

05

© 1991 г.

ВЫРАЩИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Yb—Ba—Cu—O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА BaO

А. Ю. Егоров, П. С. Копьев, Н. Н. Леденцов, М. В. Максимов, В. В. Мамутин

Проведено исследование процессов роста в системе Yb—Ba—Cu—O—F с использованием пучков Yb, Cu, BaO, BaF₂ на различных подложках. Показано, что при определенных условиях пленки окислов можно получить в данном методе и без использования потоков молекулярного кислорода. Коэффициент прилипания атомов меди и иттербия при этом существенно меньше единицы, а тип подложки оказывает определяющее влияние на химический и фазовый состав выращиваемой пленки.

Молекулярно-пучковая эпитаксия

МПЭ сложных многокомпонентных соединений в настоящее время несомненно привлекает к себе большое внимание, так как этот метод позволяет достичь очень хороших результатов при получении элементарных и псевдобинарных соединений [1]. Характерной особенностью МПЭ этих соединений является то, что стехиометрия соединений при росте поддерживается автоматически.

В случае роста элементарных соединений (кремния, германия), если температуры велики для упорядочения роста и в молекулярном пучке не содержится паразитных примесей, на поверхности подложки образуется монокристаллический или поликристаллический слой в зависимости от типа подложки и ее чистоты.

При росте бинарных или псевдобинарных фторидов рост осуществляется из пучка молекул молекулярно-испаряющихся фторидов (например, BaF₂), которые без разложения поступают на поверхность подложки, на которой образуют эпитаксиальный слой соответствующего соединения (BaF₂).

В случае МПЭ соединений A³B⁵ (например, GaAs) потоки атомов As на поверхность роста превышают потоки атомов Ga, однако встраивается в слой только часть потока атомов As, равная потоку атомов Ga. Образование кристаллитов As на поверхности роста невозможно, так как равновесное давление As над кристаллическим As при типичных для МПЭ температур роста на много порядков превышает давление пучка As, которое может быть реализовано при МПЭ. Избыточные атомы As переиспаряются с поверхности и стехиометрия соединений A³B⁵=1 : 1 (с точностью до ~10⁻⁴) поддерживается автоматически.

Иная ситуация возникает при МПЭ сложного многокомпонентного соединения таких типов, какими, например, являются высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) R—Ba—Cu—O (R — редкоземельный элемент). Здесь на первый взгляд представляется, что для получения окисной пленки необходимого состава нужно очень точное попадание в соотношение потоков в пучках металлических элементов R : Ba : Cu=1 : 2 : 3. Поддержание стехиометрии с точностью до ~10⁻⁴ представляется проблематичным. Кроме того, при этом условии возможно образование паразитных фаз. Действительно, пленки, полученные МПЭ в настоящее время, являются поликристаллическими [2] и без дополнительного отжига не образуют ВТСП. Наконец, равновесное давление кислорода для ВТСП слишком велико при температурах МПЭ, необходимых для упорядоченного роста.

Ввиду этого более широкое распространение получили другие методы получения ВТСП.

1. Лазерное распыление поликристаллической мишени. Импульсный перегрев керамики состава 1—2—3 приводит к ее неселективному испарению и оказывается возможен синтез *in situ* ориентированных ВТСП пленок с составом, совпадающим с составом мишени на различных подложках [3].

2. Магнетронное распыление. Этот метод также позволяет получить *in situ* стехиометрические ВТСП пленки без дополнительного кислорода в процессе роста с внешним источником кислорода только в процессе охлаждения и без высокотемпературного отжига [4].

3. Эпитаксия в активированной плазме. Рост осуществляется из молекулярных пучков элементов. Однако над поверхностью соединения создается достаточно высокое по сравнению с типично используемыми в МПЭ давление кислорода (10^{-2} Тор) и поджигается плазменный разряд. При этом режим молекулярного пучка уже не выполняется. В этом случае также удается *in situ* получить ВТСП слой [5]. Такой метод наиболее близок к традиционной МПЭ, по сути являясь ее модификацией (аналогичный метод, например, применяется при МПЭ соединений A^3B^5).

