

УДК 621.315.592

ВЫРАЩИВАНИЕ НА КРИСТАЛЛАХ SrTiO_3 ПЛЕНОК $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ С НАКЛОНОМ К ПОВЕРХНОСТИ CuO -ПЛОСКОСТЕЙ, РАЗВЕРНУТЫХ ВОКРУГ ОСИ [110]

© 2013 г. Е. А. Степанцов, Ф. Ломбарди*, Д. Винклер*

*Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия**E-mail: stepantsov@ns.crys.ras.ru*** Технологический университет Чалмерса, Гетеборг, Швеция*

Поступила в редакцию 30.05.2012 г.

Лазерным импульсным осаждением на подложках из кристаллов SrTiO_3 выращены пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с наклоном CuO -плоскости по отношению к поверхности. Вращение кристаллической решетки пленки при таком наклонении осуществлялось за счет поворота относительно поверхности подложки вокруг ее оси [110], ориентированной параллельно поверхности. При этом нулевой наклон CuO -плоскости реализовывался при ориентации поверхности кристалла SrTiO_3 параллельно плоскости (100). Углы поворота варьировались в диапазоне от 0° до 70° . Установлено, что CuO -плоскости пленки при любых величинах углов наклона остаются параллельными одной или нескольким кристаллографическим плоскостям подложки типа (100). В диапазоне углов наклона от 0° до 49° пленка имеет монокристаллическое строение. При превышении 49° пленка трансформируется в трехдоменную текстуру, а шероховатость ее поверхности резко возрастает.

DOI: 10.7868/S0023476113030247

ВВЕДЕНИЕ

Систематическое изучение роста пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с наклоном по отношению к поверхности CuO -плоскостей началось после обнаружения, что наклонение в пределах от 0° до 5° приводит к увеличению плотности критического тока, а поверхность становится более гладкой [1–3]. Последнее влияет на уменьшение поверхностного сопротивления, что крайне важно при создании пассивных микроволновых приборов криогенной электроники [4]. Позднее на основе пленки высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ был создан бикристаллический джозефсоновский переход на искусственной межзеренной границе, образованной за счет симметричного разворота в противоположные стороны кристаллических решеток обеих зерен пленки вокруг их общей кристаллографической оси [100], ориентированной параллельно поверхности и плоскости границы [5–7]. Этот разворот обуславливал наклон CuO -плоскостей к поверхности пленки на угол в 12° и на 24° по отношению друг к другу. На переходах такого типа по сравнению со стандартными бикристаллическими переходами [8–10], у которых CuO -плоскости оставались параллельными поверхности, удалось значительно повысить основные джозефсоновские характеристики (величина критического тока и характеристическое напряжение). Это позволило существенно улучшить

параметры приборов криогенной электроники, например генераторов и детекторов микроволнового радиоизлучения, изготовленных на основе данных переходов. Особенности бикристаллических переходов повысили интерес к поиску путей выращивания и исследования пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с наклоном к поверхности CuO -плоскостей на углы, превышающие 12° . Цель поиска – определить области углов наклона, при которых пленки вырастают эпитаксиально. Также представляется актуальным показать, до какой максимальной степени можно разворачивать эти плоскости по отношению друг к другу при формировании искусственной межзеренной границы для бикристаллических джозефсоновских переходов. В связи с этим важно изучить, как величины этих предельных углов, а также структурные и морфологические особенности пленок зависят от кристаллографической ориентации оси, вокруг которой проводится поворот кристаллической решетки. В этом состоят основные задачи предпринятого исследования. В настоящей работе изучение данных вопросов проводится для случая, при котором кристаллическая решетка пленки поворачивается вокруг оси [110], параллельной поверхности.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Подложки изготавливались из выращенных по методу Вернейля монокристаллов SrTiO_3 , харак-

