

02;10;11;12

Роль ускоренного атомарного кислорода в формировании CuO пленок методом магнетронного распыления

© Э.М. Шер, В.М. Микушкин, С.Е. Сысоев, Б.Т. Мелех

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 4 апреля 1996 г. В окончательной редакции 5 февраля 1999 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследован химический состав тонких пленок оксидов меди. Пленки получены магнетронным распылением металлической меди с одновременным ее окислением атомарным кислородом. Установлено, что в атмосфере молекулярного кислорода высокая степень окисления достигается только при относительно низких скоростях роста пленок $v < 100 \text{ \AA}/\text{min}$, в то время как в потоке ускоренных атомов кислорода удается радикально повысить скорость роста двухвалентного оксида меди до величин $v > 750 \text{ \AA}/\text{min}$, необходимых для значительного сокращения тепловой дозы и диффузионного размытия гетерограниц при создании слоистых структур, содержащих оксид меди.

Введение

В настоящей работе решается задача радикального, более чем на два порядка, увеличения скорости полного окисления меди в процессах формирования тонких оксидных пленок. Такая задача возникла в связи с нерешенной до сих пор проблемой получения оксидных и особенно высокотемпературных сверхпроводниковых (ВТСП) гетероструктур с резкими гетерограницами. Низкие скорости окисления меди и доокисления ее одновалентного оксида Cu_2O приводят к увеличению тепловых доз в процессах роста купратных оксидных материалов и к дополнительному размытию их интерфейсов на сотни ангстрем [1]. Указанная проблема существует не только в технологиях молекулярно-пучковой эпитаксии и магнетронного распыления металлической меди, но и при магнетронном и лазерном распылении полностью окисленной меди, поскольку вследствие термического разложения часть двухвалентного оксида переходит в одновалентный, а под ионной бомбардировкой медь может восстанавливаться до металлического состояния. Поставленная задача решалась заменой молекулярного кислорода потоком чисто атомарного. Ранее использование плазменного источника, генерирующего поток атомов и ионов кислорода, позволило добиться полного окисления меди при значительном снижении температуры и вырастить ВТСП без послеростового отжига [2,3]. Но скорости роста пленок с полностью окисленной медью оставались очень низкими ($v < 6 \text{ \AA}/\text{min}$). Наблюдаемое в настоящей работе увеличение скорости роста пленок CuO ($v > 750 \text{ \AA}/\text{min}$) объясняется простыми термодинамическими оценками. Однако применимость термодинамического подхода к рассматриваемой задаче изначально не была очевидной, так как окислительный процесс происходит в неравновесной системе, состоящей из ограниченного числа атомов меди в одном-двух монослоях материала и еще более ограниченного числа атомов кислородного потока. Задача усложнялась также тем, что атомы кислорода существующих источников ускорены и потому могут разрушать уже сформированные химические связи.

Техника эксперимента

Пленки оксидов меди выращивались на установке магнетронного распыления фирмы Ion Tech (Англия). Важной особенностью установки является наличие в вакуумной камере двух источников атомарных частиц типа FAV-110. Источники устроены таким образом, что под действием внутренних полей молекулы рабочего газа диссоциируют, ионизируются и ускоряются в направлении сетки, вблизи которой частицы нейтрализуются потоком вторичных электронов. Выходящий пучок состоит практически лишь из ускоренных атомов, что исключает эффекты статической зарядки образцов. Один из источников FAV-110 использовался для очистки подложки (SrTiO_3) бомбардировкой ее поверхности атомами аргона непосредственно перед напылением на нее меди. Второй служил источником атомов кислорода и использовался для окисления металла, напыляемого на подложку. Температура подложки во время ростового процесса была $T = 700^\circ\text{C}$.

Исследование элементного и химического состава выращиваемых объектов проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью электронного спектрометра LHS-11 фирмы "Leibold-AG". В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с алюминиевым анодом (линия $\text{AlK}\alpha$, $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). Энергетические спектры остовных фотоэлектронов измерялись в режиме с постоянной энергией пропускания ($E = 100 \text{ eV}$) и общим энергетическим разрешением $\Delta E = 1.0 \text{ eV}$. Калибровка энергетической шкалы спектрометра проводилась по линиям металлической меди и золота. Спектры фотоэлектронов меди и кислорода получались суммированием данных нескольких последовательных измерений, что позволяло значительно уменьшить ошибки, связанные с дрейфами интенсивности рентгеновского излучения и эффективности детектора.