Вместе с тем во всех вышеперечисленных методах при всей их кажущейся несхожести есть общая черта. Как было показано при масс-спектрометрических исследованиях лазерного распыления ВТСП керамики [3], поток молекул на подложку состоит в основном из молекул простых и сложных оксидов (например, BaO , Y_2O_3 и др.), а не молекул отдельных элементов. Аналогичный эффект имеет место и при магнетронном распылении: например, недавно было показано, что требуемый состав по кислороду может быть получен и при магнетронном распылении окисной мишени в плазме инертного газа [4]. При росте ВТСП из пучков молекул отдельных элементов в кислородной плазме на поверхности подложки молекулы металлов взаимодействуют с кислородом и превращаются в молекулы оксидов.

Нам представилось интересным исследовать возможность использования молекулярного пучка BaO для получения соединений в системе $Yb-Ba-Cu-O$. Остальные пучки состояли из отдельных элементов. Схема эксперимента достаточно проста, что позволило определить общие закономерности роста таких соединений в отличие от других методов, где состав молекул, приходящих на поверхность, либо неизвестен, либо очень сложен. С другой стороны, было интересно определить перспективность традиционной МПЭ для *in situ* выращивания ВТСП соединений.

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В качестве тиглей для эффузионных ячеек использовались тигли из пиролитического нитрида бора. Температуры ячеек и подложки контролировались термопарами, потоки молекул и давление кислорода над подложкой — квадрупольным масс-спектрометром и ионизационным датчиком, расположенными в непосредственной близости от подложки. Чистота и планарность подложки и кристалличность выращиваемых слоев контролировались системой дифракции быстрых электронов (ДБЭ). В качестве материала для получения пучка меди использовался сплав $Cu-La$, для получения пучка редкоземельного элемента — металлический иттербий, он обладает достаточно высоким давлением паров, что в отличие от иттрия позволяет использовать обычные эффузионные ячейки и, кроме того, выбор Yb позволял другими методами получать пленки $YbBa_2Cu_3O_7$ с очень резким переходом $\Delta T_s = T(R) - T(0) = 1$ К и с малым отношением сопротивлений $R(T=0)/R(T=300) = 1/5$, что характеризует высокое качество материала [6]. В качестве источника BaO использовался BaO , который проходил длительную высокотемпературную обработку в вакууме. Кроме того, имелась ячейка с BaF_2 . При выращивании на $GaAs$ подложках (100) и (111) перед выращиванием соединения $Yb-Ba-Cu-O$ выращивался слой фторида бария толщиной 200—300 Å. Подготовка поверхности подложек $GaAs$ осуществлялась химической очисткой и травлением с последующей температурной обработкой

В вакууме вплоть до появления дифракционных полос в картине ДБЭ, свидетельствующих об образовании атомно-гладкой, чистой поверхности GaAs. Рост фторида BaF₂ осуществляется при $T_{\text{подт.}} \sim 500^\circ\text{C}$. После появления точечной картины дифракции, свидетельствующей об образовании монокристаллической, неплланарной поверхности, температуру повышали до 600°C , что через несколько минут при скорости роста $\sim 60 \text{ \AA/мин}$ приводило к удлинению дифракционных точек и появлению полос дифракции, свидетельствующих об образовании монокристаллической, атомно-гладкой поверхности.

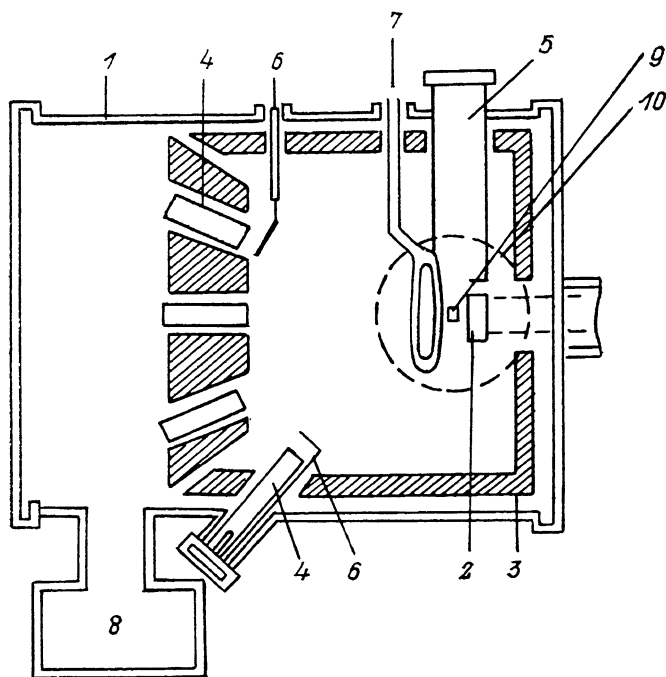


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — вакуумная камера роста; 2 — держатель с образцом; 3 — криопанель, охлаждаемая жидким азотом; 4 — диффузионные ячейки; 5 — квадрупольный масс-спектрометр; 6 — заслонки; 7 — нагреватель кислорода; 8 — турбомолекулярный насос; 9 — электронная пушка ДБЭ; 10 — флуоресцентный экран ДБЭ.