теризуемых кубической симметрией. Проводились рентгеновское ориентирование кристаллов, резка и стандартная химико-механическая полировка. В результате была получена партия подложек, у которых одна из кристаллографических плоскостей типа (100) наклонена к поверхности на угол из диапазона от 0° до 70° с шагом в 5°. Вращение кристаллической решетки осуществлялось вокруг оси [110], ориентированной параллельно поверхности. Пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ выращивались на подложках методом лазерного импульсного осаждения [11] с использованием ультрафиолетового излучения частотой 10 Гц с длиной волны 248 нм KrF эксимерного лазера для облучения вращающейся мишени стехиометрического состава YBa₂Cu₃O₇. При облучении в окрестности поверхности мишени образовывался плазменный факел. У его вершины размещалась подложка, приклеенная серебряной пастой к резистивному нагревателю. Температура подложки поддерживалась на уровне 780°C. Процесс проходил в атмосфере кислорода при давлении 0.7 мБар. Осаждение материала YBa₂Cu₃O₇ осуществлялось на поверхность подложки из плазменного факела со скоростью 0.05 нм за один импульс. Охлаждение по окончании осаждения шло со скоростью 10°C в минуту при атмосферном давлении кислорода. На всех образцах пленка высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ выращивалась толщиной 200 нм. Морфология поверхности исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (марки Solver фирмы Park Scientific Instrument) в прерывистом контактном режиме.

Структура выращенных пленок изучалась на четырехкружном рентгеновском дифрактометре (Philips X'Pert) с использованием рентгеновского излучения от трубки с медным анодом ($\lambda = 0.154$ нм) и отфильтрованным в монохроматоре $4 \times \text{Ge}(220)$, выполненном по схеме Бартельса. Использовались две методики рентгенодифракционного исследования. Первая представляла собой $\theta-2\theta$ -сканирование, но при различных углах наклона ψ (рис. 1), плоскости падения и отражения рентгеновских лучей по отношению нормали к поверхности пленок.

Согласно второму методу, представлявшему собой трехмерное ϕ -сканирование (рис. 1), рентгеновская трубка и детектор выставлялись в брэгговское положение по отношению к обозначенной штриховкой кристаллографической плоскости (006) пленки или (100) подложки. Нормаль к поверхности пленки (O—O₄) наклонялась на некоторый угол ψ по отношению к плоскости падающего (O—O₁) и отраженного (O—O₂) рентгеновских лучей поворотом вокруг линии пересечения этой плоскости с поверхностью образца. Подложка также поворачивалась на угол ϕ вокруг норма-

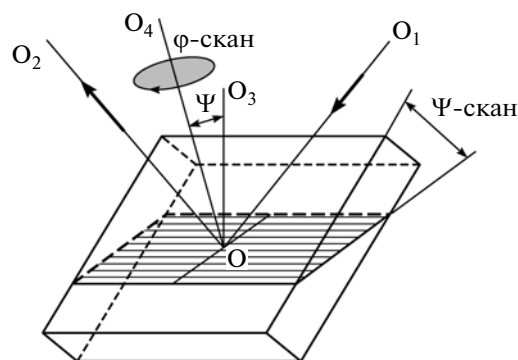


Рис. 1. Схема рентгенодифракционного ϕ -сканирования подложки и пленки при изменении угла наклона ψ плоскости падения и отражения рентгеновских лучей по отношению нормали к поверхности.

ли к ее поверхности (O—O₄). За начало отсчета угла ϕ принималось кристаллографическое направление подложки типа $\langle 110 \rangle$, параллельное ее поверхности.

При трехмерном ϕ -сканировании угол ϕ изменялся в пределах от 0° до 360° с шагом 20 мин, а угол ψ варьировался от 0°, при котором ось O₄ была параллельна плоскости падающего и отраженного рентгеновских лучей, до 70° с шагом в 15 мин. ϕ -Сканирование при более высоких значениях углов ψ не проводилось по причине аппаратных ограничений. Результаты измерений по трехмерному ϕ -сканированию представлялись в виде семейства кривых в трехмерных координатах, в которых по вертикальной оси откладывались данные по интенсивности отражений, а в горизонтальной плоскости в радиальных координатах — углы ϕ и ψ . При этом по радиусу откладывались величины угла ψ , а поворот от направления $\langle 110 \rangle$ подложки соответствовал углу ϕ . Чтобы не загромождать графическую картину, кривые ϕ -сканирования, не содержащие пиков рентгеновского отражения, на графике не отмечались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлен трехмерный график ϕ -сканирования, снятого от подложки SrTiO₃ ориентации (334). Сканирование проводилось по кристаллографическим плоскостям типа {100}. Для этого рентгеновская трубка и детектор по отношению к образцу были выставлены в брэгговское положение, соответствующее данной плоскости, и в процессе измерения не менялись. В подложке кристаллографической ориентации (334) одна из трех кристаллографических плоскостей типа {100}, а именно (100), должна быть наклонена к поверхности на угол 46.7°, а кристаллическая решетка повернута на этот же угол вокруг

