

正常态金属与氧化物高温超导薄膜 界面扩散特性分析*

康 晋 锋

(北京大学微电子学研究所, 北京 100871)

陈 新 王 佑 祥

(中国科学院物理研究所和半导体研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

韩 汝 琦

(北京大学微电子学研究所, 北京 100871)

熊光成 连贵君 李 杰 吴思诚

(北京大学物理系, 北京 100871)

(1994 年 9 月 20 日收到)

利用二次离子质谱 (SIMS) 技术, 分析了 Ag 和 Al 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 超导薄膜接触界面互扩散. 结果显示, 它们有不同的互扩散特征. 利用 SIMS 的分析结果, 可以很好地理解经高温热处理后, Ag/YBCO 和 Al/YBCO 样品具有不同界面电学性质的原因.

PACC: 7450; 7475; 7340N

1 引 言

金属与氧化物高温超导体接触界面是一个重要的研究课题. 深入研究和分析它们的各种界面特性, 对高温超导体的性质及其与正常金属接触界面形成机制和性质的研究有着十分重要的意义, 同时对高温超导体在电子学领域的应用研究有着很大的推动作用. 因此, 自氧化物高温超导体发现以来, 许多研究者^[1-10]利用各种分析手段对这一界面特性进行了分析研究. 通过分析接触界面的 $I-V$ 特性和接触电阻的温度特性 ($R-T$)^[1,2,4-7,9], 人们发现贵金属 Au, Ag 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 能形成好的欧姆接触, 在优化的工艺条件下, 接触电阻率 $\rho_c(77\text{K})$ 可达 $10^{-10}\Omega\text{cm}^2$ ($\rho_c = RA$, R 是接触电阻, A 是接触面积), 但大多数其它金属如 Al, Cu, In 等则与 YBCO 不能形成好的电学接触. 为了分析、解释电学测量结果, 一些研究者利用 Auger 电子能谱 (AES)^[1,2]、透射电子显微镜 (TEM)^[3,4,10]、扫描电子显微镜 (SEM)^[10]、X 射线光电子能谱 (XPS)^[4] 等分析手段对不同的金属 Ag, Au, In 等与 YBCO 接触的界面反应及互扩散特征进行了分析; 一些研究者还对界面污

* 国家自然科学基金及国防科技预研基金资助的课题.

染^[3,4]及界面形成金属氧化物的自由能^[7]对接触界面电学性质的影响进行了分析;另有一些研究者^[8,9]则从分析、研究 SNS 结构(S 是高温超导体, N 是正常金属)的 Josephson 效应对 N - S 界面的物理特性进行了研究。这些工作对分析、研究正常金属与氧化物高温超导体界面的物理机理,推动接触样品制备工艺的发展起了十分重要的作用。从这些研究工作中,可以看到界面互扩散是金属与氧化物高温超导体接触界面一个很重要的物理性质,研究界面互扩散的特征对了解接触界面的形成及其它特性有重要的意义。此外,我们在利用电学测量方法分析界面电学性质时发现退火将引起界面电学特性的变化,而这种变化与界面互扩散有关^[11]。SIMS 技术是分析样品中各种元素沿深度剖面分布的有效手段之一^[12,13],因此,为深入了解界面扩散性质,我们利用 SIMS 细致分析了金属 Ag , Al 与 YBCO 薄膜接触的界面互扩散特征。由于 Ag , Al 与 YBCO 能形成两类不同的电学接触,分析这两类界面的互扩散有一定的代表性和普遍性。

2 样品的制备与实验

利用激光淀积的方法在单晶衬底 $SrTiO_3$ 或 ZrO_2 的(100)晶面生长沿 c 轴外延的 YBCO 薄膜,膜厚约为 200nm, T_c 约为 89K, 然后利用低温溅射(衬底温度 $T < 100^\circ\text{C}$)的方法在 YBCO 薄膜上溅射金属 Ag 或 Al , 其中 Ag 膜厚约为 100nm, Al 膜厚约为 70nm。样品制成后,对其在不同的条件下作退火处理。表 1 列出分析样品的处理条件。