Толщина выращиваемых пленок определялась при помощи интерференционного микроскопа (маскирование части подложки) или по сколу при помощи электронного микроскопа и составляла 0.4—0.8 мкм. Химический состав пленки контролировался при помощи рентгеновского микроанализатора SAMЕВАХ. В случае образования сложного окисла пленки имели зеркально-гладкую поверхность даже в случае, когда рентгеноструктурный анализ или ДБЭ указывали на наличие в пленке различных фаз и разориентацию доменов. Однородность состава по площади по каждому элементу не превышала 5 отн. %. Поверхность пленок, образующихся в тех режимах, когда содержание кислорода в них было мало, имела опалесценцию или была сильно матовой. Неоднородные пленки окислов в оптическом и электронном микроскопах типично показывали наличие вкраплений с размерами $\sim 1 \text{ мкм}$ (например, Cu_2O) в матрицу сильноориентированной или монокристаллической пленки. В пленках, выращенных в граничных режимах (смесь металлов и окислов), размеры кристаллитов различных фаз могли достигать 30—100 мкм, неоднородность по составу становилась очень значительной. Изменения концентрации кислорода от точки к точке могли достигать ~ 50 отн. % (относительные проценты везде вычислялись по отношению к суммарным 100 % концентрации металлов).

Основные закономерности роста соединений Yb—Ba—Cu—O при использовании молекулярного пучка BaO

На рис. 2—4 представлена зависимость состава слоев от режимов роста при трех температурах подложки 370, 600, 650 °С. По осям отложены температуры ячеек BaO, Cu, Yb. Особо отмечены слои, выращенные в потоке молекулярного кислорода ($P \sim 10^{-7} - 10^{-5}$ Тор). Из рисунков следует, что в зависимости от режимов роста атомов кислорода в слоях может быть столько же или больше, чем атомов металлов (AV-29, AV-28). Наконец, в ряде случаев, особенно при высоких температурах роста, кислород в пленках вообще отсутствует (рис. 4).

