

## YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/CeO<sub>2</sub> гетероструктуры на R-плоскости сапфира

© Ю.А. Бойков, Т. Клаесон\*, Д. Эртс\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Physics Department, Chalmers University of Technology,  
S-41296 Goteborg, Sweden

\*\* Institute of Chemical Physics, Latvia University,  
Riga, Latvia

(Поступила в Редакцию 13 июня 1997 г.)

Метод лазерного испарения был использован для формирования (001)YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> эпитаксиальных пленок на поверхности (1102)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (001) либо (111)CeO<sub>2</sub> тонкий буферный слой был введен между подложкой и пленкой сверхпроводника чтобы понизить химическое взаимодействие между ними. Ориентация CeO<sub>2</sub> буфера резко зависела от интенсивности взаимодействия ионов церия с кислородом на начальной стадии его формирования. (001)YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> пленки были выращены эпитаксиально как на поверхности (001)CeO<sub>2</sub>/(1102)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> так и на (111)CeO<sub>2</sub>/(1102)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $T_c$  для выращенных эпитаксиальных пленок (001)YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> находилась в пределах 88–90 К, а  $J_c$  превышала 10<sup>6</sup> А/см<sup>2</sup> (77 К).

Низкие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) обуславливают перспективность использования сапфира в качестве подложек для тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников при применении последних в элементах СВЧ техники (фильтры, резонаторы и т.д.). Процесс получения совершенных эпитаксиальных пленок (001)YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) на сапфире осложнен, однако значительной разницей в параметрах кристаллических решеток и химическим взаимодействием формируемого слоя с подложкой при температурах 700–800°С [1].

Тонкие слои CeO<sub>2</sub> (CeO) были успешно использованы в качестве буфера при выращивании эпитаксиальных пленок YBCO на (1102)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (АО) [2–4]. Слой CeO на R-плоскости сапфира формируется преимущественно ориентированным как относительно нормали к плоскости подложки так и азимутально: (001)[110]CeO || (1102)[2201]АО [3], несмотря на значительное рассогласование в параметрах кристаллических решеток ( $\Delta a = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2) \approx 10\%$ , где  $a_1, a_2$  — параметры элементарной ячейки для материала подложки и пленки). (111)CeO ориентированные зерна, как правило, присутствуют в объеме слоя двуокиси церия. Уменьшить объемную долю (111)CeO ориентированных зерен в буфере удается в процессе его термообработки в атмосфере кислорода при  $T \approx 950^\circ\text{C}$  [4].

Имеющиеся в настоящее время литературные данные о химической инертности YBCO по отношению к CeO в пленочных гетероструктурах противоречивы. В [2] было высказано предложение использовать тонкую прослойку CeO для формирования туннельного барьера между YBCO электродами, поскольку отсутствие растворимости Ce в YBCO позволяет обеспечить формирование гладкой на атомном уровне межфазной границы. В [5] при  $T = 790^\circ\text{C}$  наблюдалось активное химическое взаимодействие между YBCO и эпитаксиальным CeO буфером. Одним из основных продуктов взаимодействия является BaCeO<sub>3</sub>.

В данной работе проанализированы особенности эпитаксиального роста CeO буфера на сапфире и исследовано влияние его структуры на параметры YBCO пленки.