Образцы перегружались в шлюзе и переносились в спектрометр в атмосфере сухого азота, что, однако, не позволяло полностью защитить поверхность от загрязне-

ний углеродсодержащими молекулами и водой. Поскольку метод РФЭС является поверхностно-чувствительным, то методический вопрос устранения или учета влияния поверхностных загрязнений на результаты анализа был важным. Традиционное для РФЭС решение проблемы очистки поверхности ионным травлением было неприемлемо вследствие сильного искажения химического состава оксидов меди под действием ионного пучка: двухвалентная медь переходит в одновалентную с потерей кислорода. Поэтому в настоящей работе для анализа химического состава была использована процедура компьютерной "очистки", заключающаяся в выделении вклада адсорбированных молекул [2]. Необходимые при этом энергии связи CO и H_2O определялись при исследовании экспонированной на воздухе поверхности золота. Эти же линии наряду с сателлитом меди использовались для определения величины статической зарядки диэлектрических образцов [2].

Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 приведены фотоэлектронные спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$ трех образцов оксидов меди: массивного эталонного (1) и двух пленочных, выращенных на описанной выше установке в атмосфере молекулярного кислорода при низкой (2) и высокой (3) скоростях роста. Эталонный образец был получен путем термического окисления массивной металлической меди в молекулярном кислороде до появления окарины CuO черного цвета. Спектры содержат помимо основной A сателлитную линию B . Их энергетическая шкала — шкала энергий связи основного электрона скорректирована на величину статической зарядки. Наблюдаемые линии включают неразрешенные элементарные составляющие, которые соответствуют различным химическим состояниям меди. Результаты анализа химического состава указанных образцов в виде разложения линий $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{O}1s$ на составляющие представлены на рис. 2. В фотоэлектронных линиях кислорода (рис. 2, $1b-3b$) выделен вклад адсорбированных молекул воды и углекислого газа, который не превышает нескольких процентов. Из разложенных на составляющие фотоэлектронных линий меди и кислорода видно, какая часть атомов меди находится в форме того или иного оксида или в виде гидроксида. Последний образуется в результате взаимодействия поверхности с атмосферной водой, а также из-за недостаточной степени очистки молекулярного кислорода, используемого при выращивании пленок.

Разложение фотоэлектронных линий на составляющие, соответствующие различным химическим фазам, выполнено по методике, описанной в работе [4] и применявшейся ранее для анализа химического состава собственных оксидов InP . В данном случае задача однозначно решается при задании "гребенки", т.е. известных разностей энергий связи основного уровня атома в различных химических состояниях. Однозначность разложения проверялась по совпадению химического состава,

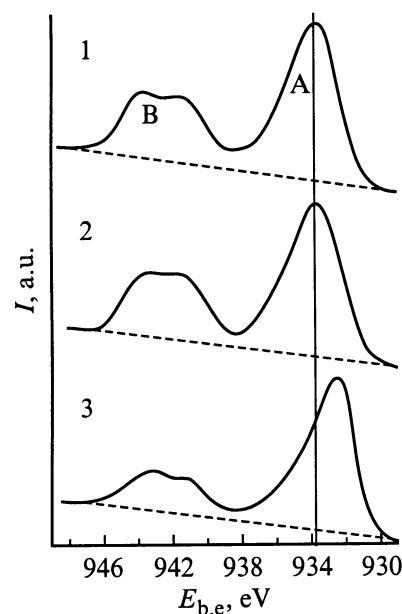


Рис. 1. Основная (A) и сателлитная (B) линии $\text{Cu}2p_{3/2}$ рентгеновского фотоэлектронного спектра массивного "эталонного" образца CuO (1) и пленок оксидов меди, выращенных в атмосфере молекулярного кислорода при низкой (2) и высокой (3) скоростях роста.

определенного по линии меди и линии кислорода. Заметим, что указанный подход не требует предварительного точного определения величины статической зарядки образцов: величина зарядки определяется из совместного анализа обеих линий [5]. Сравнение приведенных на рис. 2 спектров позволяет сделать вывод о том, что образец 2, полученный при малой скорости роста ($v = 10 \text{ \AA}/\text{min}$), содержит значительно большую долю полностью окисленной меди (CuO), чем образец 3, выращенный при большой скорости роста ($v = 750 \text{ \AA}/\text{min}$).

