Исследование химического состояния меди в композитных пленках Cu/SiO₂ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

© С.А. Гуревич, Т.А. Зарайская, С.Г. Конников, В.М. Микушкин, С.Ю. Никонов, А.А. Ситникова, С.Е. Сысоев, В.В. Хоренко, В.В. Шнитов, Ю.С. Гордеев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 14 марта 1997 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскпии (РФЭС) определены содержание и химическое состояние меди в приповерхностной области композитных пленок Cu/SiO₂, полученных методом одновременного магнетронного напыления из двух источников (Cu и SiO₂). Установлено, что в исходной напыленной пленке медь находится главным образом в виде рассеянных в SiO₂-матрице неокисленных атомов. Отжиг пленки также практически не приводит к их окислению, но около 70% атомов меди конденсируется в металлические кластеры размером менее 10 Å в приповерхностной области и около 50 Å в объеме пленки. Происходящие при этом изменения энергий связи остовных электронов и, особенно, энергий Оже-электронов настолько велики, что делают фотоэлектронную и Оже-спектроскопию эффективными методами контроля химического состава этого композитного материала.

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, посвященных исследованию оптических [1] и электрических [2] свойств композитных металл-диэлектрических материалов. Из-за наличия в этих материалах металлических частиц малых размеров в них могут, например наблюдаться усиление нелинейного оптического отклика [3], оптическая бистабильность [4], аномально высокое магнитосопротивление [5]. При средних размерах металлических частиц (порядка 10 Å) наблюдается явление макроскопического квантования заряда [6], которое делает перспективным использование подобных композитных материалов для создания одноэлектронных приборов [7]. Возможность управления уникальными оптическими и электрическими свойствами металл-диэлектрических композитов тесно связана с пониманием структуры этого материала. Для получения требуемых свойств необходимо знать химическое состояние кластерообразующих атомов, функцию распределения кластеров по размерам, среднее расстояние между ними.

Одним из наиболее эффективных методов изучения химического состояния элементов в композитных материалах является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Этот метод позволяет, в частности, ответить на один из основных вопросов о взаимодействии атомов металла с атомами матрицы. Если в качестве диэлектрика используется оксид (как это бывает в большинстве случаев), то важным является вопрос о степени окисления введенного металла. В работе [8] методом РФЭС было исследовано состояние железа в композитных пленках Fe/Al₂O₃ с различной концентрацией металла. Для концентраций, меньших 25%, в пленках были обнаружены только оксиды железа, даже когда с поверхности пленки пучком ионов Ar⁺ удалялся слой толщиной 600 Å. Заметная доля металлической фазы обнаруживалась только при концентрациях, больших 50%, когда средние размеры кластеров были сравнительно большими, превышали 50-70 Å. В [9]

метод РФЭС был использован для диагностики химического состава композитов (Fe, Co, Ni)₅₀/(SiO₂)₅₀. Более половины всех атомов Fe и Co и более трети атомов Ni оказались окисленными. При этом, по данным электронной микроскопии, средний размер кластеров был равен 50 Å.

В настоящей работе предпринята попытка получения композитных пленок Cu/SiO2, содержащих кластеры меди в неокисленном состоянии. Пленки были получены методом одновременного магнетронного напыления меди и двуокиси кремния. Наличие кластеров меди в исходных напыленных пленках, а также в пленках, дополнительно отожженных в атмосфере водорода, подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В наших экспериментах медь была выбрана из-за ее относительной инертности, характеризуемой значительно более высоким, чем у железа, кобальта и никеля, стандартным электродным (окислительновосстановительным) потенциалом. Анализ химического состояния меди, проведенный методом РФЭС, значительно осложнялся близостью величины энергии связи остовного уровня меди в металлическом и одновалентном оксидном состояниях. В настоящей работе указанная диагностическая трудность была преодолена с помощью анализа Оже-параметра [10], позволяющего проводить дополнительную идентификацию химического состояния по энергии релаксации электронной подсистемы.