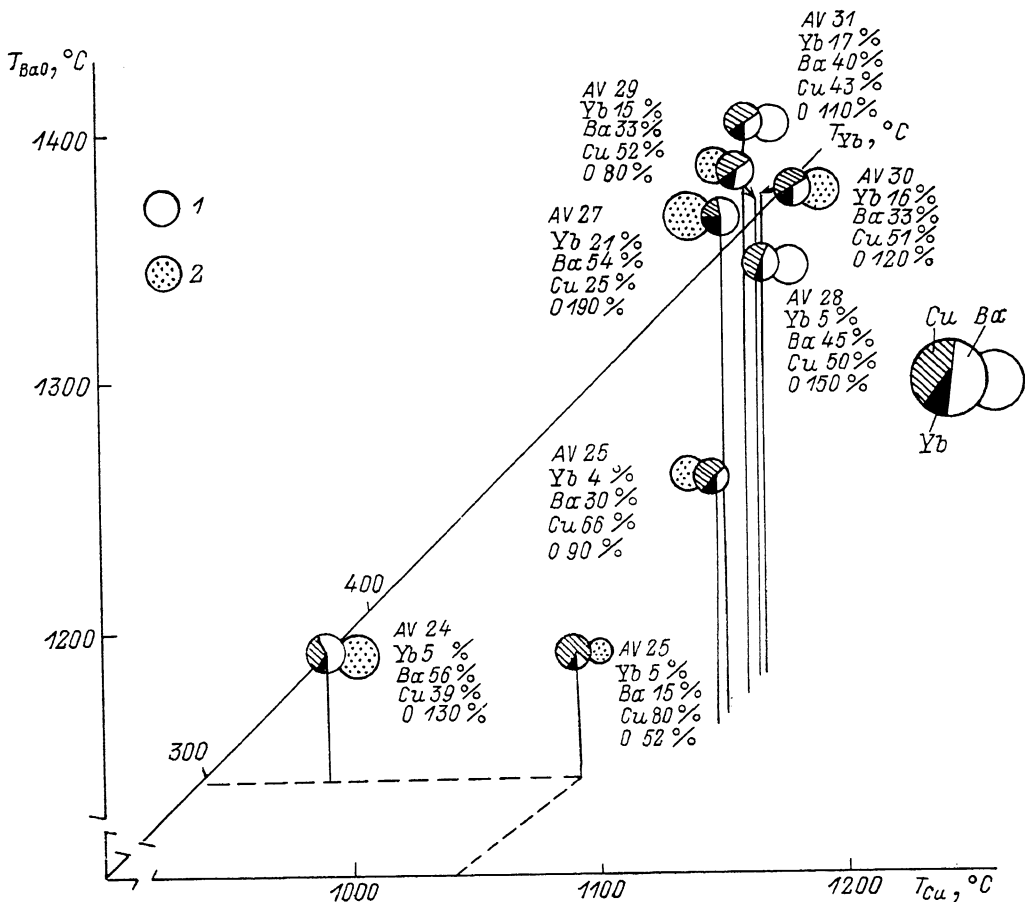


Рис. 2. Зависимость состава слоев от режимов роста при температуре подложки 370 °С.
1 — рост без напуска кислорода, 2 — рост с напуском кислорода.

а) Влияние интенсивности потоков атомов металлов на состав пленки. При отсутствии потока атомов металлов на поверхность роста на подложке вырастают монокристаллические слои BaO. По мере увеличения потока атомов металлов (образцы AV-24, AV-25) первоначально пленки остаются окисными, т. е. на поверхности роста идет активное замещение атомов Ba на атомы Cu и Yb. Атомов кислорода в слоях больше, чем атомов металлов, и при дальнейшем увеличении потока меди при фиксированном потоке BaO рост окисла срывается и образуется смесь интерметаллических фаз с оксидами либо просто смесь интерметаллических фаз. Таким образом, существует предельная концентрация атомов меди в пленке окисла, при которой образование металлических фаз еще не происходит. При больших потоках BaO эта величина больше. Так, при увеличении температуры ячейки BaO содержание меди в окисной пленке можно

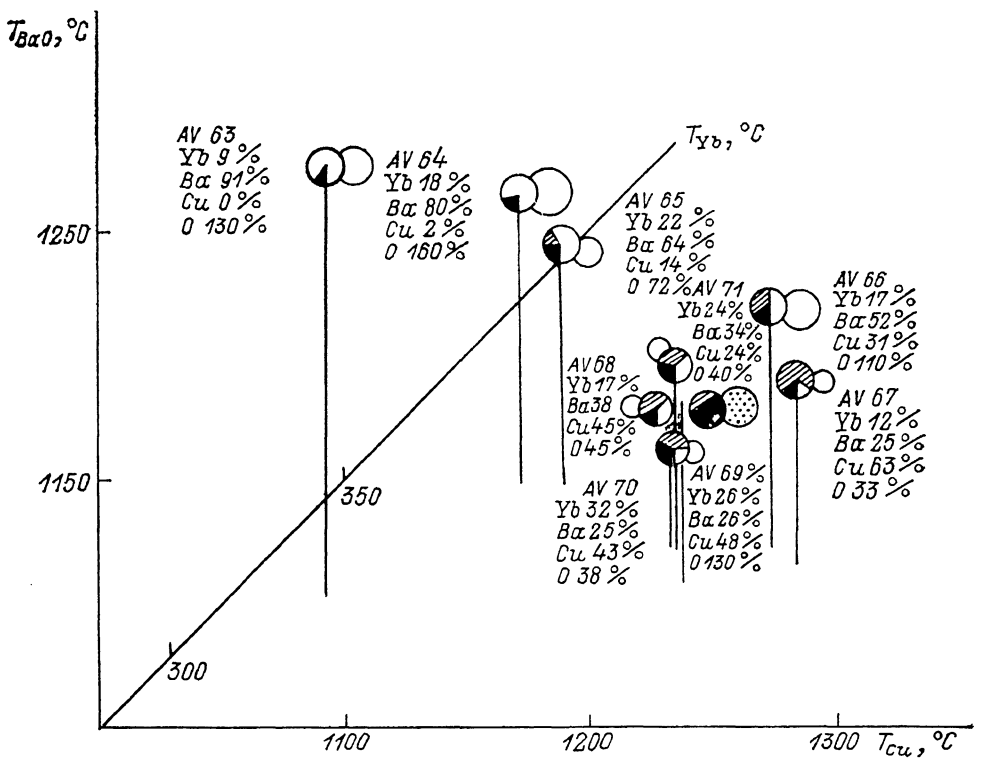


Рис. 3. Зависимость состава слоев от режимов роста при температуре подложки $600^\circ C$.
 Обозначения те же, что и на рис. 2.

