

PED 沉积 La-Sr-Cu-O 薄膜表面的有序纳米结构^{*}

陈雷明¹⁾²⁾ 李培刚¹⁾ 符秀丽¹⁾ 张海英²⁾ 李玲红³⁾ 唐为华^{1)2)†}

¹⁾ 浙江理工大学物理系 杭州 310018, 中国)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080, 中国)

³⁾ Department of Physics, University of Rhode Island, Kingston RI02881, USA)

(2004 年 9 月 30 日收到, 2004 年 11 月 12 日收到修改稿)

采用脉冲电子束沉积 (PED) 技术在 Si(100) 衬底上生长 La-Sr-Cu-O 薄膜, 在 750°C 生长温度下获得具有有序纳米结构的表面形貌. 采用聚焦离子束 (FIB) 技术对获得的纳米结构进行表征, 结果表明, 这种有序的纳米结构是由于 Si 衬底和 La-Sr-Cu-O 薄膜之间的热膨胀系数和晶格的失配引起的纳米裂纹. 在这些纳米裂纹处, La-Sr-Cu-O 成核生长获得独立的纳米线. 通过控制这种有序的纳米结构的生长, 这种有序的纳米结构可以用来构造弱连接形成的器件.

关键词: 脉冲电子束沉积, La-Sr-Cu-O 薄膜, 纳米结构

PACC: 6146, 6890, 7390, 7475

1. 引 言

高质量薄膜生长是研究薄膜物理研究和薄膜器件的基础. 高温超导薄膜生长一直是凝聚态物理研究的一个重要课题. 各种各样的薄膜生长方法被应用于高温超导薄膜的生长, 同时对薄膜的生长机理也有大量研究^[1]. 脉冲电子束沉积 (pulsed electron-beam deposition, PED) 是一种比较新的薄膜生长的技术. 美国 NEOCERA 公司出售的脉冲电子束源 (PEDS)^[2], 电子束的能量接近 1J, 脉冲时间为 50—100 ns, 能量密度达 10^8 W/cm². 它的原理同脉冲激光沉积 (PLD)^[3] 有些相似, 所不同的是 PLD 用的是激光束, 激光器价格较高, 需要特别的维护, 且沉积的材料种类受到材料的光学特性的限制; 而 PED 用的是电子束, 设备费用较少, 但沉积材料的种类几乎不受限制, 因此具有非常广阔的发展空间. 目前, 已经有一些 PED 生长薄膜的报道^[4-7].

La-Sr-Cu-O (LSCO) 是最早发现的高温超导相, 结构简单而且稳定性高, 是高温超导体物理研究的理想体系之一. LSCO 大块材料的超导转变温度为 35K 左右^[8], 通过薄膜生长产生的晶格应力可使得其超导转变提高将近一倍^[9]. 采用 LSCO 作为过渡

层, 可实现 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜的生长由岛状转变为层状生长^[10]. 因此, 对 LSCO 薄膜的研究仍具有重要的学术和应用价值. 本文采用 PED 技术在 Si(100) 取向的衬底上生长 LSCO 薄膜, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 和聚焦离子束 (FIB) 技术对薄膜的生长机制进行详细研究.

2. 实 验

PED 薄膜沉积的原理图见图 1. 工作时整个腔体保持一定的气压下, 从电子枪产生的脉冲电子束直接打击在靶材的表面, 靶材局部被迅速的加热, 蒸发、膨胀并形成羽辉. 在羽辉中含有大量的靶材微小颗粒和蒸汽, 当羽辉接触到衬底时, 在衬底上沉积获得与靶材成分一致的薄膜. 首先将洁净的硅片用银胶粘在加热器上, 使硅片与靶台的距离约为 7 cm, 用挡板把硅片遮挡住, 避免在调节过程是接触羽辉. 把腔体抽真空至 1.333×10^{-4} Pa 以下, 保持 15 min 左右, 然后加热硅片至设定温度. 在腔体中充入 O₂ 气, 调节分子泵的转速和气体流量, 使腔体中的气压保持在 1.333 Pa 左右, 稳定 5 min. 打开电子枪高压电源, 设定高压、脉冲频率和脉冲次数, 打开靶台旋转马达, 使脉冲电子束沿圆形轨迹均匀的打在靶上. 调

^{*} 中国科学院百人计划资助项目, 国家自然科学基金创新研究群体 (批准号 60321001) 资助的课题.