Процедура разложения фотоэлектронных линий на составляющие довольно трудоемкая, поэтому дальнейший анализ десяти образцов проводился по отношению интенсивности сателлитной линии B к интенсивности основной линии A . Поскольку в спектре одновалентной меди сателлит отсутствует, то его относительная интенсивность может характеризовать долю двухвалентной меди, или степени ее окисления в смеси оксидов. Калибровка методики проводилась с учетом приведенного на рис. 2 анализа эталонного образца, который содержит не более 5% одновалентной меди. Определенные по относительным интенсивностям сателлитов зависимости степени окисления меди от скорости роста оксидной пленки приведены на рис. 3 для двух групп образцов. Образцы первой группы (кривая 2) выращены в атмосфере молекулярного кислорода, второй (кривая 1) — в потоке атомарного кислорода, создаваемого источником FAB-110 ; ● — соответствует пленке, подвергнутой двухчасовому послеростовому отжигу в атмосфере молекулярного кислорода, который, как это видно из рисунка, уже не увеличивает степень окисления по сравнению с

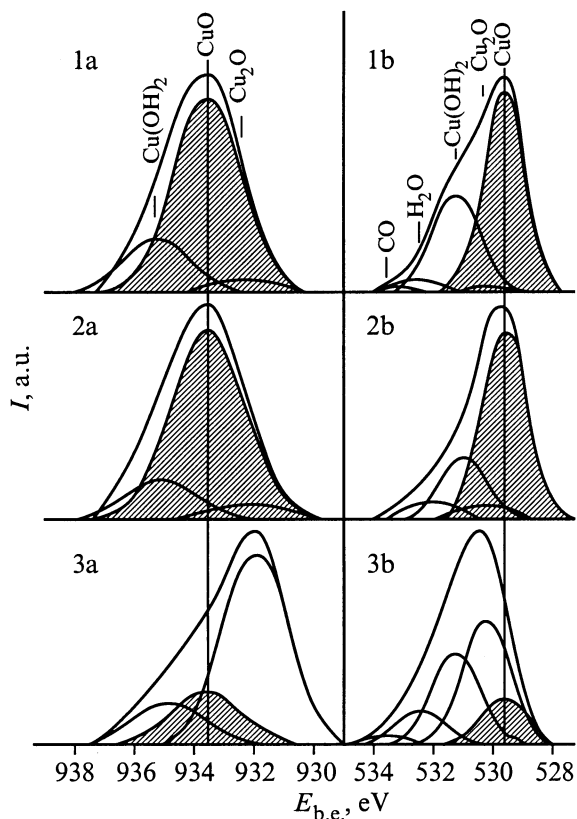
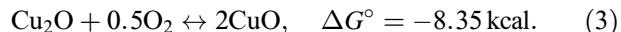
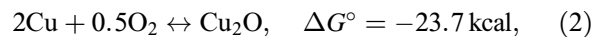


Рис. 2. Разложение фотоэлектронных линий $\text{Cu}2p_{3/2}$ (a) и $\text{O}1s$ (b) на составляющие, соответствующие разным химическим состояниям меди и кислорода. 1, 2, 3 — массивный “эталонный” образец CuO (1) и пленки оксидов меди, выращенные в атмосфере молекулярного кислорода при низкой (2) и высокой (3) скоростях роста.

выращенными *in situ* лучшими образцами. Из рисунка также следует вывод о том, что в молекулярном кислороде высокая степень окисления достигается только при низких скоростях роста $v < 10 \text{ \AA}/\text{min}$, в то время как использование атомарного кислорода позволяет достичь того же результата даже при очень высоких скоростях $v > 750 \text{ \AA}/\text{min}$, которые на два порядка превышают скорости, достигнутые в работах [1–3].

Остановимся на обсуждении механизма окисления. Прежде всего следует отметить, что плотности потоков кислорода и атомов меди малы для реакции в газовой фазе вблизи поверхности. По нашим оценкам, окисляется твердотельная фаза меди в виде островков или одно-двухмонослойной пленки, которая расположена на поверхности двухвалентного оксида меди или смеси одновалентного и двухвалентного оксидов. Такая картина устанавливается в динамическом равновесии, при котором на окисляемый слой постоянно осаждается неокисленная медь. Этот процесс принципиально отличается от окисления массивного металла газообразным кислородом, при котором скорость реакции определяется не только величиной ее свободной энергии, но и диффузией через оксидный слой. Последний в случае равенства

его молярного объема молярному объему металла, как известно, может полностью блокировать окисление, как, например, это происходит в случае с алюминием. Поэтому в нашем случае анализ окислительного процесса может опираться на термодинамические оценки. Молекулярный кислород при атмосферном давлении и при температуре подложки $T = 1000 \text{ K}$ может окислять медь полностью, частично или в два этапа, поскольку каждая из этих реакций характеризуется отрицательной свободной энергией ΔG° [6],