### 1. Эксперимент

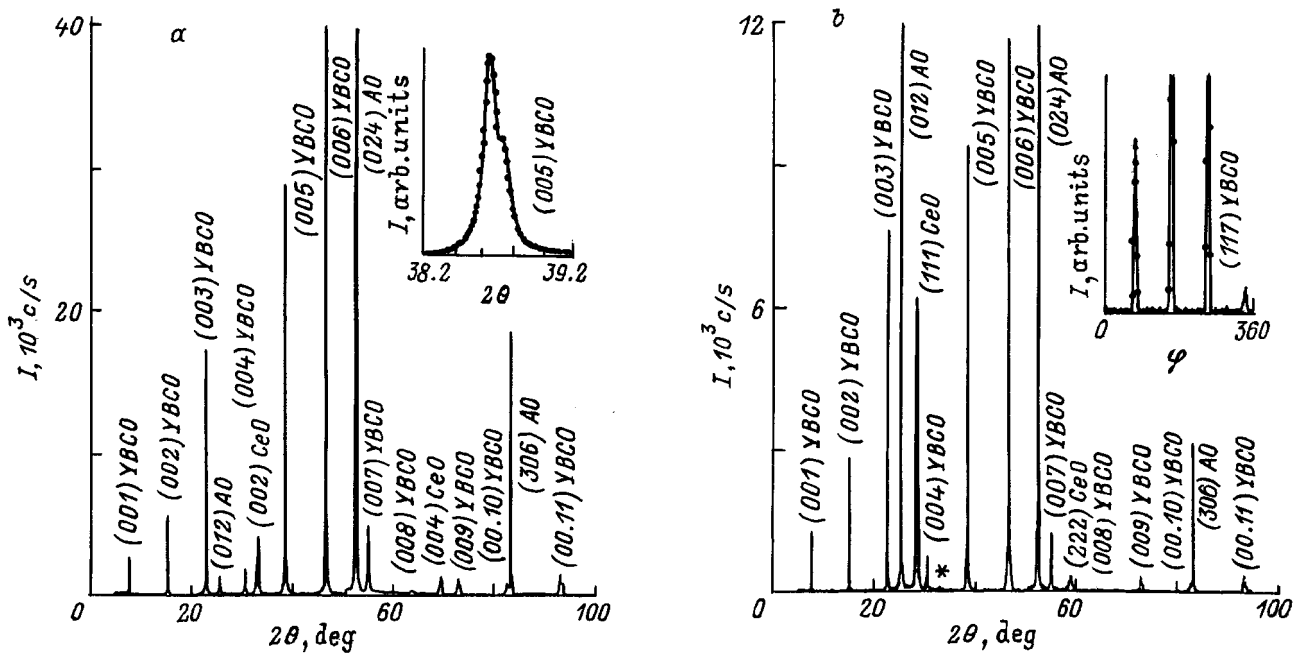
Метод лазерного испарения (KrF,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 30 \text{ ns}$ ) был использован для формирования тонкой буферной прослойки CeO (50 nm) на (1102)АО и последующего выращивания на поверхности буфера эпитаксиальной пленки YBCO (200 nm).

Шайбы YBCO и CeO, приготовленные по стандартной керамической технологии, использовались в качестве исходных мишеней. Давление кислорода  $P_0$  в ростовой камере при формировании CeO слоя варьировалось в пределах  $1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ . Температура подложки  $T_s$  при выращивании YBCO пленки варьировалась в интервале 740–785°С, а  $P_0$  было фиксировано на уровне 0.4 mbar.  $T_s$  при формировании CeO слоя равнялась 750°С. Плотность лазерного излучения  $Q$  при испарении YBCO мишени равнялась 2 J/cm<sup>2</sup>. При испарении CeO мишени  $Q$  варьировалась в интервале 0.8–2.5 J/cm<sup>2</sup>.

Изучение фазового состава и структуры сформированных слоев проводилось с использованием рентгеновских дифрактометров Philips PW 1710 ( $\theta/2\theta$ ) и Siemens D 5000 ( $\phi$ -сканирование).

Морфология поверхности YBCO пленок исследовалась с использованием микроскопа атомных сил (AFM).

Для определения температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  в YBCO пленках использовались данные по температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и эффективной магнитной восприимчивости  $\chi$  ( $f = 30 \text{ kHz}$ ). Плотность критического тока определялась из вольтамперных характеристик для YBCO микромостиков шириной 4–8  $\mu\text{m}$  и длиной 50  $\mu\text{m}$ . Микромостики были сформированы с использованием фотолитографии и ионного (Ar, 500 V) травления.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы ( $\theta/2\theta$ ,  $\text{CuK}\alpha$ ) для гетероструктур (001)YBCO/(001)CeO (a) и (001)YBCO/(111)CeO (b), сформированных на (1102)АО.  $\text{CuK}\alpha$ -дублет разрешается для (005)YBCO-дифракционного пика для (001)YBCO/(001)CeO (вставка к рис. 1, a). На вставке к рис. 1, b — рентгеновский  $\varphi$ -скан для (117)YBCO. Звездочкой показан (002)CeO-дифракционный пик.

