

УДК 621.315.592

## ВЫРАЩИВАНИЕ НА КРИСТАЛЛАХ $\text{SrTiO}_3$ ПЛЕНОК $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ С НАКЛОНОМ К ПОВЕРХНОСТИ $\text{CuO}$ -ПЛОСКОСТЕЙ, РАЗВЕРНУТЫХ ВОКРУГ ОСИ [100]

© 2011 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 09.11.2009 г.

На подложках из кристаллов  $\text{SrTiO}_3$  лазерным импульсным осаждением выращены пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с наклоном  $\text{CuO}$ -плоскости по отношению к поверхности. Угол наклона варьировался в диапазоне от  $0^\circ$ , при котором  $\text{CuO}$ -плоскости параллельны поверхности, до  $70^\circ$ . Вращение кристаллической решетки пленки при таком наклонении осуществлялось за счет поворота кристаллической решетки подложки вокруг ее оси [100], ориентированной параллельно поверхности. При этом нулевой наклон  $\text{CuO}$ -плоскости реализовывался при ориентации поверхности кристалла  $\text{SrTiO}_3$  параллельно плоскости (100). Установлено, что  $\text{CuO}$ -плоскости пленки при любых величинах углов наклона остаются параллельными одной или нескольким кристаллографическим плоскостям типа (100) подложки. В диапазоне углов от  $0^\circ$  до  $41^\circ$  пленка имеет монокристаллическое строение. При превышении  $41^\circ$  пленка трансформируется в двухдоменную текстуру, а шероховатость ее поверхности резко возрастает.

### ВВЕДЕНИЕ

Систематическое изучение роста пленок высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с наклоном по отношению к поверхности  $\text{CuO}$ -плоскостей началось после обнаружения, что такое наклонение в пределах от  $0^\circ$  до  $5^\circ$  приводит к увеличению плотности критического тока и повышению гладкости поверхности [1–3]. Последнее обуславливает уменьшение поверхностного сопротивления, что крайне важно при создании пассивных микроволновых приборов криогенной электроники [4]. Впоследствии 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  $\text{CuO}$ -плоскостей по отношению к поверхности пленки на угол в  $12^\circ$  и на  $24^\circ$  по отношению друг к другу. На переходах такого типа по сравнению со стандартными бикристаллическими переходами [8–10], у которых  $\text{CuO}$ -плоскости оставались параллельными поверхности, удалось очень значительно повысить основные джозефсоновские характеристики такие, как величина критического тока и характеристическое напряжение. Это позволило существенно улуч-

шить параметры изготовленных на основе данных переходов приборов криогенной электроники, например генераторов и детекторов микроволнового радиоизлучения. Такие 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  $\text{CuO}$ -плоскостей на углы, превышающие  $12^\circ$ , с целью определить пределы области углов наклона, при которых пленки вырастают эпитаксиально, а также показать, до какой максимальной степени можно разворачивать  $\text{CuO}$ -плоскости по отношению друг к другу при формировании искусственной межзеренной границы для бикристаллических джозефсоновских переходов. В этом состоит основная задача предпринятого исследования.

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Подложки для проведения исследований изготавливались из выращенных по методу Вернейля монокристаллов  $\text{SrTiO}_3$ , характеризующихся кубической симметрией. При этом проводились рентгеновское ориентирование кристаллов, резка и стандартная химико-механическая полировка. В результате была изготовлена партия подложек, у которых одна из кристаллографических плоскостей типа (100) была наклонена к поверхности на угол из диапазона от  $0^\circ$  до  $70^\circ$  с шагом в  $5^\circ$ . При