1. Изготовление образцов и анализ структуры материала методом ПЭМ

Для получения тонких композитных пленок Cu/SiO₂ использовался метод одновременного магнетронного напыления. Процесс напыления проводился на установке SCM-450 (Alcatel) с предварительной откачкой камеры до 10^{-5} Pa. В качестве источника SiO₂ использовался планарный магнетрон с мишенью из кварца, которая



Рис. 1. Фотографии ПЭМ композитной пленки Cu/Sio₂, содержащей 5% меди, до отжига (*a*) и после отжига в течение 30 min при температуре 850° C (*b*).

распылялась в высокочастотном разряде. На второй магнетрон с мишенью из меди подавалось постоянное напряжение смещения. Обе мишени были изготовлены из материалов высокой чистоты (99.999%). Процесс напыления проводился в атмосфере чистого аргона при давлении 0.3 Ра. Как и в работах [11,12], нанесение пленок проводилось в процессе вращения подложкодержателя со скоростью 8 min⁻¹, что обеспечивало последовательное прохождение подложки над мишенями из Си и SiO₂. В процессе напыления подложка специально не нагревалась, и ее температура не превышала 100°С. Необходимая средняя концентрация меди в пленке задавалась путем изменения скорости напыления SiO₂ при постоянной скорости напыления металла. Напряжение на магнетроне с мишенью из Си поддерживалось постоянным и составляло 300 V, что обеспечивало среднюю скорость напыления меди 5.3 Å/min. Диапазон изменения высокочастотной мощности источника SiO₂ составлял от 250 до 40 W, при этом скорость напыления SiO₂ изменялась от 42 до 7 Å/min соответственно. При таких условиях концентрация меди в пленках могла варьироваться в пределах от 4 до 35 vol.%. В данной работе исследовались композитные пленки толщиной 2000 Å, в которых, по данным рентгеновского микроанализа, содержание меди составляло около 5 vol.%.

Нанесение пленок проводилось на подложки из Si, предварительно окисленные в сухом кислороде, толщина окисла составляла 500 Å. Наличие подслоя SiO₂ позволяло в процессе отжига композитной пленки (см.

далее) избежать диффузии меди в подложку. Для получения хорошей адгезии напыляемой пленки подложка непосредственно перед напылением подтравливалась в рабочей камере в аргоновой плазме.

Описанный выше процесс послойного напыления металла и диэлектрика приводил к образованию в объеме пленки сравнительно мелких кластеров меди. Об их наличии в пленке можно судить по изображению поперечного сечения образца (рис. 1, a), полученному с помощью ПЭМ. Как видно на приведенной фотографии, темные образования — кластеры меди — распределены равномерно по объему пленки и имеют размеры не более 10 Å (разрешение микроскопа составляет также около 10Å). Исследования спектров рентгеновской дифракции от полученных пленок показали, что кластеры, которые можно наблюдать с помощью ПЭМ, являются кристаллическими зародышами металлической фазы. Отметим, что в процессе напыления пленки образование кластеров меди может происходить в результате поверхностной миграции атомов. Поскольку в данной работе пленки напылялись на "холодную" подложку, такая миграция может происходить из-за локального разогрева поверхности, вызванного преобразованием кинетической энергии осаждаемых частиц в тепло. Однако, исходя из общих закономерностей процесса образования зародышей [13], в нашем случае следует также ожидать, что не все атомы меди собираются в кластеры при напылении пленки: значительная доля меди будет оставаться в виде атомов, рассеянных в матрице SiO₂.

2. Исследование образцов методом РФЭС

Концентрация и химическое состояние меди в приповерхностной области исходных и отожженных образцов определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод РФЭС позволяет эффективно определять эти параметры путем анализа интенсивностей фотоэлектронных линий и их химических сдвигов, связанных с изменением энергий связи остовных электронов в результате изменения взаимодействия с окружающими атомами [10]. Эксперимент проводился на электронном спектрометре LHS-11 (Leybold-AG). Фотоэлектроны остовных оболочек Cu2*p*, Si2*p*, и O1*s* эмиттировались под действием излучения Al K_{α} (1486.6 eV).

