{3+} . Кроме этого, в спектре (рис. 1, *b*) энергия связи $Ce(3d_{5/2})$ пика (882.2 эВ) хорошо согласуется с соответствующей величиной (882.4 эВ), представленной в работе [8] для Ce_2O_3 . Спектр (*c*), как показано на рис. 1, разлагается с использованием метода разностных спектров на линии 1 и 2, которые соответствуют CeO_2 и Ce_2O_3 .

Важным фактом оказалось, что спектр $Ce(3d)$ линии, соответствующей Ce_2O_3 (рис. 1, *b*), наблюдался для всех тонких (несколько монослоев) пленок окиси церия, выращенных при температуре подложки более $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Необходимо отметить также, что этот результат не зависел от того, был выключен или включен одновременно с потоком CeO_2 источник молекулярного кислорода. Дело в том, что для роста столь тонкой пленки требовалось не более 30 с и за это время давление кислорода в технологическом модуле не успевало существенно вырасти. Вышеперечисленные факты, а

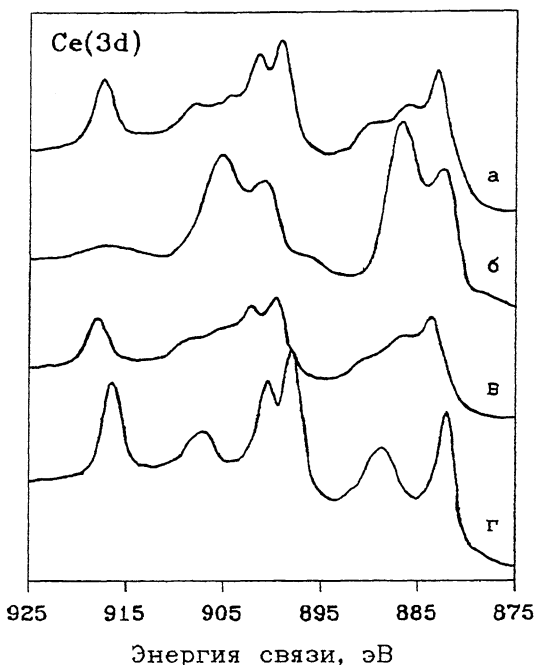


Рис. 2. РФЭС Ce(3d) линии Si/CeO₂ структуры: а — $d \sim 10 \text{ \AA}$, $T_s = 25^\circ \text{C}$, кислородный источник выключен; б — $d \sim 10 \text{ \AA}$, $T_s = 670^\circ \text{C}$, отжиг в вакууме 10 мин; в — $d \sim 10 \text{ \AA}$, $T_s = 670^\circ \text{C}$, отжиг в потоке кислорода 10 мин; г — $d = 500 \text{ \AA}$, $T_s = 690^\circ \text{C}$, рост в потоке кислорода.

также то, что, как будет показано ниже, поток из испаряемой электронным лучом мишени состоит в основном из молекул CeO₂, указывает на быструю, сравнимую с временем роста тонкого (около 10 Å) слоя, структурную трансформацию CeO₂ → Ce₂O₃ на поверхности кремния, что отмечалось в работе [1]. В то же время, как показывает анализ Si(2p) спектра, характерного для таких структур и представленного на рис. 3, з, освобождающийся при разложении CeO₂ молекул кислород связывается атомами кремния. Заметим, что так как химический сдвиг оксидного Si(2p) пика с энергией связи 101.7 эВ относительно линии кристаллического кремния (99.4 эВ) меньше чем 3.9 эВ, который наблюдается для полностью окисленного состояния кремния в SiO₂ [9], то из этого следует, что вблизи интерфейса атомы Si находятся в недоокисленном состоянии (Si²⁺, Si³⁺).

Представленные на рис. 2 (а-г) и рис. 3 (а-в) Ce(3d) и Si(2p) спектры, измеренные на одном образце, позволяют детально проследить изменение химического состояния окси-