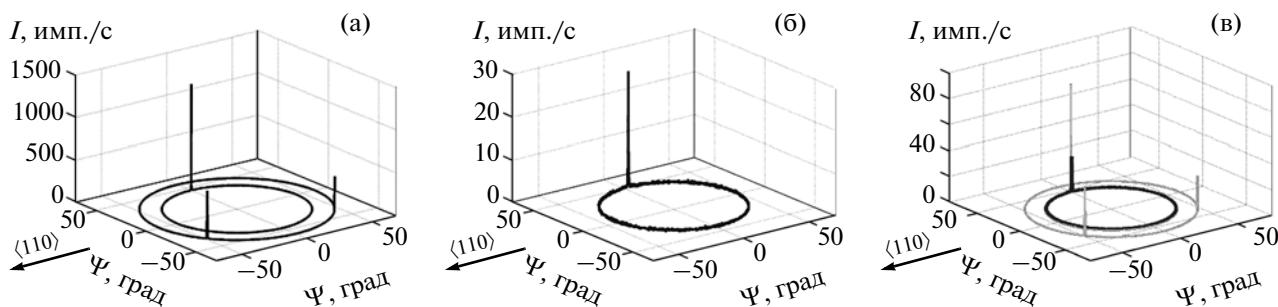


Рис. 2. Трехмерный график ψ -сканирования по кристаллографическим плоскостям типа (100), снятый от подложки SrTiO_3 ориентации (334) (а); кристаллографической плоскости (006), снятый от пленки высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ориентации (114) (б); кристаллографическим плоскостям соответственно типа (100) подложки и (006) пленки, совмещенные в параллельной азимутальной кристаллографической ориентировке (в). Кривая, соответствующая пленке, изображена черным цветом, а кривые, относящиеся к подложке, серым.

оси типа $\langle 110 \rangle$, параллельной поверхности, из положения, при котором подложка имела бы ориентировку по плоскости куба. Две другие плоскости из данного семейства, (010) и (001), перпендикулярны первой и по отношению друг к другу. Поэтому они наклонены к поверхности на 59° и симметрично смещены по азимуту на 124.4° в противоположные стороны от первой плоскости. Из рисунка видно, что семейство кривых содержит только три пика. Их углы ψ равны соответственно 46.7° , 59° и 59° , а по ϕ данные пики развернуты по отношению к нулевому направлению $\langle 110 \rangle$ соответственно на 90.0° , -34.4° и -145.6° . Это согласуется с угловым положением всех трех плоскостей типа (100) кубического кристалла SrTiO_3 на грани (334). Характерно, что интенсивность пи-

ков существенно различается и большее значение соответствует плоскости, наклоненной к поверхности на меньший угол.

При выращивании на подложках SrTiO_3 ориентации (334) пленка высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ получилась монокристаллической и ориентированной параллельно поверхности кристаллографической плоскостью (114). Это подтверждается данными, представленными на рис. 2б по трехмерному ψ -сканированию, при котором рентгеновская трубка и детектор выставлены в брэгговское положение, соответствующее отражению от плоскости (006) пленки. Рефлексу шестого порядка отдано предпочтение потому, что он среди других рефлексов от плоскости (001) отличается наибольшей интенсивностью, что повышает эффективность сканирования. Как видно из рис. 2б, кривая содержит только один пик, свидетельствующий о монокристаллическости пленки. Данному пику соответствует угол ψ , равный 46.7° . Это означает, что базисная плоскость (001) пленки наклонена к поверхности точно также, как и одна из плоскостей типа (100) подложки, а именно наклоненная на меньший угол. При совмещении обеих кривых на одном графике (рис. 2в) видно, что кривая, соответствующая пленке (на рисунке она выделена черным цветом), полностью совпадает с кривой, соответствующей плоскости подложки типа (100), наклоненной к поверхности на меньший по величине угол. Полное совмещение кривых пленки и одной из кривых подложки свидетельствует о том, что на подложках данной кристаллографической ориентации пленки ориентируются базисной плоскостью (001) параллельно плоскости (100) подложки, наклоненной к поверхности на меньший угол, и направлением $[110]$ параллельно направлению $[110]$ подложки.