表 1

样 品 号 退火条件	Ag/YBCO				Al/YBCO		
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
退火温度/ $^\circ\text{C}$	未退火	450	500	500	未退火	450	500
退火时间/min	/	5	10	10	/	5	10
退火气氛	/	氧气氛, 1 个大气压	氧气氛, 1 个大气压		/	氧气氛, 1 个大气压	氧气氛, 1 个大气压

$Ag/YBCO$ 样品组的 #1, #2, #3, #4 和 $Al/YBCO$ 样品组的 #5, #6, #7 作相应的处理后, 利用 SIMS 对其作深度剖面分析。SIMS 分析样品深度剖面的原理是^[13]: 利用一定能量离子束溅射剥蚀样品, 在溅射剥蚀的同时, 利用离子质谱仪对溅射产物的离子数产额进行同步检测, 通过分析检测信号, 就可得到样品中各类元素的深度剖面图, 从而推测接触界面元素互扩散的特征。用于 SIMS 分析的仪器是法国 RIBER 公司的 MIQ-156 型 SIMS 仪, 其 Cs^+ 源的主要性能和技术指标为: 空间分辨率 $< 5\mu\text{m}$ (SEM 方式), 离子束能量在 1—15keV 连续可调, 一次离子束流 $> 10^{-6}\text{A}$, 二次离子探针检测器灵敏度 $> 10^6$ cps, 质量分辨率 $M/\Delta M(50\%H) > 2M$ 。一般而言, 探测到的二次离子的强度与样品材料的基体性质、组分含量、入射离子束的参数及实验布局有关^[12], 因此实验时, 我们选择相同的入射离子参数和实验布局(入射 Cs^+ 离子束能量为 10keV, 样品上所加偏压 $V_b = 0$, 入射角为 45° , 离子束扫描为第三档, 采样面积范围即质谱仪的取样面积与溅射总面积之比为 5%), 于是, 二次离子强度只与分析元素的组分含量和基体材料性质有关。在实

验中使用了 Cs^+ 源提供溅射的人射离子束流, 它对 Ag , Cu 的负离子有较高的离子产额, 同时可以直接分析 O 含量的分布信息。

3 实验结果与讨论

图 1 至图 4 分别示出样品 #1, #2, #3 和 #4 的 SIMS 分析结果。图中横坐标是离子束溅射剥蚀样品的时间坐标, 它和样品的溅射速率决定样品的深度坐标。溅射速率一定时, 剥蚀时间越长, 深度坐标越大。纵坐标是二次离子计数强度, 在我们的实验中它与样品的元素含量和材料的基体性质有关。从图中可见, 所有四个样品的 Ag 的 SIMS 信号(离子数产额)在接触界面处有极大值, 这是由于基体效应 (matrix effect)^[13] 引起的, 并非元素含量极大的信息。实际上, 样品中 Ag 的浓度分布在 Ag 膜内有极大值, 过了界面区后随着深度的增加 Ag 的浓度将下降, 但由于 Ag 膜和 YBCO 薄膜的基体性质不同, Cs^+ 溅射时, Ag^- 在 Ag 膜内的产额(基体材料是 Ag) 较之在界面处(基体材料变成了 YBCO) 要小得多, 因此在界面区域 Ag^- 的 SIMS 信号极大。