Поскольку исследуемые фотоэлектроны испускаются слоем толщиной не более 30-50 Å, важным становится вопрос о подготовке поверхности образцов, перенесенных в спектрометр из технологического модуля с нарушением вакуума. В результате взаимодействия с воздухом и остаточной атомосферой вакуумных камер исходная поверхность, как известно, покрывается несколькими монослоями адсорбированных молекул. В нашем случае элементный состав поверхности может также отличаться от состава более глубоко лежащих слоев вследствие окисления выходящих на поверхность атомов элементарной меди. Поэтому перед проведением измерений поверхность пленок очищалась ионами Ar⁺. Режим очистки был двухступенчатым. Сначала энергия ионов задавалась достаточно высокой ($E_i = 1.5 \,\text{keV}$), чтобы обеспечить режим эффективного травления и удалить слой толщиной 20–30 А. При этом интенсивность углеродной линии, характеризующей загрязнение, уменьшалась в несколько раз и стабилизировалась на значениях, соответствующих относительной концентрации углерода, не превышающей 2-3%. На втором этапе энергия ионов понижалась до $E_i = 500 \, \text{eV}$. Это позволяло резко уменьшить глубину проникновения ионов Ar⁺ до одного-двух атомных слоев и практически полностью удалить слой, аморфизованный в процессе жесткого травления. Такой подход свел до минимума возможное влияние ионной бомбардировки на химическое состояние изучаемых пленок. Отметим, что из-за возможного изменения структуры и химического состояния пленки под действием длительного ионного травления в данной работе методом РФЭС мы исследовали только приповерхностные слои пленки, не затрагивая ее объем, где в результате отжига образуются крупные кластеры (рис. 1, *b*).

Анализ обзорного спектра фотоэлектронов в широком диапазоне кинетических энергий *E_k* (или энергий связи $E_b = h\nu - E_k - e\phi$) не показал присутствия каких-либо примесей помимо отмеченной выше примеси углерода. Относительное содержание основных элементов определялось по интенсивностям соответствующих фотоэлектронных линий с использованием определенных ранее коэффициентов элементной чувствительности. При этом в обоих образцах (в исходной и отожженной пленках) соотношение между количеством атомов кремния и кислорода оказалось близким к стехиометрическому для SiO₂. Измеренная концентрация меди была постоянной по глубине в пределах стравленного слоя и составила для приповерхностной области исходного образца $C_{\rm Cu} = 5 \pm 1$ %, а для отожженного $C_{\rm Cu} = 4 \pm 1$ %, что совпадает со средней концентрацией, полученной методом рентгеновского микроанализа.

Анализ химических сдвигов наблюдаемых фотоэлектронных линий осложнялся статической зарядкой образцов в фотоэмиссионном процессе. Величины связанных с зарядкой сдвигов определялись путем сравнения положения линии Si2p с литературными данными для SiO₂ ($E_b = 103.4 \text{ eV} [10]$). При этом предполагалось, что наличие сравнительно небольшой концентрации меди в исследованных образцах не может существенно изменить энергию связи остовного электрона кремния Si2p в SiO₂-матрице. Средняя величина обусловленного зарядкой сдвига в исходном образце составила $\Delta E = 1.0 \text{ eV}$, а



Рис. 2. Спектры рентгеновских фотоэлектронов $\operatorname{Cu}_{2p_{3/2}}$ исходного (1) и отожженного (2) образцов, измеренные на исходной (*a*) и очищенной (*b*) поверхностях.



Рис. 3. Спектры Оже-электронов CuLVV исходного (1) и отожженного (2) образцов, а также металлической меди (3). a — исходные, b — после вычитания фона неупругорассеянных Оже-электронов, отмечнного штриховой линией (рис. 3, a). 1' — вклад металлической меди, 2' — модельный спектр.