## 2. Экспериментальные результаты

Структура CeO слоя существенно зависела от  $Q$  и  $P_0$  в процессе его формирования. При  $Q < 1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  и  $P_0 > 0.1 \text{ mbar}$  формировался четко ориентированный азимутально (001)CeO слой (рис. 1, a, 2, a). Полученные рентгеновские данные указывают на отсутствие (111)CeO ориентированных зерен в буферном слое.

При  $Q > 1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  и  $P_0 < 10^{-2} \text{ mbar}$  доминирующей ориентацией являлась (111)CeO/(1102)АО (рис. 1, b). Наличие слабого рефлекса при  $2\theta \approx 33^\circ$  (на вставке 1, рис. 1, b) указывает на присутствие в (111)CeO буфере (001)CeO ориентированных кристаллических зерен. При промежуточных значениях  $Q$  и  $P_0$  слой CeO имел поликристаллическую структуру при двух четко выраженных преимущественных ориентациях зерен — (001)CeO  $\parallel$  (1102)АО и (111)CeO  $\parallel$  (1102)АО.

При  $T_s = 750^\circ\text{C}$  (001)YBCO пленка выращивалась эпитаксиально как на (001)CeO/(1102)АО, так и на (111)CeO/(1102)АО (рис. 1, 2).  $\text{CuK}\alpha$  дублет практически разрешался для (005)YBCO дифракционного пика в случае (001)YBCO/(001)CeO. Ширина (005)YBCO пика для  $\text{CuK}\alpha_1$  на половине высоты равнялась  $0.09^\circ$ . Параметр  $c = 11.67 \text{ \AA}$  для элементарной ячейки YBCO был рассчитан с использованием значения  $2\theta$  (00.11)YBCO пика. (005)YBCO рентгеновский пик в случае (001)YBCO/(111)CeO имел на 20–40% большую ширину, а параметр решетки равнялся  $c = 11.65 \text{ \AA}$ .

Существенных различий в морфологии поверхности для пленок YBCO, выращенных на (001) и (111) CeO бу-

фере при  $T_s = 750^\circ\text{C}$ , обнаружено не было. Пленки имели гладкую поверхность, плотность  $a$ -ориентированных частиц (ось  $c$  параллельна плоскости подложки) не превышала  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . "Спиралей роста", в ядре которых располагается винтовая дислокация, обнаружено не было. Поверхность (001)YBCO пленок, выращенных при  $T_s > 780^\circ\text{C}$ , была неровной с большим количеством углублений (pin-holes) (рис. 3).

Значения  $T_c$  для YBCO пленок, выращенных как на (001), так и на (111)CeO буфере, находились в пределах 88–90 К (рис. 4). Значения  $T_c$ , определенные из зависимости  $\rho(T)$ , находились в хорошем соответствии с данными по температурной зависимости  $\chi$  (вставка на рис. 4).  $J_c$  для YBCO пленок на (001) и (111)CeO буфере превышало  $10^6 \text{ A/cm}^2$  при 77 К.

## 3. Обсуждение полученных результатов

Механизмы, определяющие формирование преимущественно (001) ориентированного слоя CeO на поверхности подложки с большой разницей в параметрах кристаллических решеток, как, например, в случае (1102)АО, до настоящего времени четко не установлены. На процесс зародышеобразования CeO, по-видимому, существенное влияние оказывает характер кислородного окружения вокруг ионов Ce. В зависимости от давления кислорода в ростовой камере и концентрации атомов (ионов) церия в адсорбированной фазе на поверхности сапфировой под-

ложки могут формироваться различные Се–О комплексы. В соединениях с кислородом Се может проявлять валентность +4 (CeO<sub>2</sub>) либо +3 (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [6]. CeO<sub>2</sub> имеет кубическую флуоритную элементарную ячейку ( $a = 5.411 \text{ \AA}$ ), каждый ион церия располагается в центре кислородного октаэдра. Элементарная ячейка Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гексагональная ( $a = 3.888 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.096 \text{ \AA}$ ) [6], семь ближайших ионов кислорода в элементарной ячейке занимают положения, характеризующиеся двумя существенно различными расстояниями до ионов церия.