YBCO 高温超导体一个显著的特点是 CuO 链上的 O 与晶胞结合很不稳定, 极易从晶格结构中跑掉, 同时 YBCO 中 O 含量直接影响到其超导性能, O 含量的轻微变化都将导致其超导转变温度的显著变化^[14]。相对说来, Cu , Y , Ba 等与晶格的结合较稳定, 在其超导相的成相温度(约 780°C) 以下, 一般不会脱离晶格, 所以在我们的样品中基本不会发生 Y , Ba , Cu 向 Ag 膜体内扩散的行为, 因此在 SIMS 分析图中, YBCO 与 Ag 膜之间的界面将位于 Y , Cu 信号迅速下降之处, 我们将以此作为参考点分析不同热处理条件下 Ag 和 O 在界面的互扩散特征。图 1 示出未退火样品 #1 的 SIMS 分析结果。图中 O , Y , Cu 和 Ba 的分布在 YBCO 体内保持基本不变, 过界面后迅速下降; Ag 的 SIMS 信号在界面由于基体效应有一极大值, 过界面后迅速下降。未退火样品的界面互扩散很弱, 从原理上说, 室温时 Y , Ba , Cu 和 Ag 的界面应为陡峭的, 实际测得界面是一个缓变界面, 朝衬底方向有一个拖尾, 它是由 SIMS 探测本身的深度分辨率所决定的。

图 2 示出样品 #2 的分析结果。该样品经 450°C 、一个大气压的氧气氛中退火 5min 的热处理。从图 2 中可见, 与未退火的样品 #1 相比, 样品 #2 的 O 分布相对于 Cu 分布有明显移动, 这是在界面处发生 YBCO 中的 O 向 Ag 层体内扩散的表征, 同时 O 在 YBCO 膜体内分布保持基本不变, 说明 O 的扩散没有影响到 YBCO 体内的 O 分布; Ag 的 SIMS 信号在界面处由于基体效应的作用有一极大值, 但过界面后并没有象 #1 那样迅速下降, 而是有一明显的展宽, 它是 Ag 向 YBCO 体内扩散的特征, 这说明在经热处理后的样品 #2, Ag 在界面向 YBCO 体内有明显的扩散。

为进一步了解 Ag/YBCO 界面 Ag 和 O 的互扩散行为, 我们提高了在氧气氛中退火的温度和退火时间对样品进行热处理。 500°C 是能形成好的电学接触的最佳退火温度, 于是对样品 #3 在该温度下, 一个大气压氧气氛中退火 10min。图 3 示出样品 #3 的 SIMS 分析结果。从图 3 中可见, Ag 的展宽更加明显, 说明 Ag 向 YBCO 体内的扩散大大增强, 而 O 在 YBCO 体内的分布仍十分均匀, 但是在 Ag 层与 Ag/YBCO 界面区(图 3 中区域 A), O 的含量较 YBCO 体内要高, 这是由于退火过程中, 外界 O 通过 Ag 膜向 YBCO