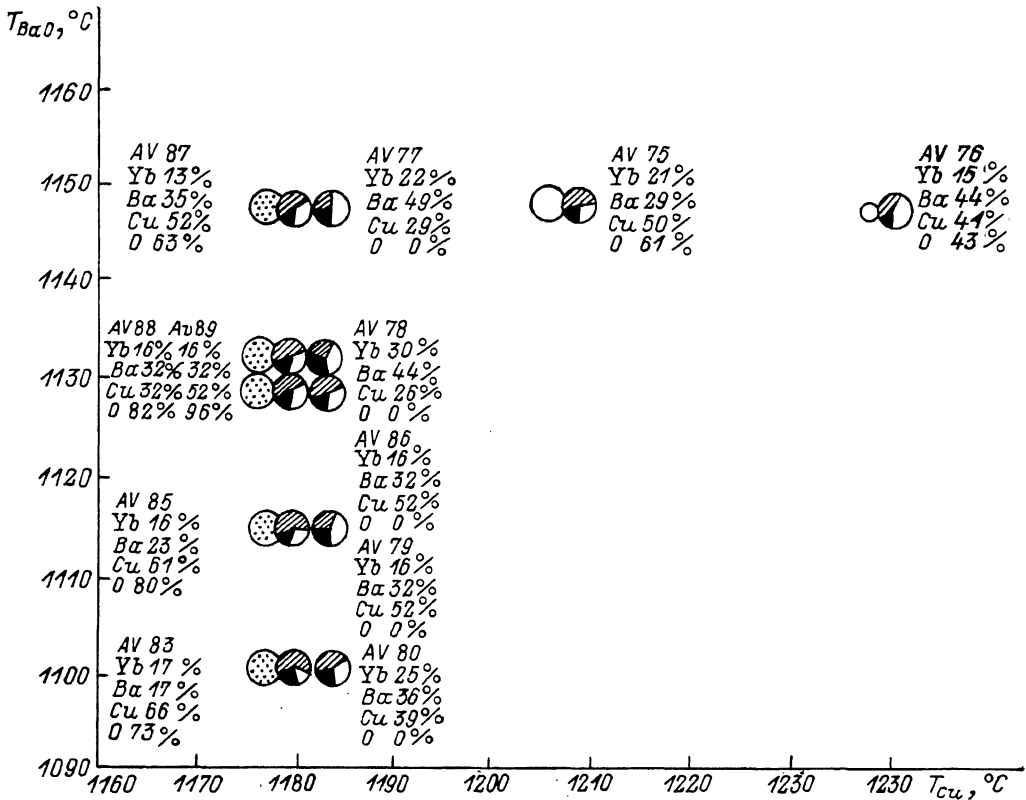


Рис. 4. Зависимость состава слоев от режимов роста при температуре подложки $650^\circ C$ при фиксированной температуре ячейки Yb $T = 330^\circ C$.

Обозначения те же, что и на рис. 2.

поднять до 50 отн. % даже в отсутствии потока кислорода на поверхность (AV-29) (рис. 2).

б) Влияние потока молекул кислорода. Влияние давления кислорода на состав пленок представлено на рис. 5. В отсутствие потока кислорода и с ростом

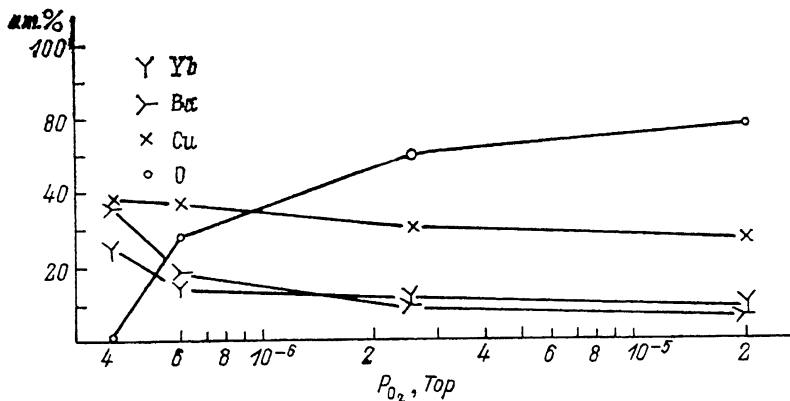


Рис. 5. Влияние давления кислорода на состав пленок при фиксированных потоках Yb, Ba, Cu.