Степень структурного совершенства пленки демонстрируется кривой рентгеновского θ - 2θ -сканирования, представленной на рис. 3. Данное

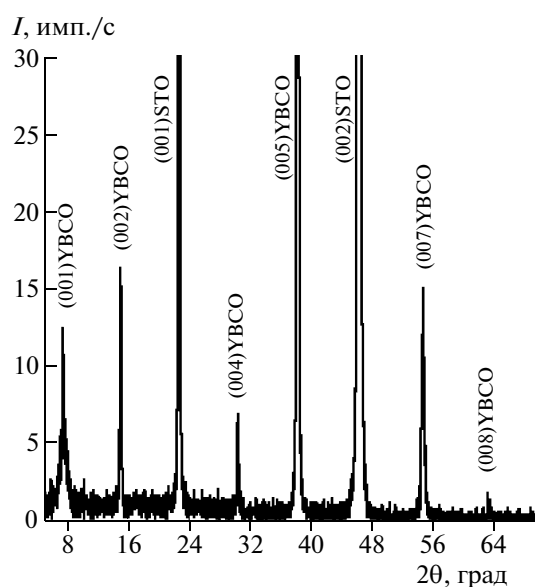


Рис. 3. Кривая рентгеновского θ - 2θ -сканирования, снятая при фиксированном угле наклона ψ плоскости подающего и отраженного рентгеновских лучей и равном 46.7° к поверхности пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ориентации (114).

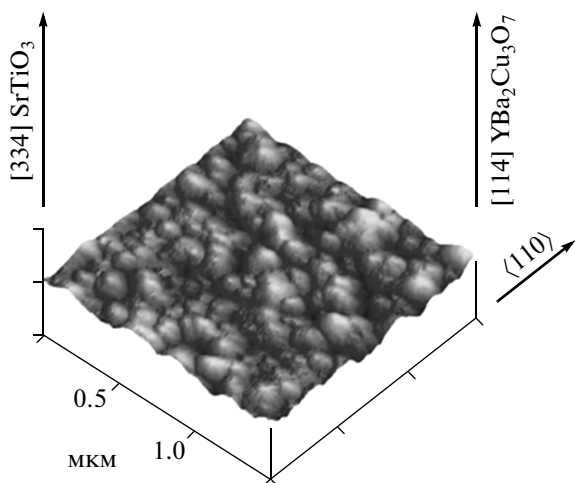


Рис. 4. Морфология поверхности пленки (114) YBa₂Cu₃O₇, выявленная с помощью атомно-силового микроскопа.

сканирование проводилось при фиксированных значениях углов ψ и ϕ , при которых на кривой трехмерного ϕ -сканирования пленки (рис. 2б) имеется рефлекс при ψ , равном 46.7° , и при ϕ , равном 90° . Как следует из приведенного графика θ - 2θ -сканирования, данная кривая содержит три пика трех порядков отражения кристаллографической плоскости (100) подложки SrTiO₃ и восемь пиков соответственно восьми порядков отражения плоскости (001) пленки YBa₂Cu₃O₇. Пики, которые бы соответствовали отражениям от других кристаллографических ориентаций данного материала или частицам посторонних фаз, полностью отсутствуют. Ширина на полувысоте пика (002) подложки равна 0.07° , а для ближайшего к нему по величине θ пика (005) пленки данный па-

раметр равен 0.16° . Тот факт, что величины этих пиков по ширине на полувысоте различаются незначительно (менее чем в 2 раза), свидетельствует о том, что структурное совершенство пленки весьма высокое для данного материала подложки.

Морфология поверхности пленки (114) YBa₂Cu₃O₇, изученная с помощью атомно-силового микроскопа, как показано на рис. 4, представляет собой совокупность нанозерен, заметно не удлинённых в каком бы то ни было направлении в плоскости поверхности. Уровень шероховатости поверхности, определяемый как среднеарифметический разброс значений высоты поверхностных нановыступов Ra, равен 1.6 нм, что соответствует среднему уровню шероховатости пленок YBa₂Cu₃O₇, выращиваемых без наклона CuO-плоскостей.