в отожженном $\Delta E = 3.0 \,\text{eV}$. Увеличение сдвига линии в результате отжига связано, очевидно, с уменьшением проводимости материала и может быть косвенным свидетельством сегрегации меди исходного образца в кластеры.

Приведенные на рис. 2,3 спектры фотоэлектронов $Cu2p_{3/2}$ и Оже-электронов CuLVV меди были скорректированы на величину статической зарядки. На рис. 2, а представлены спектры Cu2p_{3/2}, полученные до ионной очистки поверхности образцов. Характерной особенностью этих спектров является интенсивный низкоэнергетический сателлит, который, как известно, присутствует только в оксидных и гидрооксидных спектрах двухвалентной меди (CuO, Cu(OH)₂), где он достигает ~ 40% от интенсивности основной линии. Приведенный рисунок указывает на практически полное окисление меди до двухвалентного состояния в приповерхностной области исходного образца и частичное окисление меди отожженного образца. Отмеченное различие хорошо согласуется с предположением о том, что в приповерхностном слое отожженного образца большая доля меди сконцентрирована в кластеры и поэтому менее активно взаимодействует с атмосферным кислородом и влагой. Указанный сателлит и соответствующее гидрооксиду плечо основной линии практически полностью исчезают при стравливании с поверхности слоя толщиной 10-15 Å (рис. 2, b). Поэтому на основании фотоэлектронных спектров можно сделать вывод о том, что в объемной области обоих образцов медь не окислена до двухвалентного состояния. Второй вывод, непосредственно следующий из рис. 2, заключается в том, что в результате отжига химическое состояние меди существенно изменяется, так как изменяется энергия связи остовного 2p-электрона. Среди возможных оставшихся состояний можно назвать оксид одновалентной меди Cu₂O, элементарную медь в SiO₂-матрице и металлическую медь, сегрегированную в кластеры.

Поскольку надежная идентификация оксида Си2О и металлической меди по энергиям связи затруднена близостью их значений, была привлечена дополнительная информация об Оже-параметре $\alpha = E_b + E_A$, являющемся суммой энергии связи электрона остовной оболочки и кинетической энергии соответствующего Оже-электрона (наиболее интенсивной линии Оже-спектра) [10]. Физический смысл Оже-параметра заключается в том, что его изменения при переходе от одного химического состояния к другому очень близки к изменению энергии релаксации при том же переходе. Идентификацию состояния меди исследуемых объектов продолжим, используя данные таблицы. В ней приведены значения Оже-параметра и энергии связи E_b (Cu2 $p_{3/2}$) различных соединений меди, усредненные по собранным в [10] данным, а также значения Е_b, ранее полученные авторами на одном спектрометре и в одинаковых условиях [14].

Сравнение экспериментальных данных с табличными начнем с отожженного образца. Экспериментальное значение энергии связи, полученное в данной работе ($E_b = 932.8 \text{ eV}$), оказывается очень близким к известным значениям как для металлической меди (932.7 eV), так и для ее оксида Cu₂O (932.6–932.0 eV). Однако сопоставление измеренного значения Ожепараметра $\alpha = 1851.2 \text{ eV}$ с литературными данными (α (Cu) = 1851.3 eV и α (Cu₂O) = 1849.5 eV) позволяет сделать однозначный вывод о том, что бо́льшая часть

Энергии связи E_b (Cu $2p_{3/2}$) и величины Оже-параметра α исследуемых образцов и ряда соединений

	E_b, eV	α, eV
Cu	$932.7 \pm 0.2 \; [10]$	$1851.3 \pm 0.2 \; [10]$
Cu ₂ O	$\begin{array}{c} 932.6 \pm 0.3 [10] \\ 932.0 \pm 0.2 [14] \end{array}$	$1849.5 \pm 0.2 \; [10]$
CuO	$\begin{array}{c} 933.5\pm0.3[10]\\ 933.6\pm0.2[14] \end{array}$	1851.5 ± 0.3 [10]
$Cu(OH)_2$	$935.0 \pm 0.2 \; [14]$	_
$Cu \mathop{\rightarrow} SiO_2$	933.5 [16]	_
Исходный образец	933.7	1847.2
Отожженный образец	932.8	1851.2