пленки при температуре подложки 650°C образовывалась чисто металлическая фаза (AV-80). Фоновое давление в камере с нагретыми ячейками составляло $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ Тор. Видно, что наименьшее влияние кислорода оказывает на входящие меди и наибольшее на содержание бария в твердой фазе. Увеличение давления кислорода позволяет получить пленки окислов даже при сравнительно малых потоках BaO (при температуре подложки 650°C и давлении кислорода $\sim 10^{-5}$ Тор нами были получены пленки практически чистого Cu_2O , сильно текстурированные или монокристаллические).

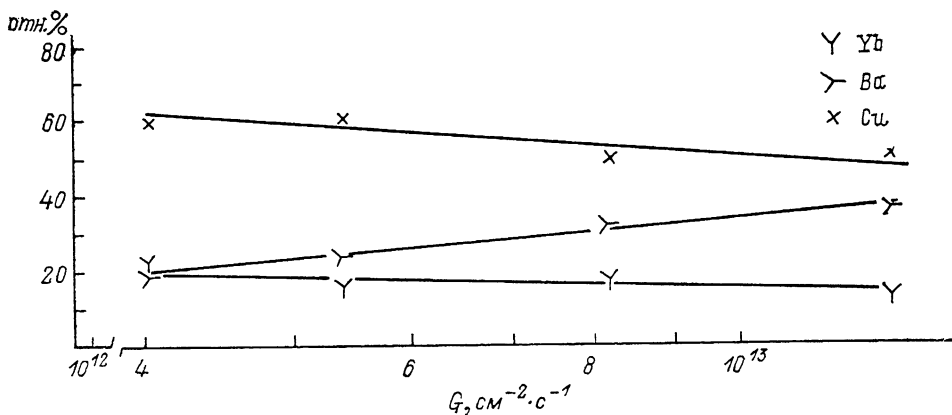


Рис. 6. Влияние потока BaO на состав пленок при фиксированных потоках Yb, Cu, O_2 .

в) Влияние температуры подложки. Влияние температуры подложки сказывается в том, что, во-первых, с увеличением температуры резко падает эффективный коэффициент прилипания меди (AV-64, AV-63) (рис. 3), во-вторых, для того же состава по меди поток молекул BaO должен быть выше, чем при низких температурах. Оба этих факта делают затруднительным получение окисных пленок со средним составом по меди ~ 50 отн. % на подложке GaAs с подслоем BaF_2 при температурах подложки, больших 660°C , без использования электронно-лучевых испарителей. Введение кислорода стабилизирует рост окисла.

г) Влияние потока BaO. Влияние потока BaO рассмотрено на рис. 6. По мере увеличения потока BaO увеличивается содержание бария в пленке. Из рис. 6 следует важный вывод: существенное изменение интенсивности потока BaO

Влияние типа подложки и режимов роста на состав пленок при фиксированной температуре ячейки $Yb: T_{Yb} = 330^\circ C$

T_{BaO} °C	T_{Cu} °C	Номер образца	Подложки			
			MgO (100)	ZrO ₂	SrTiO ₃ (110)	CaAs (110)
1130	1180	89				Yb ₁₆ Ba ₃₂ Cu ₅₂
		91		Yb ₈ Ba ₁₆ Cu ₇₆	Yb ₈ Ba ₁₆ Cu ₇₆	
		92	Yb ₅ Ba ₅ Cu ₉₀		Yb ₈ Ba ₁₇ Cu ₇₄	
1145	1150	93	Yb ₁₂ Ba ₁₆ Cu ₇₂	Yb ₁₇ Ba ₁₈ Cu ₆₅	Yb ₁₆ Ba ₂₇ Cu ₆₇	
	1150	94	Yb ₁₂ Ba ₂₅ Cu ₆₃	Yb ₁₂ Ba ₂₄ Cu ₆₄	Yb ₁₂ Ba ₂₅ Cu ₆₃	
	1135	95			Yb ₁₆ Ba ₁₈ Cu ₆₆	

в области режимов стабильного роста окислов (до 1.5—2 раз) может практически не приводить к изменению состава растущей пленки. Аналогичный эффект в этом режиме наблюдается и для интенсивностей потоков металлов, но он выражен слабее. Изменение их потоков на 20—30 % может не приводить к заметному изменению состава.