этом вращение кристаллической решетки осуществлялось вокруг оси  $[100]$ , ориентированной параллельно поверхности. Пленки высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  выращивались на данных подложках методом лазерного импульсного осаждения [11]. С этой целью использовалось ультрафиолетовое излучение частотой 10 Гц с длиной волны 248 нм KrF эксимерного лазера для облучения вращающейся мишени стехиометрического состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . В результате такого облучения в окрестности поверхности мишени образовывался плазменный факел. У его вершины размещалась подложка, приклеенная серебряной пастой к резистивному нагревателю. Температура подложки поддерживалась на уровне  $780^\circ\text{C}$ . Процесс проводился в атмосфере кислорода при давлении 0.7 мБар. Осаждение материала  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  осуществлялось на поверхность подложки из плазменного факела со скоростью 0.05 нм за один импульс. Охлаждение по окончании осаждения проводилось со скоростью  $10^\circ\text{C}$  в минуту при атмосферном давлении кислорода. На всех образцах пленка высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  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 Бартеляса. Использовались две методики рентгенодифракционного исследования. Первая методика представляла собой  $\theta$ - $2\theta$ -сканирование, но при различных углах наклона  $\psi$  плоскости падения и отражения рентгеновских лучей по отношению к нормали к поверхности пленок.

Согласно второму методу, представлявшему собой трехмерное  $\phi$ -сканирование (рис. 1), рентгеновская трубка и детектор выставлялись в брэгговское положение по отношению к обозначенной штриховкой плоскости (006) пленки или плоскости (100) подложки. Нормаль к поверхности пленки ( $O-O_4$ ) наклонялась на некоторый угол  $\psi$  по отношению к плоскости падающего ( $O-O_1$ ) и отраженного ( $O-O_2$ ) рентгеновских лучей поворотом вокруг линии пересечения этой плоскости с поверхностью образца. При этом подложка также поворачивалась на угол  $\phi$  вокруг нормали к ее поверхности ( $O-O_4$ ). За начало отсчета угла  $\phi$  принималось кристаллографическое направление подложки типа  $\langle 100 \rangle$ , которое было параллельно ее поверхности.

При трехмерном  $\phi$ -сканировании угол  $\phi$  изменялся в пределах от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  с шагом 20 мин, а

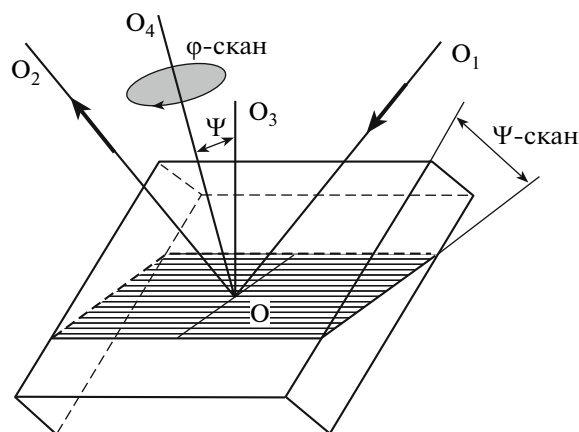


Рис. 1. Схема рентгенодифракционного  $\phi$ -сканирования подложки и пленки при изменении угла наклона  $\psi$  плоскости падения и отражения рентгеновских лучей по отношению к нормали к поверхности.

угол  $\psi$  варьировался от  $0^\circ$ , при котором ось  $O_4$  была параллельной плоскости падающего и отраженного рентгеновских лучей, до  $70^\circ$  с шагом в 15 мин;  $\phi$ -сканирование при более высоких значениях углов  $\psi$  не проводилось по причине аппаратных ограничений. Результаты измерений по трехмерному  $\phi$ -сканированию представлялись в виде семейства кривых в трехмерных координатах, в которых по вертикальной оси откладывались данные интенсивности отражения, а в горизонтальной плоскости в радиальных координатах откладывались углы  $\phi$  и  $\psi$ . При этом по радиусу откладывались величины угла  $\psi$ , а поворот от направления  $\langle 100 \rangle$  подложки соответствовал углу  $\phi$ . Чтобы не загромождать графическую картину, кривые  $\phi$ -сканирования, которые не содержали пиков рентгеновского отражения, на графике не отмечались.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен трехмерный график  $\phi$ -сканирования, снятого от подложки  $\text{SrTiO}_3$  ориентации (034). 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 (034) одна из трех кристаллографических плоскостей типа  $\{100\}$ , а именно (100), должна быть наклонена к поверхности на угол  $36.7^\circ$ . При этом кристаллическая решетка повернута на этот же угол вокруг оси типа  $\langle 100 \rangle$ , параллельной поверхности, из положения, при котором подложка имела бы ориентировку по плоскости куба. Вторая плоскость из данного семейства, т.е. (010),