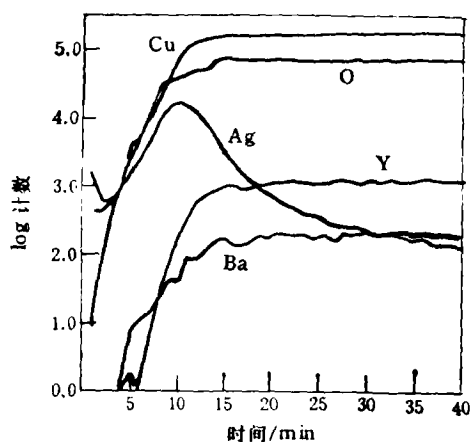


图1 未退火的样品#1的 SIMS 深度剖面结果

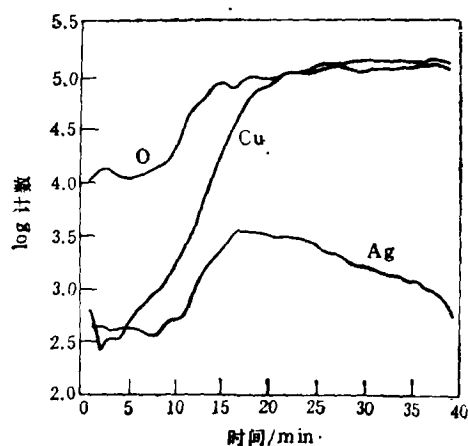


图2 经 450°C, 一个大气压氧气中退火 5min 样品#2的 SIMS 深度剖面结果

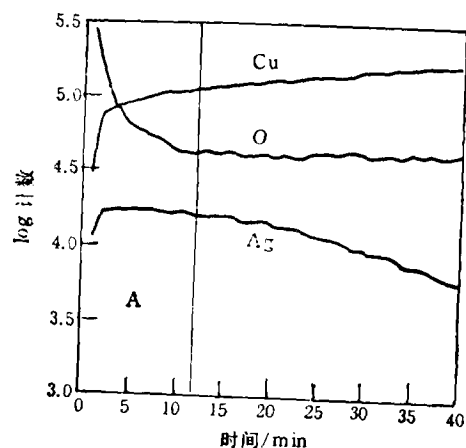
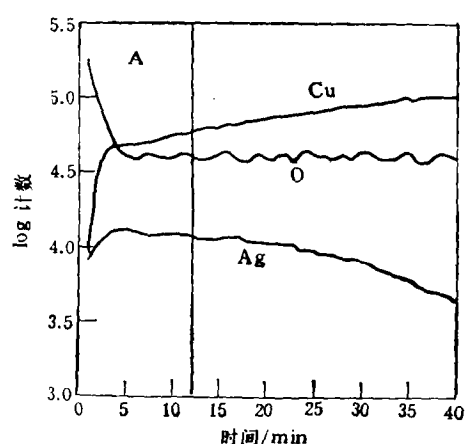


图3 经 500°C, 一个大气压氧气中退火 10min 样品#3的 SIMS 深度剖面结果

图4 经 500°C, 10^{-2} Torr 真空中退火 10min 样品#4的 SIMS 深度剖面结果

体内扩散造成。在后面将提及,正是这样一个外界 O 通过 Ag 层向 YBCO 体内的扩散,保证了在上述热处理过程 YBCO 中的 O 含量没有减少而使 YBCO 的超导转变温度没有下降。为了验证在氧气氛中退火的重要性,我们对样品 #4 在 10^{-2} Torr 真空气氛下作相同的热处理 (500°C 下退火 10min)。图 4 示出样品 #4 的 SIMS 的分析结果。粗看起来,样品 #4 中的 Ag 与 O 的分布与样品 #3 很相似,但细致分析可以看到,图 3 和图 4 中 O 的分布,特别是在样品表面区(图 4 中区域 A),分布特征不同。图 4 的区域 A O 分布的特征是自表面向里陡降,而在图 3 的区域 A 除了与图 4 中类似的陡降外,还有一缓降区(由于图 3 和图 4 的陡降区分布特征相近,大小也近似相等,我们认为该区为 Ag 膜区),相对于图 3 和图 4 中缓降区的消失表明,在样品 #4 的界面 O 发生由 YBCO 体内向外的扩散。此外,从总体上看,样品 #4 YBCO 体内的 O 含量应较样品 #3 为低,界面处 YBCO 一侧处的 O 含量也较 YBCO 体内为低,这说明在样品 #4 中占主导的是 YBCO 体内的 O 通过 Ag 膜向

外部的扩散,但由于 10^{-2} Torr 的真空度不高, O 的外扩散并不显著,由此引起的 YBCO 体内 O 含量的降低不很明显,而 SIMS 因分辨率所限,对上述 O 浓度的减少反映不灵敏,所以,这种 O 含量的降低在图 4 中未明显地观察到。在图 3 和图 4 中, Ag 膜中 O 含量较之 YBCO 的体内要高,这表明 Ag 膜较易溶解 O。

需要指出的是图 3 和图 4 中 Ag 膜刻蚀完所需的时间较之低温下退火的样品 *2 和未退火样品 *1 所需的刻蚀时间短得多,这一方面可能是由于较高温度退火导致 Ag 膜中 O 含量明显增高,而这一 O 含量的增高极大地提高了 Ag 膜的溅射速率,另一个可能的原因来自于 Ag 向 YBCO 内部扩散而导致 Ag 膜厚度的减小。