Представленные данные относятся к выращиванию пленки YBa₂Cu₃O₇ на поверхности кристалла SrTiO₃, в котором наименее наклоненная к поверхности плоскость типа (100) наклонена на 46.7° . Проведение аналогичных исследований, но с другими по величине углами наклона, показало, что в их диапазоне от 0° до 49° результаты совершенно аналогичные.

При дальнейшем увеличении угла наклона наименее наклоненной к поверхности плоскости типа (100) до 54.7° картина принципиально изменялась. Если данный угол был равен 54.7° , это соответствовало ориентации подложки SrTiO₃ параллельно плоскости (111). При трехмерном ϕ -сканировании подложки такой ориентировки по кристаллографической плоскости (100) имеют место три пика равной интенсивности, расположенных на одном круге по ϕ через каждые 120° по отношению друг к другу. Их положение по углу наклона ψ равно 54.7° . Это можно видеть на рис. 5а,

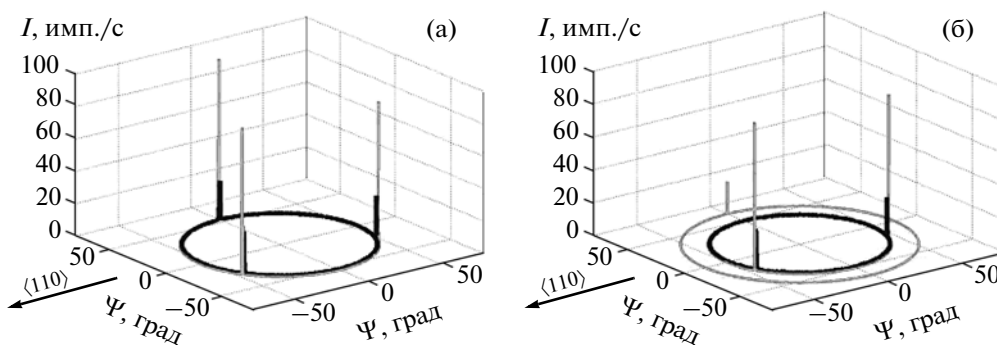


Рис. 5. Трехмерный график ϕ -сканирования по кристаллографическим плоскостям соответственно (006) и типа (100), снятый от пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ ориентации (113) и подложки SrTiO₃ ориентации (111) (а); от пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ ориентации (112) и подложки SrTiO₃ ориентации (332) (б). Кривая, соответствующая пленке, изображена черным цветом, а кривые, относящиеся к подложке, серым.

где кривая, соответствующая подложке, изображена серым цветом. Такое расположение пиков от подложки и равенство их интенсивностей объясняются тем, что наклоны к поверхности всех трех плоскостей типа (100) в подложках данной ориентировки одинаковы по величине в силу симметрии кристалла, а именно равны 54.7° .

На кривой, изображенной на рис. 5а черным цветом, которая соответствует трехмерному φ -сканированию по плоскости (006) пленки $YBa_2Cu_3O_7$, выращенной на подложке ориентации (111), наблюдаются три пика, также равных по интенсивности и совпадающих по положению, т.е. по углам φ и ψ , с пиками подложки. Это означает, что пленка при выращивании ориентируется базисной плоскостью (001) параллельно плоскости типа (100) подложки. Поскольку у подложки $SrTiO_3$ ориентации (111) все три ее плоскости типа (100) находятся по отношению к поверхности в равноценном положении и их наклон одинаков, то пленка разбивается на кристаллические домены трех равноценных типов. При этом каждый из них отличается ориентацией своей плоскости (001) параллельно одной из трех равнонаклоненных к поверхности плоскостей типа (100) подложки. Поверхность всех этих доменов соответствует кристаллографической плоскости (113). Равенство интенсивностей всех трех пиков пленки свидетельствует о том, что суммарные площади доменов каждого типа одинаковы.