При недостатке кислорода ( $P_0 < 10^{-2} \text{ mbar}$ ,  $Q > 1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) на начальной стадии формирования пленки CeO зародыши Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становятся стабильными в первую очередь. Плоскость (0001)Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает минимум свободной энергии поверхности, что обуславливает ориентацию зародышей таким образом, что ось  $c$  в Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перпендикулярна плоскости подложки. Минимальное рассогласование в параметрах кристаллических решеток при сопряжении CeO<sub>2</sub> с (0001)Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивается в том случае, когда (111)CeO<sub>2</sub>  $\parallel$  (0001)Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что определяет ориентацию слоя CeO при его последующем росте (рис. 1, б).

При высокой концентрации адсорбированных атомов кислорода на поверхности подложки ( $P_0 > 0.1 \text{ mbar}$  и  $Q < 1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) стабильными с самого начала формиро-

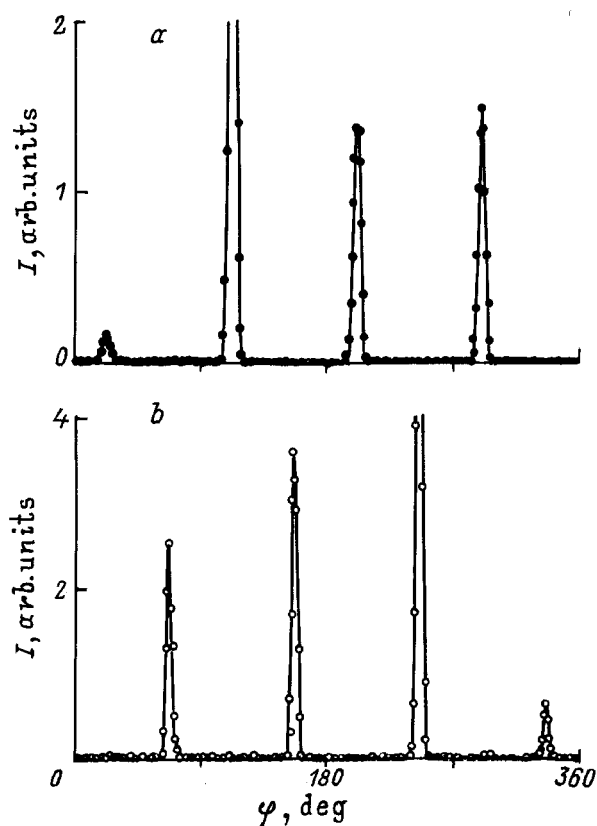
вания слоя CeO становятся зародыши (001)CeO<sub>2</sub>. Указанное обстоятельство определяет характер ориентации эпитаксиальной пленки CeO относительно нормали к плоскости подложки (рис. 1, а). Минимизация энергии упругих напряжений в комбинации зародыш–подложка определяет характер доминирующей азимутальной ориентации зародышей.

Механизмы, способствующие формированию (001)YBCO ориентированной пленки на подложке с малым рассогласованием в параметрах кристаллических решеток, были рассмотрены авторами в [7]. (001)YBCO хорошо сопрягается с (001)CeO ( $\Delta a \approx 1\%$ ) при относительном азимутальном развороте соответствующих кислородных подрешеток на 45°. Из полученных рентгеновских данных (рис. 1, а, 2, а, б) была определена ориентация YBCO пленки, выращенной на (001)CeO буфере — (001)[010]YBCO  $\parallel$  (001)[110]CeO.

Одной из причин снижения величины параметра  $c$  в YBCO пленках, выращенных на сапфировой подложке, по сравнению с подложками из SrTiO<sub>3</sub> или NdGaO<sub>3</sub> [7], является высокий уровень растягивающих механических напряжений, возникающих в плоскости  $axb$  вследствие существенной разницы температурных коэффициентов расширения YBCO и АО.