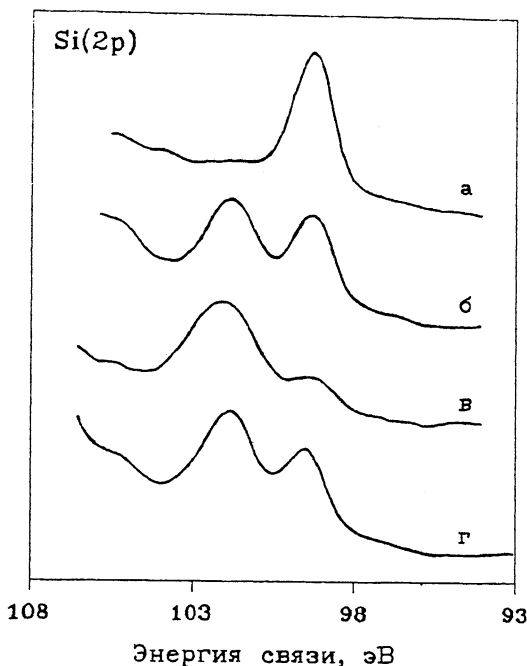


Рис. 3. РФЭС Si(2p) линии Si/CeO₂ структуры: а, б, в — технологические параметры роста CeO₂ пленки аналогичны а, б, в на рис. 2; г — $d \sim 10 \text{ \AA}$, $T_s = 720^\circ \text{C}$, кислородный источник выключен.

да церия и кремния вблизи границы Si/CeO₂ структуры в начале роста. Спектры на рис. 2, а измерены сразу же после напыления $\sim 10 \text{ \AA}$ слоя CeO₂ на поверхность Si при комнатной температуре без дополнительного потока кислорода. Si(2p) линия (рис. 3, а) с энергией связи 99.4 эВ соответствует Si в кристаллическом состоянии, а Ce(3d) линия (рис. 2, а) имеет форму, аналогичную представленной на рис. 1, в. Анализ этого спектра показал, что атомы Ce в такой пленке находятся в двух состояниях, соответствующих CeO₂ и Ce₂O₃. Наличия каких-либо других соединений церия выявлено не было. Количественная оценка состава этой пленки указывает, что в потоке из разогретой электронным лучом мишени наряду с CeO₂ молекулами изначально присутствует небольшая доля (порядка 15%) Ce₂O₃ молекул.

После нагрева исследуемой структуры в вакууме до температуры 670 °C наблюдались изменения в РФЭС спектрах. Форма Ce(3d) линии (рис. 2, б) стала соответствовать состоянию Ce в Ce₂O₃, а в Si(2p) спектре (рис. 3, б) появился оксидный пик ($E_{св} = 101.7 \text{ эВ}$), обусловленный взаимодействием кремния с кислородом, освободившимся после раз-

ложения CeO_2 молекул. В результате последующей 10 мин выдержки Si/CeO_2 структуры при этой же температуре в потоке молекулярного кислорода произошло частичное окисление Ce_2O_3 пленки, так как формы спектров рис. 2, а и в совпадают, и возросла толщина SiO слоя, поскольку интенсивность оксидного пика $\text{Si}(2p)$ линии увеличилась в 2 раза (рис. 3, в). $\text{Ce}(3d)$ спектр, представленный на рис. 2, г, измерен после напыления в потоке кислорода толстой (500 \AA) пленки при температуре подложки 690°C и соответствует полностью окисленному CeO_2 .

В заключение отметим, что выполненное исследование позволило изучить процесс формирования границы Si/CeO_2 структур на начальных стадиях роста. Обнаружено, что при осаждении на нагретую свыше 500°C поверхность кремния молекулы CeO_2 полностью разлагаются на Ce_2O_3 с одновременным образованием вблизи интерфейса слоя недоокисленного кремния. При снижении температуры подложки процесс окисления кремния существенно замедляется и, как следствие, в начале роста исключается образование аморфного слоя и формируется более резкая граница в структурах Si/CeO_2 . Проведенный анализ позволил выработать рекомендации для модификации технологического процесса роста CeO_2 с целью получения слоев с ориентацией (100), которые, в свою очередь, оптимальны для роста с-ориентированных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ВТСП пленок [5].

Настоящая работа выполнена в рамках проекта 93067 "Барьер-1" ГНТП "АПФКС", направление "Сверхпроводимость".

Список литературы

- [1] *Chikyow T., Bedair S.M., Tye L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 8. P. 1030-1032.*
- [2] *Tye L., El-Masry N.A., Chikyow T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 24. P. 3081-3083.*
- [3] *Wu X.D., Dye R.C., Muenchausen R.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. N 19. P. 2165-2167.*
- [4] *Ормонт В.Ф. // Структура неорганических веществ. М., 1950. С. 454.*
- [5] *Картенко Н.Ф., Мамутин В.В., Смольский О.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1995 (в печати).*
- [6] *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E. et al. // Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., 1979. 190 p.*
- [7] *Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С. // Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. Л.: Наука, 1981. 213 с.*
- [8] *Barr T.L. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. N 16. P. 1801-1810.*
- [9] *Suzuki T., Muto M., Hara M. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. N 4. P. 544-551.*

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

Поступило в Редакцию
25 октября 1995 г.