В реальных ростовых процессах окисление и особенно доокисление меди (3) достигается далеко не всегда как из-за трудности обеспечения достаточно высокой парциальной плотности кислорода, так и из-за высокого энергетического барьера реакций, связанного с необходимостью разрыва по крайней мере одной связи в молекуле O_2 . Наблюдаемое в нашем эксперименте полное окисление меди молекулярным кислородом свидетельствует о довольно эффективном преодолении энергетического барьера при температуре $T = 1000 \text{ K}$. Однако недостаточное парциальное давление кислорода понижает модуль свободной энергии ΔG° реакций процессов (1)–(3), уменьшает их скорость. Поэтому полное окисление достигается лишь при малых скоростях роста $v < 10 \text{ \AA}/\text{min}$.

Замена молекулярного кислорода атомарным ($0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{O}$) увеличивает модуль реакций (1)–(3) на

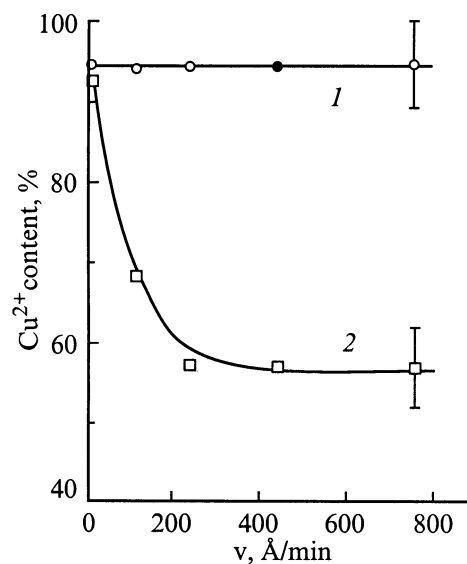


Рис. 3. Зависимость содержания доли двухвалентной меди в оксидных пленках от скорости их роста в потоке атомарного кислорода (1) и атмосфере молекулярного кислорода (2); ● — образец, подвергнутый послеростовому отжигу в молекулярном кислороде в течение 2 ч.

28 kcal и практически снимает проблему энергетического барьера. Поэтому значительное увеличение скорости окисления меди естественно ожидать в случае классических, термодинамически описываемых ансамблей атомов. Исследуемая нами система не является классической. В ней весьма ограниченное число атомов или молекул кислорода взаимодействует с атомами меди на поверхности в пределах одного-двух атомных слоев. Кроме того, атомы кислорода ускорены (сформировать поток атомов с тепловыми скоростями технически очень сложно). Тем не менее результаты выполненного эксперимента свидетельствуют о большом положительном эффекте от указанной замены. При этом процесс взаимодействия кислорода с медью можно представить следующим образом. Некоторая часть атомов кислородного потока рассеивается поверхностью и теряется. Остальные внедряются в приповерхностную ростовую область пленки, теряют в столкновениях избыток кинетической энергии, иногда разрушая часть уже сформированных химических связей и переводя двухвалентный оксид меди в одновалентный. В результате многократных столкновений атомы кислорода термализуются и образуют химические связи.

Таким образом, в настоящей работе показано, что использование потока ускоренных атомов кислорода позволяет радикально повысить степень окисления меди и скорость роста пленки ее двухвалентного оксида, сократить таким образом тепловую дозу и диффузионное размытие гетерограниц при создании слоистых структур.

Работа ведется в рамках проекта № 97-3005 программы МНТП "Физика твердотельных наноструктур".

Список литературы

- [1] Гордеев Ю.С., Копьев П.С., Мамутин В.В. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1994. Т. 7. № 8–9. С. 1417–1425.
- [2] Мамутин В.В., Копьев П.С., Захаревич А.В. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6. № 4. С. 797–806.
- [3] Mamutin V.V., Kartenko N.F., Goloschapov S.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. N 15. P. 2031–2033.
- [4] Sysyoev S.E., Mikoushkin V.M., Zacharevich A.V. // Abstracts of 14th European Conf. on Surface Science Leipzig. 1994. P. 184.
- [5] Sher E.M., Mansurov A.A., Mikoushkin V.M., Sysyoev S.E. // Proc. 2nd German-Russian Seminar of Physics of Novel Materials. St.Petersburg, 1995. P. 196.
- [6] Уикс К.У., Блок Ф.Е. // Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. С. 70–71.