(001)YBCO пленка была выращена эпитаксиально на сапфировой подложке и в том случае, когда в качестве буфера был использован (111)CeO слой (рис. 1, б). Четыре дифракционных пика, соответствующих отражениям от (117)YBCO кристаллографических плоскостей, четко видны на рентгеновском  $\phi$ -скане (вставка на рис. 1, б). Азимутальная ориентация YBCO пленки на (111)CeO буфере определяется, по-видимому, стабильными зародышами YBCO, сформировавшимися на кристаллических зернах (001)CeO (вставка 1 на рис. 1, б). Снижение интенсивности формирования стабильных зародышей YBCO на поверхности (111)CeO ориентированных зерен по сравнению с интенсивностью их формирования на (001)CeO может быть обусловлено: а) относительно высоким уровнем механических напряжений в системе YBCO зародыш — (111)CeO, вследствие большего эффективного рассогласования в параметрах кристаллических решеток; б) присутствием микровключений вторичных фаз (прежде всего BaCeO<sub>3</sub>), образовавшихся в результате химического взаимодействия между (111)CeO и атомами (ионами) Ва из паровой фазы, "генерируемые" в процессе лазерного испарения исходной мишени YBCO. Высокая плотность незавершенных элементарных ячеек двуокиси церия на поверхности (111)CeO должна провоцировать более активное взаимодействие Се с адсорбированными из паровой фазы частицами по сравнению с (001)CeO.

Высокая плотность углублений на свободной поверхности YBCO пленок сформированных при  $T_s > 780^\circ\text{C}$  YBCO (рис. 3), является следствием активного протекающего при высоких  $T_s$  взаимодействия между пленкой сверхпроводника и слоем CeO. Основными продуктами реакции между CeO буфером и адсорбиро-



**Рис. 2.** Рентгеновские  $\phi$ -сканы ( $\text{CuK}_\alpha$ ) для (113)CeO (а) и (117)YBCO (б) для эпитаксиальной гетероструктуры (001)YBCO/(001)CeO, выращенной на (1102)АО при  $T_s = 750^\circ\text{C}$ .

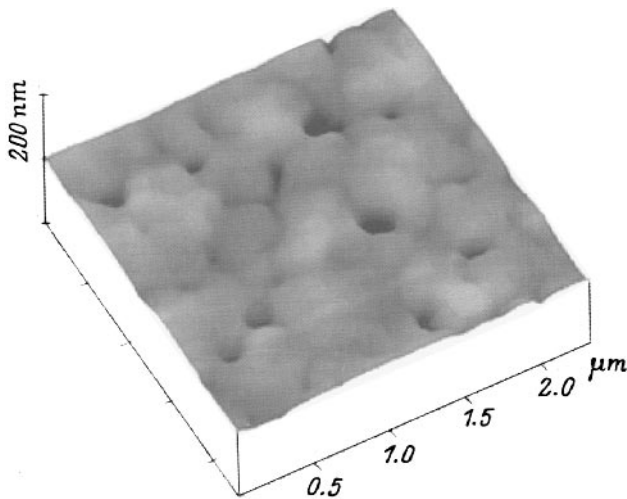


Рис. 3. Снимок поверхности YBCO-пленки ( $T_s = 785^\circ\text{C}$ ), полученный с использованием микроскопа атомных сил.

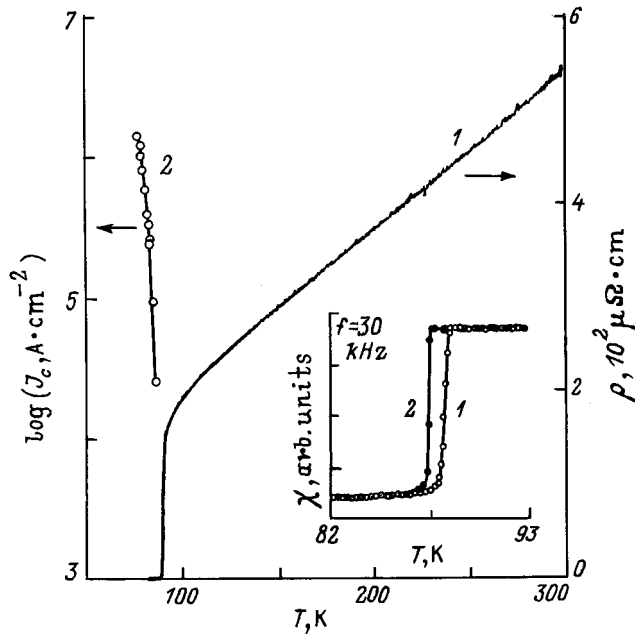


Рис. 4. Изменение с температурой удельного сопротивления  $\rho$  (1) и плотности критического тока  $J_c$  (2) для (001)YBCO-пленки, выращенной на (001)CeO/(1102)AO при  $T_s = 750^\circ\text{C}$ . На вставке — температурные зависимости эффективной магнитной восприимчивости  $\chi$  для (001)YBCO-пленок, выращенных при  $T_s = 750^\circ\text{C}$  на (001)CeO/(1102)AO (1) и (111)CeO/(1102)AO (2).