[†] 联系人, E-mail: whtang@aphy.iphys.ac.cn

节电子束轰击的位置产生明亮集中的羽辉.羽辉恰好能覆盖硅片时为最佳的位置.打开挡板,使硅片暴露在羽辉中,开始沉积 LSCO 薄膜.沉积结束后,在一个大气压氧气下进行退火,然后自然降至室温.

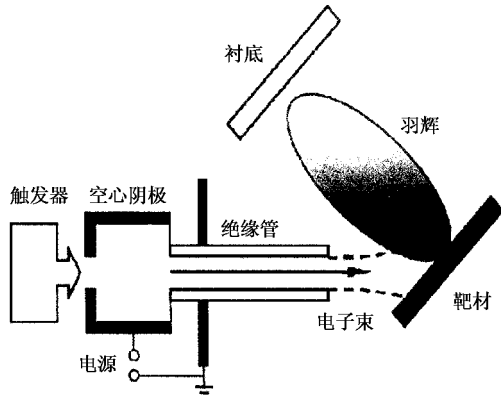


图 1 PED 薄膜沉积过程示意原理

采用 x 射线衍射 (XRD) 分析获得的薄膜的晶体结构. x 射线衍射实验是在 Rigaku D/max2500 型 x 射线衍射仪上完成的, x 射线源为 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$).在 DB235 双束 FIB 系统上采用 EDX 分析薄膜的成分,采用 SEM 分析薄膜的表面形貌,并利用 FIB 对薄膜的有序纳米结构进行深度解剖,研究 LSCO 薄膜表面的有序纳米结构生长机制.

3. 实验结果与讨论

我们在 O_2 气氛下分别在 650°C , 700°C , 750°C , 800°C 条件下进行沉积. EDX 能谱和 XRD 分析结果表明,所有获得的 LSCO 薄膜的成分与靶材的成分基本一致, LSCO 薄膜为单相,其晶体结构与 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 大块样品的晶体结构一致.

图 2(a)–(b) 给出在 650°C , 700°C , 750°C , 800°C 条件下获得的 LSCO 薄膜的表面形貌.可以看出在所有温度下生长的薄膜表面特性均类似于 PLD 生长的薄膜表面特征^[11,12],即薄膜表面有许多颗粒.这是由于当高能电子轰击靶材时产生许多微小的液滴 (Droplet),这些微小的液滴直接溅射到衬底表面形成的薄膜表面的颗粒特性.另一方面方面, LSCO 薄膜的岛状生长模式,也是 LSCO 薄膜表面颗粒特征的原因之一.通过优化沉积参数,如:高压,脉冲频率,沉积气压和衬底与靶面的距离等,可以抑制颗粒的生长改善 LSCO 薄膜的表面形貌^[12,13].