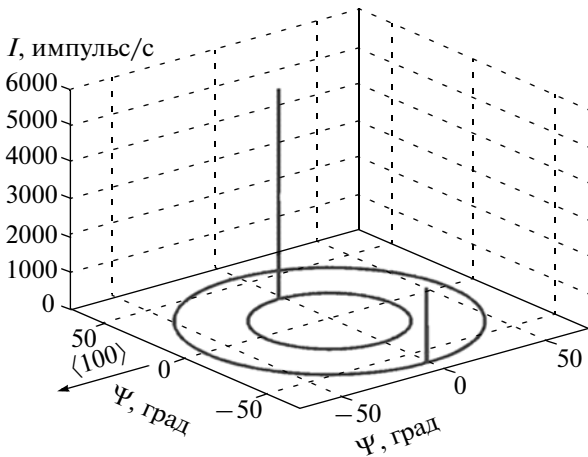


Рис. 2. Трехмерный график  $\psi$ -сканирования по кристаллографическим плоскостям типа (100), снятого от подложки SrTiO<sub>3</sub> ориентации (034).

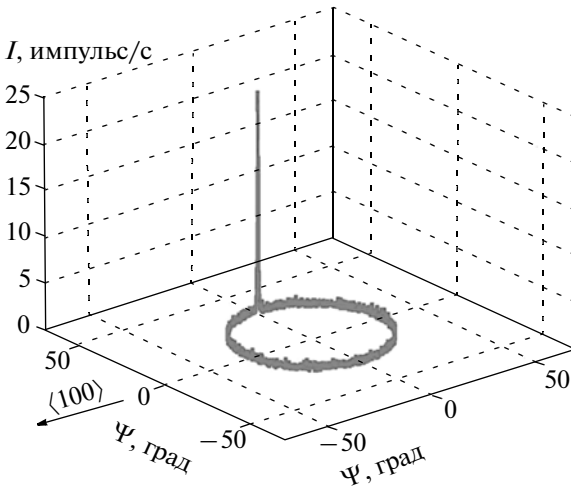


Рис. 3. Трехмерный график  $\psi$ -сканирования по кристаллографической плоскости (006), снятого от пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ориентации (014).

перпендикулярна первой. Поэтому она наклонена к поверхности в противоположную сторону на 53.3°. Третья из этих плоскостей, т.е. (001), перпендикулярна поверхности подложки. Из рисунка видно, что семейство кривых содержит только два пика при углах  $\psi$ , равных соответственно 36.7° и 53.3°, а по  $\phi$  развернутых по отношению друг к другу на 180°. Отражение от третьей плоскости (001) не представлено, поскольку она наклонена к поверхности на 90°, а сканирование по  $\psi$  (причина – аппаратные ограничения) проводилось только до 70°. Характерно, что интенсивность пиков существенно различается и большее значение соответствует плоскости, наклоненной к поверхности на меньший угол.