В диапазоне углов наклона к поверхности от 49° до 60° плоскостей типа (100) подложки из $SrTiO_3$ и соответственно CuO -плоскостей пленки $YBa_2Cu_3O_7$ наблюдается картина промежуточного характера. Пленка также имеет трехдоменную структуру, но высота ее пиков на графиках трехмерного φ -сканирования различается и тем больше, чем выше разница в углах наклона. Видимо, при изменении угла наклона от 54.7° возрастает суммарная площадь доменов только того типа, угол наклона к поверхности CuO -плоскостей которого уменьшается. При уменьшении угла наклона от 54.7° до 49° , а также при его увеличении от 54.7° до 60° домены этого типа полностью вытесняют другие домены. Преобладание доменов с меньшим наклоном CuO -плоскостей к поверхности объясняется тем, что при росте пленки $YBa_2Cu_3O_7$ на стадии образования и разрастания зародышей в силу высокой анизотропии поверхностного натяжения данного материала энергетическое преимущество имеют те зародыши, у которых базисная плоскость (001) наклонена к поверхности на меньший угол.

При повышении наклона за 60° домены одного типа исчезают полностью, и пленка становится двухдоменной, состоящей из доменов двух равноценных по суммарной площади типов. В качестве

примера на рис. 5б представлен результат рентгеновского φ -сканирования пленки $YBa_2Cu_3O_7$, выращенной на подложке $SrTiO_3$ ориентации (332). Поверхность такой подложки образуется в результате разворота кристаллической решетки вокруг параллельной поверхности оси [110] на 64.8° из положения, при котором поверхность изначально совпадала с плоскостью (100). На рис. 5б серым цветом показана кривая φ -сканирования, соответствующая подложке, а черным — пленке. На кривой подложки наблюдаются три пика. Один из них, наименьший по высоте, соответствует отражению от плоскости (100), наклоненной к поверхности на 64.8° . Для остальных двух пиков значения ψ равны по 50.2° . Пики пленки, которых всего два, совпадают только с этими пиками подложки, поскольку, как и в предыдущих случаях, пленка растет базисной гранью, т.е. CuO -плоскостью, параллельно плоскостям типа (100) подложки, наклоненным к поверхности на меньший угол. Высота пиков одинакова, так как для них значения ψ равны. Из этого следует, что пленка двухдоменная, суммарная площадь доменов одинаковая и ориентация их поверхности параллельна кристаллографической плоскости (112). Последнее вытекает из того, что именно эта грань образует с базисной плоскостью (001) пленки $YBa_2Cu_3O_7$ угол 50.2° при φ , равных 23.1° и 156.9° . Поскольку домены обоих типов находятся в кристаллографически эквивалентном положении, то в процессе роста они друг с другом не конкурируют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на поверхности кристаллов $SrTiO_3$ можно эпитаксиально выращивать пленки высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ с наклоном к поверхности CuO -плоскостей до 49° , если поворот кристаллической решетки пленки осуществляется вокруг оси [110], параллельной ее поверхности. Это достигается изменением кристаллографической ориентировки поверхности кристалла $SrTiO_3$ таким же наклоном к ней плоскости (100). Пленки при этом остаются почти такими же гладкими, как и пленки без наклона базисной плоскости. При превышении величины угла наклона в 49° пленки становятся текстурированными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (грант № 8035), а также шведских агентств VR и SI.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mukaida M., Miyazawa S., Sasaura M.* // Jpn. J. Appl. Phys. B. 1991. V. 30. № 8. P. L1474.
2. *Divin Y.Y., Poppe U., Seo J.W. et al.* // Physica C. 1994. V. 235–240. P. 675.
3. *Wang T., Duan X., Hu W. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2002. V. 15. № 8. P.1199.
4. *Vendik O.G., Vendik I.B., Kholodniak D.V.* // Mater. Phys. Mechanics. 2000. V. 2. №1. P. 15.
5. *Divin Y.Y., Poppe U., Jia C.L. et al.* // Physica C. 2002. V. 372–376. P. 115.
6. *Poppe U., Divin Y.Y., Faley M.I. et al.* // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2001. V. 11. № 1. P. 3768.
7. *Liatti M.V., Poppe U., Divin Y.Y.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 152504.
8. *Dimos D., Chaudhari P., Manhart J., LeGoues K.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 219.
9. *Dimos D., Chaudhari P., Manhart J.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 4038.
10. *Gross R., Chaudhari P., Kawasaki M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 727.
11. *Brorsson G., Olsson E., Ivanov Z.G. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 12. P. 7958.