меди отожженного образца находится в металлическом состоянии, которое может быть реализовано только в случае образования кластеров меди. Оценим возможный диапазон размеров этих кластеров. По данным работы [15], для кластеров сходного по электронному строению элемента — серебра — значения E_b и α приближаются к металлическим в частицах, включающих десятки и более атомов, т.е. диаметром порядка 10 Å. Для верхней оценки размеров кластеров меди могут быть использованы данные просвечивающего электронного микроскопа (рис. 1, *b*), с помощью которого в приповерхной области исследованных отожженных образцов не наблюдались кластеры с размерами более 10 Å.

Аналогичный анализ химических сдвигов для исходного образца приводит нас к выводу о том, что практически вся медь в нем находится в виде рассеянных в матрице неокисленных атомов. При этом экспериментальная величина E_b (933.7 eV) оказалась очень близкой к расчетной (933.5 eV) для атомов элементарной меди в SiO₂-матрице [16]. Следует подчеркнуть, что большая и совпадающая со значением для оксида CuO энергия связи (см. таблицу) не свидетельствует об окислении меди, так как выше отмечалось отсутствие присущего оксиду CuO сателлита (рис. 2). Оксид одновалентной меди Cu₂O также исключается, так как отжиг исходного образца не может приводить к восстановлению меди до металлического состояния, обнаруженного в отожженном образце. Большая энергия связи электронов элементарной меди в SiO₂-матрице, очевидно, обусловлена эффективным "оттягиванием" электронов меди соседними атомами кислорода матрицы. Об этом же свидетельствует и аномально малое (на 4.1 eV меньшее, чем для металлической меди) значение Оже-параметра, которое указывает на относительно малую энергию релаксации валентных электронов вследствие пониженной плотности этих электронов вблизи кора.

Обнаруженные при отжиге образцов изменения химического состояния меди сопровождаются значительным уменьшением энергии связи остовных электронов и еще большим увеличением кинетической энергии Ожеэлектрона. Покажем, что последнее обстоятельство позволяет не только качественно оценивать химическое состояние данного материала, но и достаточно точно контролировать доли различных химических фаз. Для этого рассмотрим приведенные на рис. 3 Оже-спектры CuLMM исходного (кривая 1) и отожженного (кривая 2) образцов, а также Оже-спектр массивной металлической меди (кривая 3). Сложная форма спектра отожженного материала позволяет предположить, что он является комбинацией сильно сдвинутых друг относительно друга спектров металлической и элементарной меди. На левой части рисунка (рис. 3, а) представлены исходные спектры, а на правой (рис. 3, b) — те же спектры за вычетом квазинепрерывного фона (штриховая линия на рис. 3, а), формируемого в результате многократного рассеяния Оже-электронов. Процедура вычитания фона включала проведение специального эксперимента по измерению спектра характеристических потерь энергии электронов, рассеянных исследуемыми образцами, определение функции потерь путем решения интегрального уравнения самосвертки и, наконец, решение аналогичного уравнения свертки истинного Оже-спектра с функцией потерь. Использование корректной процедуры вычитания фона позволяет детально проанализировать относительные интенсивности линий, составляющих Ожеспектры. В нашем случае этот анализ заключался в численном моделировании Оже-спектра отожженного образца (кривая 2 на рис. 3, b) комбинацией спектров металлической меди (кривая 3 на рис. 3, b) и элементарной меди в SiO₂-матрице (кривая 1 на рис. 3, b). При этом модельный спектр, состоящий на 70% из спектра металлической меди и на 30% из спектра элементарной меди (штриховая кривая 2' на рис. 3, b), практически совпал с экспериментальным. Небольшое различие в области низкоэнергетического "хвоста" металлической линии ($\sim 917 \, \text{eV}$), по нашему мнению, не случайно, а является проявлением вклада группы очень маленьких кластеров. Энергия их Оже-электронов, естественно, занимает промежуточное положение между соответствующими энергиями для элементарной и металлической фаз. Используя полученную в [15] размерную зависимость энергии Оже-электронов для сходных по электронному строению кластеров серебра, можно оценить порядок среднего размера кластера этой группы: число атомов в таких микроскопических кластерах примерно в 2 раза меньше, чем у кластеров основной группы.