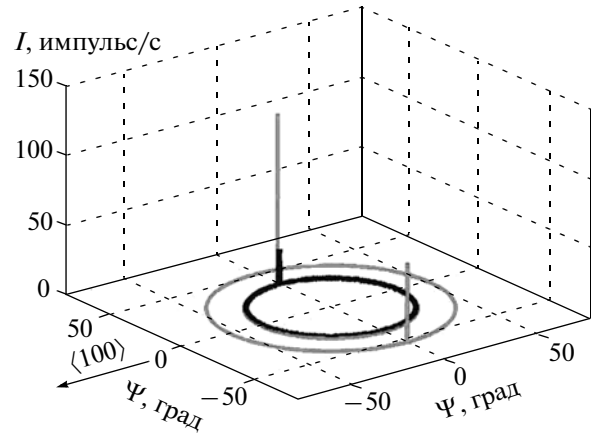


Рис. 4. Трехмерный график  $\psi$ -сканирования по кристаллографической плоскости соответственно (100) и (006), снятого от подложки SrTiO<sub>3</sub> ориентации (034) и пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ориентации (014). Кривая, соответствующая пленке, изображена черным цветом, а кривые, относящиеся к подложке, серым.

При выращивании на подложках SrTiO<sub>3</sub> ориентации (034) пленка высокотемпературного сверхпроводника YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> получилась монокристаллической и ориентированной параллельно поверхности гранью (014). Это подтверждается и данными, представленными на рис. 3 по трехмерному  $\psi$ -сканированию, при котором рентгеновская трубка и детектор были выставлены в брэгговское положение, соответствующее отражению от плоскости (006) пленки. Рефлексу шестого порядка было отдано предпочтение для данных измерений потому, что он среди других рефлексов от плоскости (001) отличается наибольшей интенсивностью, что повышает эффективность такого сканирования. Как видно из рис. 3, кривая содержит только один пик, что свидетельствует о монодоменности пленки. Данному пику соответствует угол  $\psi$ , равный 36.7°. Это означает, что базисная плоскость (001) пленки наклонена к поверхности точно так же, как и одна из плоскостей типа (100) подложки, а именно та из них, которая наклонена на меньший угол. При совмещении обеих зависимостей на одном графике, как это представлено на рис. 4, 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. Обе кривые, соответствующие подложке, изображены серым цветом. Полное совмещение кривых пленки и одной из кривых подложки свидетельствует о том, что на подложках данной кристаллографической ориентации пленки ориентируются плоскостью (001) параллельно плоскости (100) подложки, наклоненной к поверхности на меньший угол, и на-

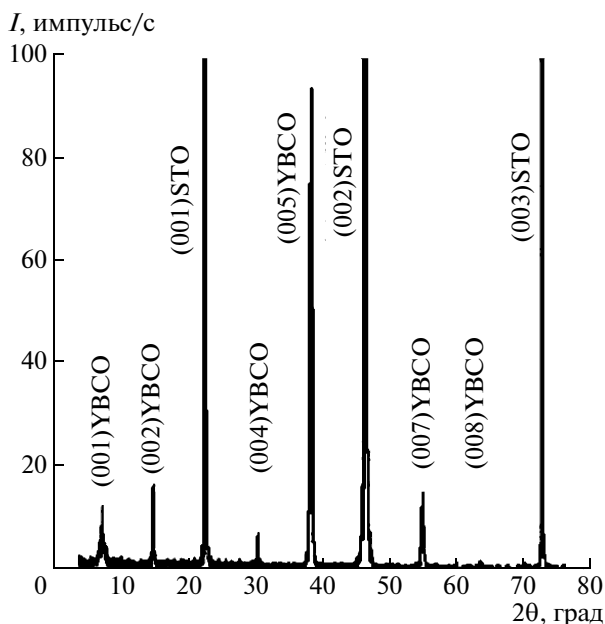


Рис. 5. Кривая рентгеновского  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования, снятая при фиксированном угле наклона  $\psi$  плоскости подающего и отраженного рентгеновских лучей и равного  $36.7^\circ$  градусам к поверхности пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ориентации (014).