与此同时,我们利用磁测法对不同条件下处理的样品分别作了超导性能 (T_c) 的测量,通过测量 T_c 的变化,间接推测 YBCO 体内 O 的变化。因为 YBCO 的 T_c 对 O 的含量变化很敏感,例如当 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中的 x 小于 0.1 时, T_c 约为 90K,而当 x 大于 0.2 时, T_c 则下降到约 60K。首先测量未退火样品的 T_c , 其为 89K,然后将该样品在 500°C 下, 10^{-2} Torr 真空中退火 10min 处理后测量其 T_c , 在液氮温区没有测到 T_c 。再将该样品在 500°C 下氧气氛中退火 10min, 则其 T_c 又恢复到 89K。这些实验结果间接地证明在 500°C , 10^{-2} Torr 真空中退火会导致 YBCO 体内 O 含量的减少,而经 500°C 氧气氛中退火 T_c 的恢复说明 YBCO 体内 O 含量得到恢复。这些 T_c 的测量结果,间接地证明了前文的论点,即在高温下退火 O 很易穿越 Ag 膜由外界向 YBCO 体内或由 YBCO 体内向外扩散。因此,对 Ag/YBCO 接触样品,在高温条件下热处理会导致 Ag 向 YBCO 体内的明显扩散,同时 YBCO 体内的 O 很易穿越 Ag 膜向外扩散,或者外界的 O 很易穿越 Ag 膜向 YBCO 体内扩散,而为了保持 YBCO 薄膜有好的超导性能(高的 T_c), 氧气氛下退火是十分重要的。

另外,需要提到的是,在图 3 和图 4 中, Cu 的离子强度不如图 1 和图 2 那样在 YBCO 体内保持基本不变,而是随靠近界面而下降,这实际上是由于 Ag 向 YBCO 体内扩散,使得 YBCO 体内 Cu 的密度在靠近界面处较远离界面低引起的。

图 5 至图 7 示出 Al/YBCO 接触样品 *5, *6 和 *7 的 SIMS 分析结果。图 5 示出未退火的样品 *5 的 SIMS 分析结果。从图中可见, Al, O 的分布类似于 Ag/YBCO 样品 *1 中的 Ag 和 O 的分布,这说明在 Al/YBCO 系统中,低温下不会发生明显的界面扩散行为。图 6 示出样品 *6 的 SIMS 分析结果,其热处理条件与样品 *2 类似(450°C , 氧气氛中退火 5min)。从图 6 中可见其 SIMS 分析结果与样品 *2 的结果有显著不同。图 6 中显示 YBCO 体内 O 的分布有向 Al/YBCO 界面富集的倾向,同时 O 在 YBCO 体内的分布也不再是均匀分布; Al 的分布则与未退火的样品 *5 相近,没有观察到如 Ag/YBCO 样品中 Ag 那样的明显展宽现象,这说明 Al 向 YBCO 体内的扩散不显著。而 O 的分布特征则显示 YBCO 体内的 O 有外扩散的行为,但这种扩散又不同于 Ag/YBCO 系统中 O 的扩散。在 Al/YBCO 样品中 O 的扩散似乎具有单向性,即 O 只能由 YBCO 体内向接触界面和 Al 内扩散,而外界的 O 不能穿越 Al 膜向 YBCO 体内扩散补充。为了进一步了解 Al/YBCO 系统的界面扩散特征,我们象 Ag/YBCO 样品那样,提高退火温度,增加退火时间,在 500°C , 氧气氛中对样品作 10min 的退火处理。图 7 示出该条件下退火的样品 *7 的 SIMS 分析结果。从图 7 中可见,该样品中 Al 的 SIMS 结果与样品 *6 的结果相

