

05.4; 12

© 1993

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК $DyBaCuO$ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИЕЙВ.В. М а м у т и н, Н.Ф. К а р т е н к о,
С.И. Г о л о щ а п о в

До настоящего времени рост высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) тонких пленок проводился при довольно высоких температурах: 600–700 °С [1–3] и считалось, что кристаллизация 1–2–3 фазы ниже 500 °С вообще невозможна [2]. При этом типичные скорости роста составляли 1–10 Å/с и, во всяком случае, не опускались ниже 0.1 Å/с [3]. Снижение температуры роста остается актуальной задачей для совмещения ВТСП с полупроводниковой микроэлектроникой, для предотвращения взаимодиффузии фазы с подложкой и использования преимуществ Р–Т-диаграммы кислорода – меньшего равновесного давления над фазой 1–2–3 при пониженных температурах [4]. Очень важен при эпитаксиальном росте выбор подложек, и высококачественные ВТСП пленки были получены лишь в немногих работах при правильном выборе подложки, например, на $NdGaO_3$ в [5].

В данной работе использовались не только нетрадиционно низкие температуры роста: 400–440 °С, но и низкие скорости роста: 0.01–0.15 Å/с, что позволило получить *in situ* молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ) из эффузионных ячеек монокристаллические эпитаксиальные ВТСП пленки $DyBa_2Cu_3O_x$ ромбической-1 фазы с $x = 6.8$ и осью c , перпендикулярной поверхности на подложках $NdGaO_3$ (001) и (110). Такие пленки обладали параметром c в диапазоне 11.72–11.85 Å и $T_c < 70$ К, и после отжига 3 ч в 1 атм O_2 при 400 °С показывали $c = 11.70$ Å и $T_c = 88$ К.

Получение пленок проводилось на специально приспособленной для получения ВТСП установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), позволявшей проводить рост при давлениях в камере до $1 \cdot 10^{-4}$ Тор [6]. Испарение Dy , Ba и Cu проводилось из эффузионных ячеек с тиглями из пиролитического нитрида бора. Источником меди служил сплав Cu/La , бария – Ba/Sr , а диспрозия – металлический Dy высокой чистоты. Поток активированного кислорода подавался под углом на подложку из тлеющего разряда постоянного тока в полном катоде оригинальной конструкции, приспособленной к ростовой камере, через отверстие диаметром 1.5 мм, находящееся на расстоянии ~ 3 см от подложки. Фоновое давление в камере составляло $\sim 10^{-10}$ Тор, параметры разряда и потоки молекулярного и атомарного кислорода близки к [7]: давление кислорода в разряде ~ 0.5 Тор, ток разряда ~ 100 мА, локальное расче-

ное давление O_2 над подложкой $-10^{-3}-10^{-2}$ Торр. Рабочее давление в камере при этом составляло $(1-10) \cdot 10^{-5}$ Торр. Рост проводился на монокристаллических подложках $NdGaO_3$ (001) и (110) с рассогласованием решетки с ВТСИ фазой в пределах 0.2% [5], которые обезжиривались и отжигались в вакууме до проявления полос на картине дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Подложки прижимались к держателю из нержавеющей стали такими же прижимами, температура калибровалась платиновой термопарой ($Pt-Pt/Rh$) непосредственно на поверхности подложки. Площадь подложек составляла ~ 1 см². Толщины слоев лежали в диапазоне 100–600 Å, температура подложек менялась в пределах 400–440 °С.

Состав слоев определялся на микроанализаторе Camebax Microbeam с детектором EDAX-9900 [8], фазовый состав и кристаллическая структура – на аппарате ДРОН-3 (излучение $Cu-K\alpha$, Ni-фильтр). Сверхпроводящие свойства исследовались бесконтактным методом модулированного микроволнового поглощения (ММП) в слабых полях [9]. Во время и после роста качества поверхности растущего слоя контролировалось ДБЭ. Послеростовой отжиг проводился как *in situ* в камере роста, так и в кварцевом реакторе в 1 атм кислорода. Выбор параметров процессов роста определялся нашими предварительными исследованиями [10] и диаграммой термодинамической стабильности кислорода над фазой 1-2-3 [4]. На основании этого исследовались температура роста 400–440 °С и скорости 0.01–0.15 Å/с. Состав пленок был вблизи 1-2-3 в пределах точности микроанализа ($\sim 10\%$). Контроля отдельных потоков во время роста не проводилось, а потоки корректировались по данным микроанализа после роста.