Таким образом, анализ Оже-спектров позволяет уточнить сделанный ранее вывод о переходе в результате отжига большей части элементарной меди в металлические кластеры, а именно в использованном режиме роста и отжига пленок в кластеры переходит 70% элементарной меди. Очевидно, что примененная процедура анализа Оже-спектров может быть эффективным средством контроля при формировании требуемого химического состава данного композитного материала. Важно также отметить, что небольшая высокоэнергетическая особенность спектра исходного материала (кривая 1'на рис. 3, b) свидетельствует о сегрегации нескольких процентов (~ 5%) всей меди в кластеры еще во время напыления до отжига (рис. 1, *a*).

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТП России, программа "Физика твердотельных наноструктур" (проект 3-002), ГНТП "Перспективные технологии микро- и наноэлектроники" (проект 151/57/1), а также грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 96-02-18781 и 96-02-2701-*а*.

Список литературы

- G.A. Niklasson, C.G. Granqvist. J. Appl. Phys. 55, 9, 3382 (1984).
- [2] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie. Adv. Phys. 24, 407 (1975).

- [3] O.A. Aktsiperov, P.V. Elyutin, A.A. Nikulin, E.A. Ostrovskaya. Phys. Rev. B 51, 24, 17591 (1995).
- [4] J.W. Haus, N. Kalyaniwalla, R. Inguva, C.M. Bowden, J. Appl. Phys. 65, 4, 1420 (1989).
- [5] Z.S. Jiang, G.J. Jin, J.T.Ji, H. Sang, Y.W. Du, S.M. Zhou, Y.D. Wang, L.Y. Chen. J. Appl. Phys. 78, 1, 439 (1995).
- [6] E. Bart-Sadeh, Y. Goldstein, C. Zhang, H. Deng, B. Abeles, O. Millo. Phys. Rev. B 50, 12, 8961 (1994).
- [7] S.V. Vyshenski. Phys. Low-Dim. Struct. 11/12, 9 (1994).
- [8] E. Parapazzo, J. Dolmann, D. Fiorani. Phys. Rev. B 28, 2, 1154 (1983).
- [9] S.I. Shan, K.M. Unruh. Appl. Phys. Lett. 59, 26, 3485 (1991).
- [10] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Пер. с англ.; Под ред. Д. Бригтса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). 600 с.
- [11] С.А. Гуревич, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, А.В. Осинский, В.И. Скопина, Д.И. Чепик. ФТП 26, 1, 102 (1992).
- [12] С.А. Гуревич, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, О.Г. Люблинская, А.В. Осинский, А.С. Усиков, Н.Н. Фалеев. ФТП 28, 5, 830 (1994).
- [13] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ 12, 525 (1942).
- [14] В.В. Мамутин, П.С. Копьев, А.В. Захаревич, Н.Ф. Картенко, В.М. Микушкин, С.Е. Сысоев. СФХТ 6, 4, 797 (1993).
- [15] Ю.С. Гордеев, М.В. Гомоюнова, В.М. Микушкин, И.И. Пронин, С.Е. Сысоев. ФТТ **36** 6, 1777 (1994).
- [16] V.Y. Young, R.A. Gibbs, N. Winograd. J. Chem. Phys. 70, 5714 (1979).