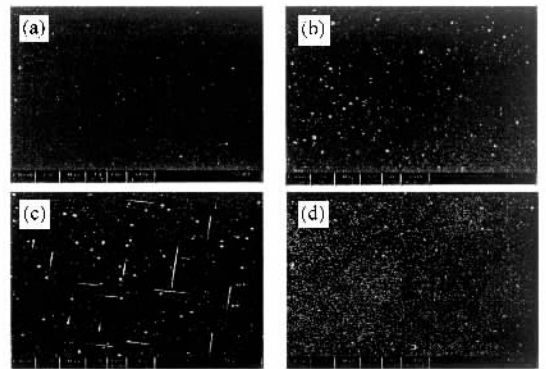


图 2 (a)–(d) 在 650°C , 700°C , 750°C 和 800°C 条件下获得的 LSCO 薄膜的表面形貌

在 750°C 条件下沉积的 LSCO 薄膜表面形貌明显地与其它生长温度下获得的薄膜的情况不一样,除了颗粒特征外,还出现了很多取向规则的线状结构(如图 2(c)).图 3 是这些取向规则的线状结构的高倍 SEM 照片.这些线的宽度在几十到 100 nm ,长度为几个到十几 μm .这种有趣的纳米线状结构,在利用 PLD 在 (100) 取向的 SrTiO_3 (STO) 衬底上沉积的 La-Ca-Mn-O 薄膜上也有报道^[14,15].如果能控制这种

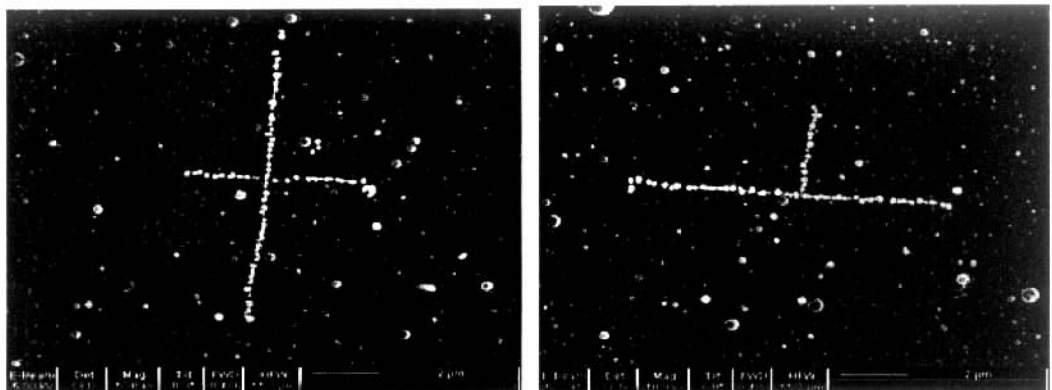


图 3 具有取向规则的线状结构的 LSCO 薄膜表面形貌的高倍 SEM 照片

取向有序纳米结构的生长,那么这种有序的纳米结构可以用来构造弱连接形成的器件.下面我们对这一有序纳米结构产生的机理,进行深入研究.

我们在 750℃ 分别沉积不同厚度的薄膜,薄膜的厚度通过控制脉冲次数来实现.薄膜的生长速率约为 0.025 nm/每个脉冲.图 4(a)~(d)分别是 25.0 nm, 50.0 nm, 75.0 nm 和 100 nm 厚度 LSCO 薄膜的 SEM 照片.结果发现当 LSCO 薄膜厚度为 25 nm 时,衬底表面只是一些散乱无规分布的斑点;当薄膜厚度为 50 nm 时,有一些斑点形成初期的断续的纳米线状结构;当薄膜厚度为 75 nm 时,纳米线状结构数量增多,但大多是由断续的点形成,并未形成连续的纳米线状结构;当薄膜厚度为 100 nm 时,出现很多连续的规则取向的纳米线状结构,最长时可 10—20 μm.