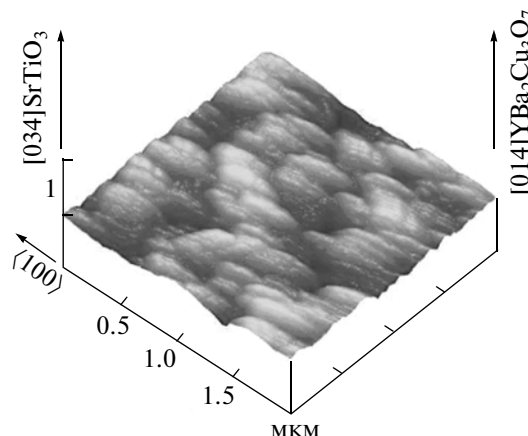


Рис. 6. Морфология поверхности пленки (014) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, выявленная с помощью атомно-силового микроскопа.

правлением [100] параллельно направлению [100] подложки.

Степень структурного совершенства пленки демонстрируется кривой рентгеновского  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования, представленной на рис. 5. Данное сканирование проводилось при таких фиксированных значениях углов  $\psi$  и  $\phi$ , при которых на кривой трехмерного  $\phi$ -сканирования пленки (рис. 3) имеется рефлекс, а именно при  $\psi$ , равном  $36.7^\circ$ , и при  $\phi$ , равном  $90^\circ$ . Как следует из приведенного графика  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования, данная кривая содержит три пика трех порядков отражения кристаллографической плоскости (100) подложки SrTiO<sub>3</sub> и восемь пиков соответственно восьми порядков отражения плоскости (001) пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Пики, которые бы соответствовали отражениям от других кристаллографических ориентаций данного материала или частицам посторонних фаз, полностью отсутствуют. Ширина на полувысоте пика (002) подложки равна  $0.08^\circ$ , а для ближайшего к нему по величине  $\theta$  пика (005) пленки данный параметр равен  $0.15^\circ$ . 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 (014) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, изученная с помощью атомно-силового микроскопа, как показано на рис. 6, представляет собой совокупность нанозерен, удли-

ненных в направлении  $\langle 100 \rangle$ , вокруг которого проведен разворот кристаллической решетки. Уровень шероховатости поверхности, определяемый как среднеарифметический разброс значений высоты поверхностных нановыступов,  $R_a$ , равен 1.4 нм, что соответствует среднему уровню шероховатости пленок YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, выращиваемых без наклона CuO-плоскостей.

Представленные данные относятся к выращиванию пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> на поверхности кристалла SrTiO<sub>3</sub>, в котором плоскость (100) наклонена к поверхности на  $36.7^\circ$ . Проведение аналогичных исследований, но с другими по величине углами наклона, показало, что в диапазоне  $0^\circ$ – $41^\circ$  результаты совершенно такие же.

При дальнейшем увеличении углов наклона до  $45^\circ$  картина принципиально менялась. Если данный угол равен  $45^\circ$ , это соответствует ориентации подложки SrTiO<sub>3</sub> параллельно плоскости (110). При трехмерном  $\phi$ -сканировании подложки такой ориентировки по кристаллографической плоскости (100) имеют место два расположенных напротив друг друга пика равной интенсивности. Их положение по углу наклона  $\psi$  равно  $45^\circ$ . Это можно видеть на рис. 7, на котором кривая, соответствующая подложке, изображена серым цветом. Такое расположение пиков от подложки и равенство их интенсивностей объясняется тем, что наклоны к поверхности обеих плоскостей типа (100) в подложках данной ориентировки одинаковы по величине в силу симметрии кристалла, а именно равны  $45^\circ$ , и осуществляются в противоположные стороны.