д) Влияние типа подложки на состав. Влияние типа подложки на состав в данном методе оказывается очень существенным (табл. 1). Подложка может стимулировать образование соединений с наиболее близким к ней параметром решетки. Так, переход от роста на подложке фторида к росту на подложках SrTiO₃, ZrO₂, MgO без изменения режимов роста приводит к резкому обогащению слоев медью и вместо среднего состава 1—2—3 образуется состав 1—2—10 (SrTiO₃, ZrO₂) или 1—1—20 (MgO) (табл. 1). При уменьшении потока меди разница между подложками SrTiO₃ и MgO исчезает (AV-93, AV-94 в табл. 1).

Т а б л и ц а 2

Результаты рентгенофазового анализа пленок YbBaCuO, выращенных в различных режимах на различных подложках

Номер образца	Материал подложки	Результаты рентгенструктурного анализа
AV-58	GaAs	GaAs (111), BaF ₂ (111) (слабо), BaCuO ₂
AV-59	GaAs	Yb ₂ O ₃ , BaCuO ₂ , BaYb ₂ CuO ₅ , Cu ₂ O
AV-60	GaAs	BaCuO ₂ , BaYb ₂ CuO ₅ , BaCO ₃ , BaF ₂ (111) (слабо), GaAs (111)
AV-61	GaAs	GaAs (111), BaF ₂ , Yb ₂ Cu ₂ O ₅ , BaCuO ₂ , BaCu ₁₃ , BaYb ₂ O ₄
AV-83	GaAs	GaAs (100), BaF ₂ (111) (сильная текстура), BaYb ₂ O ₄ , CuO, Cu ₂ O
AV-85	GaAs	BaF ₂ (111), Yb ₂ O ₃ , BaYb ₂ O ₄ , CuO
AV-86	GaAs	GaAs (100), BaF ₂ (111), BaYb ₂ CuO ₅ , BaCuO ₂ , BaYb ₂ O ₄
AV-87	GaAs	BaF ₂ (111), BaF ₂ (100), Yb ₂ O ₃
AV-88	GaAs	BaF ₂ (100), BaYb ₂ CuO ₅ , BaYb ₂ O ₄ , Cu ₂ O
AV-89	GaAs	BaF ₂ , YbBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , Yb ₂ O ₃ , BaYb ₂ O ₄ , Cu ₂ O
AV-90	GaAs	Yb ₂ O ₃ , BaYb ₂ O ₄ , Cu ₂ O
AV-91	ZrO ₂	Cu ₂ O (110), BaCuO ₂ (310)
AV-93	ZrO ₂	Cu ₂ O (110), BaCuO ₂ (310), CuO
AV-93	SrTiO ₃	SrTiO ₃ (110), Cu ₂ O (110), YbBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
AV-93	MgO	MgO (100), пленка состоит из микрокристаллитов или аморфная, рефлексы очень слабые

е) Рентгеноструктурный анализ. Данные рентгеноструктурного анализа для некоторых образцов представлены в табл. 2. Общее то, что они, как правило, представляют собой смесь сильноориентированных доменов различных фаз. Типичны YbBa₂Cu₃O₇, BaYb₂O₄, CuO, Cu₂O, Yb₂O₃, BaCuO₂, BaYb₂CuO₅. В отдельных пленках с примесью металлических фаз наблюдались рефлексы интерметаллического соединения BaCu₁₃ (AV-61). При больших потоках Cu на подложку SrTiO₃ (110) при температуре подложки больше 650° C в потоке кислорода растут, например, сильно текстурированные пленки Cu₂O тоже

с ориентацией (110) (с включением других фаз или монокристаллические). По мере увеличения потока меди в пленках появляются другие фазы, а также CuO . При составах, близких к 1—2—3, появляются домены $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с текстурой (110). Близкая картина наблюдается и при росте на фторидах BaF_2/GaAs , MgF_2 , однако рост фазы 1—2—3 в этих случаях затруднен. Получить монокристаллические пленки фазы 1—2—3 без включения других фаз пока не удалось, что, по-видимому, связано с недостаточным давлением кислорода, недостаточно высокой температурой подложки для получения нужной фазы [7] или недостаточно высокой температурой молекул в пучках (при магнетронном распылении, лазерном испарении температуры молекул выше, а при плазменной МПЭ процесс синтеза стимулируется плазмой).