Спектры рентгеновской дифракции показывали наличие пиков (00*l*) в отдельных пленках до 13-го порядка и приведены на рис. 1 для пленки толщиной ~ 500 Å, выращенной при 410 °С: *in situ* – а, и после отжига *ex situ* 3 часа при 400 °С – б, демонстрируя некоторое уширение и ослабление пиков после отжига. Картина ДБЭ во время и после роста показывала плоскостной эпитаксиальный рост (полосы с основными и второстепенными по интенсивности линиями) вплоть до толщин ~ 600 Å. Полуширина пика (005) рентгеновской дифракции в пленках *in situ* составляла 0.35 градуса, что, вместе с картиной ДБЭ, свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве и эпитаксиальном росте полученных пленок.

Параметр *c* в пленках *in situ* составлял 11.72–11.85 Å и после 3 ч в 1 атм O_2 при 400 °С снижался до 11.70 Å. Интересно отметить, что отжиг *in situ* при 50 мТорр (0.05 Торр) 2 часа при 560 °С без разряда давал только увеличение параметра *c* от ~ 11.73 Å до 11.83 Å и увеличение ширины пика (005) до 0.55°, что согласуется с данными [11] при близких давлениях кислорода. При всех скоростях роста вплоть до 0.15 Å/с образуются только пленки с осью \bar{c} , перпендикулярной поверхности, несмотря на низкие температуры роста. Из экспериментальной зави-

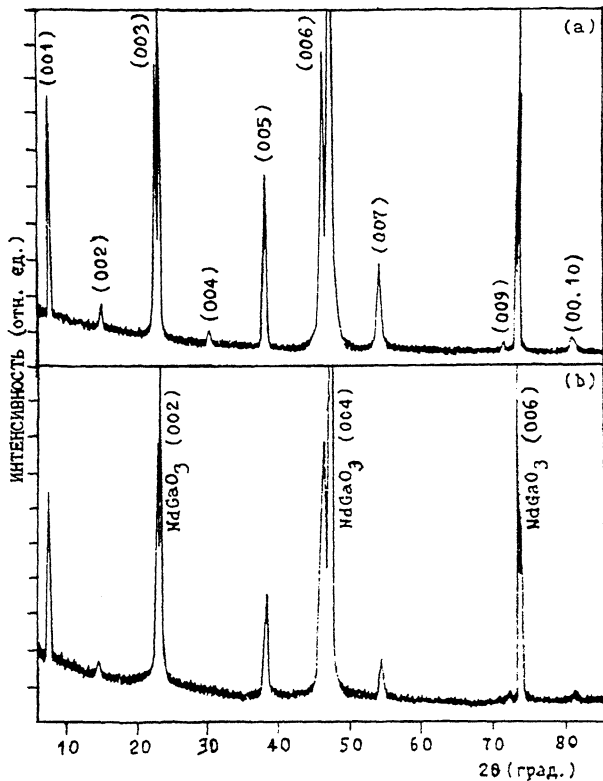


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленки $DyBa_2Cu_3O_x$ толщиной ~ 500 Å, полученной *in situ* при $410^\circ C$ (а) и отожженной 3 часа в 1 атм O_2 при $400^\circ C$ (б).

симости параметра c от содержания кислорода x в ВТСП $c = 12,736 - 0,1501x$, приводимой в [12], видно, что в *in situ* пленках с $c = 11,72$ Å содержание кислорода составляет $x = 6,8$, что соответствует ромбической-1 фазе.

Сверхпроводящие свойства пленок изучались методом модулированного микроволнового поглощения (ММП) в слабых магнитных полях на частоте 9.3 ГГц в области полей $|H_0| < 50$ Эрстед [9]. Измерения проводились в проточном гелиевом криостате ESR-9 фирмы Oxford Instruments в диапазоне температур 3–300 К с точностью $\sim 0,1$ К, расположенном в резонаторе ЭПР-спектрометра E-112 фирмы Varian. Регистрировалась первая гармоника P_ω мощности поглощения на частоте модуляции 100 кГц и амплитуде модуляции ~ 10 Э. В качестве характеристики ММП-сигнала при данной температуре выбирался наклон зависимости $P_\omega(H)$ при $H_0 = 0$, т.е., $dP_\omega/dH|_{H_0=0}$. Температура сверхпроводящего перехода оценена как температура исчезновения сигнала ММП.