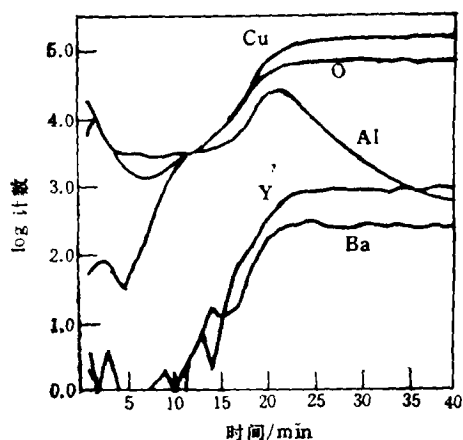


图5 未退火的样品#5的 SIMS 深度剖面结果

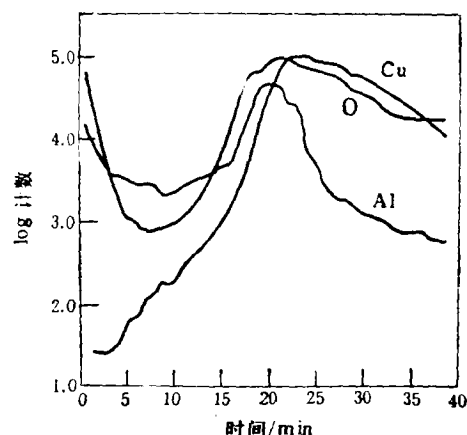


图6 经 450℃, 一个大气压氧气氛中退火 5min 样品 #6 的 SIMS 深度剖面结果

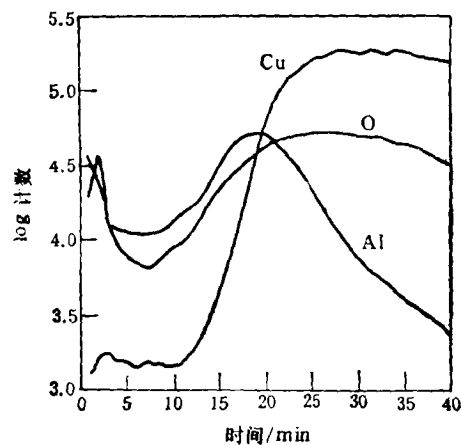


图7 经 500℃, 一个大气压氧气氛中退火 10min 样品 #7 的 SIMS 深度剖面结果

似。利用磁测法对样品 #6 和 #7 YBCO 的超导转变温度 (T_c) 进行测量, 两个样品在液氮温区没有测到 T_c 。利用电测法对类似于样品 #6 和 #7 处理条件的样品的 YBCO 测量其 T_c , 在 10K 以上温度没有观察到超导转变现象, 同时其电导也大幅度下降, 几乎变成了绝缘体。电导和 T_c 测量结果也间接证明 YBCO 体内 O 有显著的外扩散。另外从图 6 和图 7 可以看到 YBCO 体内除了 O 的分布变得不均匀外, Cu 的分布也变得不均匀, 但 Cu 分布的不均匀并不是由于它们的外扩散引起含量不均匀所致, 因为 500℃ 的热处理温度远小于 YBCO 的成相温度 (约 780℃), 不可能发生 Cu 的显著外扩散。我们认为可以用基体效应来解释这一不均匀分布现象。从图 6 和图 7 可见, O 在 YBCO 体内是不均匀的, 由于 YBCO 的 O 的含量对其电导和超导电性的影响极大^[4], O 的分布不均匀, 将导致 YBCO 基体性质的改变, 从而使得 Cu 的离子强度在元素含量不变的情况下发生变化, 导致其 SIMS 信号分布不均匀。综上所述, 在 Al/YBCO 接触样品中, 在较高的热处理温度下, 界面处存在着不同于 Ag/YBCO 样品的扩散特征: 首先, Al 向 YBCO 体内扩