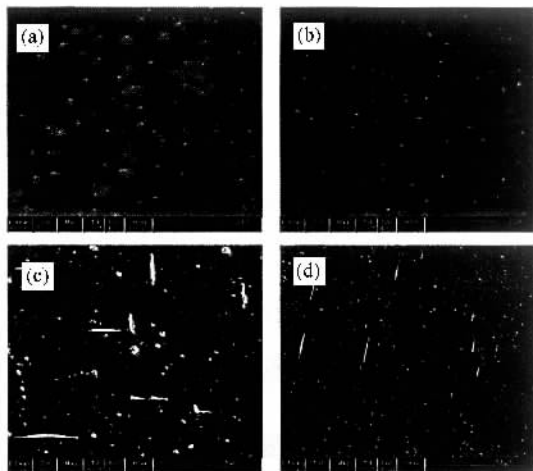


图 4 (a)~(d)厚度为 25 nm, 50 nm, 75 nm 和 100 nm 的 LSCO 薄膜表面的 SEM 照片

在 750℃ 沉积的薄膜上出现了很多规则取向的线状结构,而在其他温度下沉积的薄膜则形成均匀的结构,没有这种线状结构.说明, LSCO 的纳米线状结构是与沉积的条件有很大的关系,对应一定特殊的生长过程.根据实验的结果,我们认为可以这样来描述它们的生长机理:在 PED 沉积 LSCO 薄膜的过程中,高能电子束首先在靶材上溅射出大量微小颗粒,这些微粒或处于固态,或处于熔融状态或气态,当它们沉积到衬底后,在衬底上迁移,凝固,形成随机分布的大量微小颗粒,这些微小颗粒充当进一步生长的核心,逐渐形成 LSCO 的初期薄膜.由于 LSCO 的晶格常数 ($a = 0.379 \text{ nm}$) 与衬底 Si 的 ($a' = 0.54/\sqrt{2} = 0.382 \text{ nm}$) 不能够完全匹配,在一定的温度

和生长速度下,这种初期的薄膜内部会存在局部的应力,当应力达到一定程度时就会以薄膜裂缝的形式释放出来.当然这里内部应力的释放应该沿着特定的方向,表现出来就是薄膜沿着一定的方向裂开,形成裂缝.这种裂缝是有取向性的.在随后的生长过程中,由于裂缝处具有生长优势,后来溅射的微粒在裂缝中大量聚集,随着生长过程的继续,逐渐形成高于薄膜表面并内嵌于薄膜内部的规则有序线状结构.在最后的退火过程中,只能释放薄膜的残余应力,并不能使已经形成的线状结构消失.

为了验证对其生长过程的判断,我们利用 FIB 对 LSCO 薄膜(薄厚约为 90 nm)的有序纳米线状结构(宽约为 80 nm)进行横向剖开,观察其内部结构.其截面如图 5 所示,线状结构的横截面呈现出 V 型结构,其顶部高出薄膜表面约 120 nm,其最低处深度大约为 110 nm,略大于沉积薄膜的厚度.这可能是由于测量的误差造成的.但我们对其生长方式的判断由此证明基本是正确的.那么究竟这些纳米线性结构是否源自与 Si 衬底的缺陷裂纹呢?我们比较薄膜生长前的 Si 衬底和生长完薄膜再清洗掉薄膜后的 Si 衬底的表面,没有发现有明显的差别,进一步说明这种纳米线性结构是薄膜生长过程中形成的.

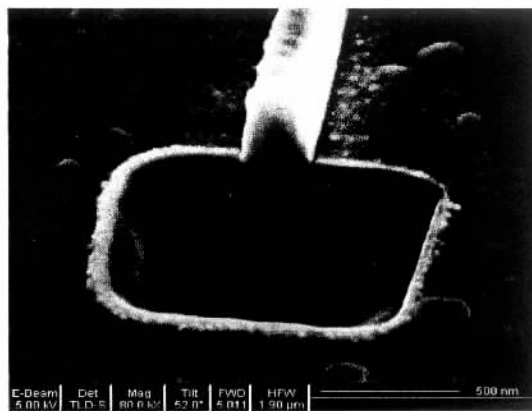


图 5 FIB 切割线状结构的横向剖面

由上述的分析得出,在不同的沉积条件下, LSCO 薄膜具有不同的生长速率,使得在薄膜内部的应力释放的情况有很多的变化,从而在生长过程中产生不同的结果.通过对其沉积条件的控制,既可以生长出均匀的 LSCO 薄膜,也可以生长出特殊的结构.本文报道的 LSCO 的有序纳米结构,在其他材料薄膜的沉积过程中也可能出现.通过控制这种有序的纳米结构的生长,这种有序的纳米结构可以用来构造弱连接形成的器件.