На кривой, изображенной на рис. 7 черным цветом, которая соответствует трехмерному  $\phi$ -сканированию по плоскости (006) пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, выращенной на подложке ориентации (110), наблюдаются два пика, также равных

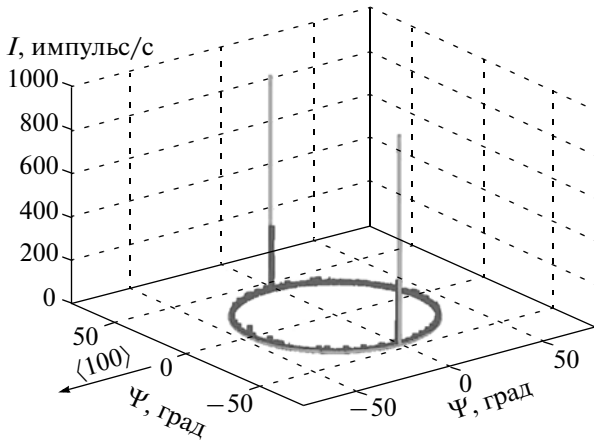


Рис. 7. Трехмерный график  $\phi$ -сканирования по кристаллографической плоскости соответственно (100) и (006), снятого от подложки  $\text{SrTiO}_3$  ориентации (110) и пленки высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ориентации (013). Кривая, соответствующая пленке, изображена черным цветом, а кривые, относящиеся к подложке, серым.

по интенсивности и совпадающих по положению, т.е. по углам  $\phi$  и  $\psi$ , с пиками подложки. Это соответствует тому, что, как ранее установлено, пленка при выращивании ориентируется базисной плоскостью (001) параллельно плоскости типа (100) подложки. Поскольку в случае подложки  $\text{SrTiO}_3$  ориентации (110) обе ее плоскости типа (100) находятся по отношению к поверхности в равноценном положении и их наклон одинаков, то по этой причине пленка разбивается на кристаллические домены двух равноценных типов. При этом каждый из них отличается ориентацией своей плоскости (001) параллельно одной из двух равнонаклоненных к поверхности плоскостей типа (100) подложки. Равенство интенсивностей обоих пиков пленки свидетельствует о том, что суммарные площади доменов каждого типа одинаковы.

В диапазоне углов наклона к поверхности плоскостей типа (100) подложки из  $\text{SrTiO}_3$  и соответственно  $\text{CuO}$ -плоскостей пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  от  $41^\circ$  до  $45^\circ$  наблюдается картина промежуточного характера. Пленка также имеет двухдоменную структуру, но высота ее пиков на графиках трехмерного  $\phi$ -сканирования различается тем больше, чем выше разница в углах наклона. Видимо, при изменении угла наклона от  $45^\circ$  возрастает суммарная площадь доменов только того типа, угол наклона к поверхности  $\text{CuO}$ -плоскостей которого уменьшается. При достижении наклона в  $41^\circ$  домены этого типа полностью вытесняют до-

мены второго типа. Доминирование доменов с меньшим наклоном к поверхности  $\text{CuO}$ -плоскостей объясняется тем, что на стадии образования и разрастания зародышей роста пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в силу высокой анизотропии поверхностного натяжения данного материала энергетическое преимущество имеют те зародыши, у которых базисная плоскость (001) наклонена к поверхности на меньший угол.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что на поверхности кристаллов  $\text{SrTiO}_3$  можно эпитаксиально выращивать пленки высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с наклоном к поверхности  $\text{CuO}$ -плоскостей до  $41^\circ$ . При этом поворот кристаллической решетки пленки осуществляется вокруг оси [100], параллельной ее поверхности. Это достигается изменением кристаллографической ориентировки поверхности кристалла  $\text{SrTiO}_3$  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  $41^\circ$  пленки становятся текстурированными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № 02.513.11.3157.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukaida M., Miyazawa S., Sasaura M. // Jpn. J. Appl. Phys. B. 1991. Part 2 (Letters) V. 30. № 8. P. L1474.
2. Divin Y.Y., Poppe U., Seo J.W. et al. // Physica C. 1994. V. 235-240. Part 1. 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. Part. 1. 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-(1-3).
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.