ванной на его поверхности фазой, образовавшейся в результате лазерного испарения YBCO мишени, являются  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{CuO}$  [5]. Наличие кристаллических микровключений  $\text{BaCeO}_3$  в многослойных гетероструктурах (001)YBCO/(001)CeO, выращенных при  $T_s = 750^\circ\text{C}$ , было установлено авторами на основе проведенных рентгеновских исследований [8].

$\text{BaCeO}_3$  обладает кубической перовскитоподобной решеткой ( $a = 4.397 \text{ \AA}$  [6]). Интенсивность формирования стабильных зародышей YBCO на поверхности микровключений  $\text{BaCeO}_3$  как и "врастания" преципитатов  $\text{BaCeO}_3$  в кристаллическую решетку слоя сверхпроводника подавлена вследствие значительной разницы в параметрах кристаллических решеток. Адсорбированные на поверхности  $\text{BaCeO}_3$  частицы диффундируют к ступеням роста YBCO фазы либо реиспаряются. Включения  $\text{BaCeO}_3$ , как правило, располагаются у межфазной границы — слой сверхпроводника/CeO буфер [3,4].

(001)YBCO пленки, выращенные на поверхности (001)CeO/(1102)AO и (111)CeO/(1102)AO при  $T_s = 750^\circ\text{C}$ , имели близкие значения  $T_c = 88\text{--}90 \text{ K}$  и  $J_c > 10^6 \text{ A/cm}^2$  (77 K) (рис. 4). Резкое падение  $\chi$  при температуре сверхпроводящего перехода указывает на отсутствие в сформированных YBCO пленках макровключений YBCO фазы с пониженной  $T_c$ .

Итак, структура CeO буферного слоя, выращенного методом лазерного испарения на поверхности (1102)AO, резко зависит от активности Ce-O взаимодействия на начальной стадии его формирования. Эпитаксиальные пленки (001)YBCO могут быть выращены как на (111)CeO/(1102)AO, так и на (001)CeO/(1102)AO. Одной из основных причин формирования значительного количества углублений в пленках YBCO, выращенных при  $T_s > 780^\circ\text{C}$ , является образование микровключений вторичных фаз на межфазной границе. Значения  $T_c$  сформированных эпитаксиальных пленок (001)YBCO находились в пределах  $88\text{--}90 \text{ K}$ , а  $J_c > 10^6 \text{ A/cm}^2$  (77 K).

Финансовая поддержка данной работы была получена из проектов 95-02-04186-а и 96-02-17848 Российского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] C.T. Cheung, E. Ruckenstein. *J. Mat. Res.* **4**, 1, 1 (1989).
- [2] M.W. Denhoff, J.D. McCaffrey. *J. Appl. Phys.* **70**, 3986 (1991).
- [3] W.L. Holstein, L.A. Parisi, D.W. Fase, X.D. Wu, S.R. Foltyn, R.E. Muenchausen. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 982 (1992).
- [4] A.P. Bramley, S.M. Morley, C.R.M. Grovenor, B. Pecz. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 517 (1995).
- [5] G.L. Skofronick, A.H. Carim, S.R. Foltyn, R.E. Muenchausen. *J. Mater. Res.* **8**, 2785 (1993).
- [6] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structure*. Interscience Publishers, N.Y. (1964). 2 nd ed. V. 1, 2. P. 3, 241.
- [7] Б.Ю. Бойков, З.Г. Иванов, Е. Олсон, В.А. Данилов, Т. Клаесон, М. Щеглов, Д. Эртс. *ФТТ* **37**, 3, 880 (1995).
- [8] Yu.A. Boikov, T. Claeson, D. Erts. *J. Appl. Phys.*, in press.