4. 结 论

采用脉冲电子束沉积技术在 Si(100) 衬底上生长获得有序纳米结构的 LSCO 薄膜. 这种有序的纳

米结构是由于 Si 衬底和 LSCO 薄膜之间的热膨胀系数和晶格的失配引起的纳米裂纹. 在这些纳米裂纹处 LSCO 成核生长获得独立的纳米线. 通过控制这种有序的纳米结构的生长, 这种有序的纳米结构可以用来构造弱连接形成的器件.

- [1] Wördenweber R 1999 *Supercond. Sci. Technol.* **12** R86
- [2] PEBS-10, NEOCERA Inc., Beltsville, MD 20705, USA
- [3] Andreouli C, Efthimiopoulos T, Christoulakis S, Tsetsekou A and Panagopoulos C 2004 *J. European Ceramic Society* **24** 3623
- [4] Dediu V I, Jiang Q D, Maticotta F C, Scardi P, Lazzarion M, Nieva G and Civale L 1995 *Supercond. Sci. Technol.* **8** 160
- [5] Strikovski M and Harshavardhan K S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 853
- [6] Choudhary R J, Ogale S B, Shinde S R, Kulkarni V N, Venkatesan T, Harshavardhan K S, Strikovski M and Hannoyer B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1483
- [7] de Tacconi N R, Chenthamarakshan C R, Wouters K L, MacDonnell F M and Rajeshwar K 2004 *J. Electroanalytical Chemistry* **566** 249
- [8] Si W D, Li H C and Xi X X 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2839
- [9] Locquet J P, Perret J, Fompeyrine J, Mächler E, Seo J W and Van Tendeloo G 1998 *Nature* **394** 453
- [10] Gao J, Lian G J and Xiong G C 2000 *Physica C* **330** 160
- [11] Scarisoreanu N, Craciun F, Dinescu G, Verardi P and Dinescu M 2004 *Thin Solid Films* **453-454** 399
- [12] Zhou Y L and Zhao W Y 1999 *J. Chinese Low Temperature Physics* **21** 17
- [13] Liang S P and Jiang Y J 2002 *Applied Laser* **122** 236
- [14] Peng H B, Zhao B R, Xie Z, Lin Y, Zhu B Y, Hao Z, Tao H J, Xu B, Wang C Y, Chen H and Wu F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 362
- [15] Peng H B, Zhao B R, Xie Z, Lin Y, Zhu B Y, Hao Z, Ni Y M, Tao H J, Dong X L and Xu B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1606

Ordered nanostructures on La-Sr-Cu-O thin films deposited by pulsed electron beam technique^{*}

Chen Lei-Ming^{1,2)} Li Pei-Gang¹⁾ Fu Xiu-Li¹⁾ Zhang Hai-Ying²⁾ Li Ling-Hong³⁾ Tang Wei-Hua^{1,2)†}

¹⁾(Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

²⁾(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

³⁾(Department of Physics, University of Rhode Island, Kingston RI02881, USA)

(Received 30 September 2004; revised manuscript received 12 November 2004)

Abstract

La-Sr-Cu-O thin films on Si(100) substrates have been grown by pulsed electron beam deposition technique. The thin films obtained have been characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray analysis (EDX) and focusing ion beam (FIB) technology. Highly ordered surface nanostructure has been found. FIB technology has been used to characterize those nanostructures. The nanostructure was cut by FIB, and its cross section can be seen clearly also. The nanostructure was etched by FIB step by step and the depth-resolved morphology was shown. It is suggested that those nanostructures could come from the thermal expansion and lattice mismatching between Si substrate and La-Sr-Cu-O thin film. If the growth of the nanostructure can be controlled, it could be used to form high- T_c junctions by directly growing.

Keywords: pulsed electron beam deposition, La-Sr-Cu-O film, nanostructure

PACC: 6146, 6890, 7390, 7475

^{*} Project supported by the '100-outstanding Talents Project' of Chinese Academy of Sciences and the Creative Research Groups of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60321001).

[†] Corresponding author. E-mail: whtang@aphy.iphy.ac.cn