散不如 Ag/YBCO 系统显著;其次,在 Al/YBCO 系统中存在着 YBCO 中的 O 向界面富集的现象,Al 膜的存在具有从 YBCO 体内吸 O 的作用,同时 Al 膜的氧化在表面处形成了非常致密的氧化层,它阻挡了外界的 O 向 YBCO 内扩散的作用,导致 YBCO 超导薄膜中 O 含量降低,使其超导转变温度急剧下降,甚至消失。

4 结 论

利用 SIMS 手段分析了两个具有代表性的金属与高温超导体接触系统, Ag/YBCO 和 Al/YBCO 的接触界面的互扩散特征.实验显示,在 Ag/YBCO 系统中,在高于 450℃ 的条件下作退火处理,则在界面存在明显的 Ag 和 O 的互扩散.对 YBCO 薄膜来说,Ag 向其体内的扩散并不会降低它的 T_c ,重要的是在退火过程中应设法保持 YBCO 薄膜中的 O 含量不降低.我们的 SIMS 分析表明, O 在 Ag/YBCO 体系中有较好的扩散特性, 500℃ 时 YBCO 中的 O 易于穿过 Ag 膜向外扩散,外界的 O 也易于穿过 Ag 膜向 YBCO 体内扩散.为使 YBCO 体内的 O 含量在高温退火时不下降,在氧气氛下退火对保持 YBCO 有高的 T_c 是十分重要的.而对 Al/YBCO 系统,则存在着明显不同于 Ag/YBCO 系统的扩散特征:首先 Al 向 YBCO 体内的扩散在高温下也是不明显的;其次,经高温下热处理后,Al 膜有从 YBCO 体内吸氧的作用,同时又有阻挡外界 O 穿过 Al 膜向 YBCO 体内扩散的作用. Al 膜的这两个作用实际上是 Al 易于和 O 反应生成 Al_2O_3 氧化物, Al_2O_3 又有阻挡 O 穿过的作用的反映,因此,氧气氛中高温下退火无法维持 YBCO 中的 O 含量的不变。

- [1] J. W. Ekin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(21) (1988), 1819.
- [2] Q. X. Jia, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990), 6336.
- [3] M. E. Tidjani and R. Gronsky, *Physica, C* **191**(1992), 260.
- [4] R. Fagerberg *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992), 6167.
- [5] E. J. Tarte *et al.*, *Physica, C* **185—189** (1991), 2577.
- [6] R. J. Kennedy, C. M. Rey and L. R. Testardi, *Physica, C* **197** (1991), 15.
- [7] K. Oka and T. Iri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), 2689.
- [8] B. Ghyselen *et al.*, *Physica, C* **198** (1992), 215.
- [9] R. P. Robertazzi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 8456.
- [10] M. H. Lo and W. C. Wei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 4509.
- [11] 熊光成等,低温物理学报,将发表.
- [12] L. C. Feldman 和 J. W. Mayer 著,严燕来和蒋平译,表面与薄膜分析基础(复旦大学出版社,上海,1989).
- [13] K. G. Wilson, P. A. Sievie and C. W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* (John Wiley & Sons Inc., U. S. A., 1989).
- [14] R. J. Cava *et al.*, *Physica, C* **165** (1990), 19.

DIFFERENT INTERDIFFUSION CHARACTERISTICS BETWEEN Ag AND Al/YBa₂Cu₃O_{7-x} CONTACT INTERFACE

KANG JIN-FENG

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871)

CHEN XIN WANG YOU-XIANG

*(State Key Laboratory of Surface Physics, Institute of Physics and
Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100080)*

HAN RU-QI

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871)

XIONG GUANG-CHENG LIAN GUI-JUN LI JIE WU SI-CHENG

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

(Received 20 September 1994)

ABSTRACT

Different interdiffusion characteristics between the Ag/YBCO and Al/YBCO contact interfaces have been revealed by SIMS studies. The different electrical properties of Ag/YBCO and Al/YBCO interfaces after high temperature treatment are well understood by SIMS results.

PACC: 7450; 7475; 7340N