Выводы

1. Традиционный метод МПЭ с использованием пучков BaO позволяет получать сложные многокомпонентные оксидные соединения без использования интенсивных потоков кислорода или кислородной плазмы.

2. Процесс эпитаксии обусловлен в этом случае, по-видимому, расщеплением связей Ba—O в молекулах BaO и заменой бария медью или иттербием. С точки зрения термодинамики связь Ba—O намного сильнее связи Cu—O , и причина эффективного расщепления молекул BaO до конца неясна.

3. При больших потоках металлов молекула BaO , по-видимому, диссоциирует в окружении молекул металла с последующим переиспарением кислорода. По-видимому, если поток кислорода на поверхность подложки меньше соответствующего равновесному давлению кислорода над Cu_2O , то концентрация кислорода в слоях должна падать до нуля, что и наблюдалось экспериментально.

4. Эффективный коэффициент прилипания металлов сильно зависит от режимов роста. Для меди это трудно объяснить, так как давление паров меди мало при данных температурах подложки.

5. Тип подложки существенно влияет на состав растущей пленки при прочих равных условиях.

6. Аналогичные закономерности наблюдаются и при МПЭ синтезе соединений в системах Yb—Ba—Cu—F и Yb—Ba—Cu—F—O при использовании молекулярного пучка BaF_2 .

Следует отметить, что нами предпринималось выращивание слоев с использованием в качестве источника Ba кристаллического BaF_2 , — стабильного на воздухе, химически стойкого и неразложимого до 6000 К соединения [8]. Такие слои после выращивания имели состав Yb—Ba—Cu—F—O и требовали дополнительного отжига для замещения фтора либо в чистом кислороде при высоких температурах [8] (где лучшие результаты были получены в сухом кислороде), либо в кислороде с добавлением паров воды [9]. Такие слои выращивались нами на подложках GaAs с подслоем BaF_2 толщиной 200—300 Å. Полученные пленки имели изолирующие свойства, затем они отжигались либо в чистом кислороде, либо в кислороде с добавлением 0.02 атм H_2O . И то, и другое приводило к значительному увеличению содержания фазы 1—2—3, но так как температуры отжига (500—600 °С) лимитировались разложением подложек GaAs , то при данном отжиге не удалось получить чистую фазу 1—2—3. Последние результаты свидетельствуют, что низкотемпературный отжиг при ~500 °С как *in situ*, так и в кислородном реакторе приводит к резкому увеличению концентрации соединения 1—2—3 в эпитаксиальных пленках как на GaAs , так и на SrTiO_3 подложках. Наши выводы согласуются с результатами работы [10], где ВТСП пленки выращивались на кремнии из молекулярного пучка BaO при использовании электронно-лучевого испарения BaO .

Все выявленные закономерности свидетельствуют о том, что МПЭ сложных многокомпонентных соединений кардинально отличается от МПЭ элементарных псевдобинарных соединений. Для Yb—Ba—Cu—O соединений большая работа необходима для того, чтобы выяснить причины выявленных закономерностей и создать технологию воспроизводимого получения слоев ВТСП с заданной стехиометрией на любых подложках.

В заключение авторы выражают благодарность С. Г. Конникову за помощь в проведении исследований состава полученных образцов на рентгеновском микроанализаторе.

Список литературы

- [1] Копьев П. С., Леденцов Н. Н. // ФТП. 1988. Т. 22. Вып. 10. С. 1729—1742.
- [2] Hellman E. S., Schlom D. G., Missert N. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. Vol. 6. N 2. P. 799—803.
- [3] Venkatesan T., Wu X. D., Inam A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 2. P. 1431—1433.
- [4] Yeh J.-J., Hong M., Felder R. J. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. N 12. P. 1163—1165.
- [5] Terashima T., Iijima K., Yamamoto K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27. N 1. P. L91—L93.
- [6] Chen H. S., Lion S. H., Kortan A. R., Kimerling L. C. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 8. P. 705—707.
- [7] Shah S. I. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 7. P. 612—615.
- [8] De Santolo A. M., Mandich M. L., Sunshine S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52. N 23. P. 1995—1997.
- [9] Chan Siu-Wai, Bagley B. C., Green L. N. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 15. P. 1443—1445.
- [10] Chromic S., Sith J., Strbik V. et al. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. N 3. P. 1477—1480.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
1 июня 1990 г.
В окончательной редакции
12 декабря 1990 г.