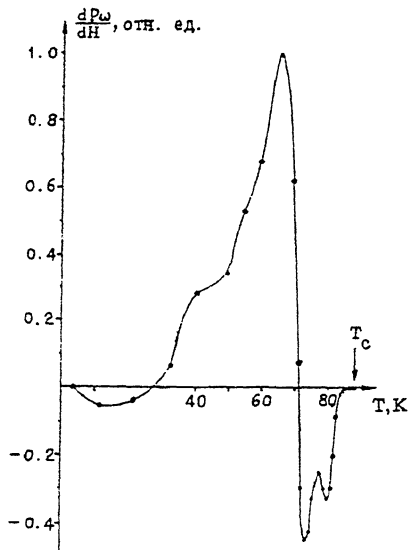


Рис. 2. Температурная зависимость ММП-сигнала для пленки $DyBa_2Cu_3O_{6.9}$ ($P_{свч} = 1$ мВт, $H_0 \parallel c$, $H_{свч} \perp c$).

На рис. 2 приведена нормированная зависимость $dP_{\omega}/dH(T)$ для пленки с параметром $c = 11.70 \text{ \AA}$. В отличие от керамики для пленок и монокристаллов ВТСП характерно изменение знака этой зависимости, что затрудняет определение ширины перехода. Для пленок *in situ* с параметром c в диапазоне $11.72\text{--}11.75 \text{ \AA}$ наблюдался значительно более слабый сигнал ММП при температуре ниже 70 K .

В заключение методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках $NdGaO_3$ (001) и (110) получены *in situ* эпитаксиальные монокристаллические ВТСП пленки $DyBa_2Cu_3O_{6.8}$ ромбической-1 фазы с осью \vec{c} , перпендикулярной поверхности. Температуры подложки менялись в диапазоне $400\text{--}440^\circ\text{C}$, скорости роста - в диапазоне $0.01\text{--}0.15 \text{ \AA}/\text{с}$. Эти пленки демонстрировали сверхпроводимость ниже 70 K , имели параметр $c = 11.72 \text{ \AA}$, и после отжига в 1 атм. O_2 при 400°C достигали $c = 11.70 \text{ \AA}$ и $T_c = 88 \text{ K}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Johnson B.R., Beachamp K.M., Wang T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 19. P. 1911-1913.
- [2] Matijasevic V., Rosental P., Shinohara K., Marshal A.F., Ham-

- mond R.H., and Beasley M.R. // *J. Mater. Res.* 1991. V. 6. N 4. P. 682-692.
- [3] Schuhl A., Cabanel R., Lequien S // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N 8. P. 819-821.
- [4] Bormann R., Nolting J. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 21. P. 2148-2151.
- [5] Mukaida M., Miyazawa S., Sasaura M., Kuroda K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1990. V. 29. N 6. P. L936-L939.
- [6] Егоров А.Ю., Копьев П.С., Леденцов Н.Н., Мамутин В.В., Максимов М.В. // *ЖТФ.* 1991. Т. 61. В. 8. С. 106-117.
- [7] Kwok J., Hong M., Trevor P.J. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 26. P. 2683-2386.
- [8] Казаков С.В., Конников С.Г., Третьяков В.В. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1991. Т. 55. № 8. С. 1627-1630.
- [9] Вейнгер А.И., Голошапов С.И., Конников С.Г., Хейфец А.С. // *СФХТ.* 1992. Т. 5. № 5. С. 2102-2108.
- [10] Мамутин В.В., Копьев П.С., Микушкин В.М., Картенко Н.Ф. // *СФХТ.* 1993. Т. 6. № 6.
- [11] Eom S.B., Sun J.Z., Sreiffier S.K. // *Physica C.* 1990. V. 171. P. 354.
- [12] Ohkubo M., Kachi T., Hiroki T.J. // *Appl. Phys.* 1990. V. 68. N 4. P. 1782.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
19 февраля 1993 г.