

05.4;11;12

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА ПЛЕНОК $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ НА ОРИЕНТАЦИЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ОСЕЙ

© С.Ф.Карманенко, В.Ю.Давыдов, А.П.Митрофанов,
А.А.Семенов, Р.А.Чакалов

Сильная анизотропия электрофизических характеристик высокотемпературного сверхпроводникового соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) [1] представляет большой интерес для физических исследований и весьма перспективна для различных применений в криоэлектронике. Основная часть исследовательских групп, занятых получением YBCO пленок, совершенствует процесс роста c_{\perp} -сформированных структур, имеющих (001) ориентацию. В таких пленках, применяемых для создания линейных криоэлектронных элементов, направление сверхпроводящего тока находится в плоскости ab . Вместе с этим для применений в слоевых Джозефсоновских контактах вертикальное расположение плоскости ab относительно плоскости подложки, или c_{\parallel} -ориентированные пленки, — (100) более пригодны [2]. В ряде работ (например, [2-5]) отмечалось, что направление оси c в пленках YBCO может контролироваться с помощью соответствующего выбора температуры роста и давления кислорода, но физический механизм, определяющий выбор ориентации пленки, остается невыясненным. Данная работа имеет целью установить корреляционные зависимости между ориентацией кристаллографических осей в пленках YBCO и скоростью их роста.

Сверхпроводящие пленки YBCO выращивались методом магнетронного распыления стехиометрической мишени на постоянном токе. В качестве подложки использовался гетероэпитаксиальный слой $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BSTO), выращенный на пластине MgO [6]. Давление смеси газов $Ag:O_2$ (~ 1:1) — P_{Σ} в процессе распыления варьировалось в диапазоне 0.01–1.0 Тор. Температура подложки составляла 670–720°C, и мощность, приложенная к поверхности мишени — W , устанавливалась в диапазоне 3.0–7.0 Вт/см². После процесса осаждения проводилось охлаждение пленки в атмосфере кислорода в течение ~ 1 ч. Скорость роста пленок YBCO — V_g определялась на основании измерений толщины h , которая в данном случае менялась в пределах 150–300 нм. Значение V_g варьировалось в диапазоне 0.5–5 нм/мин посредством

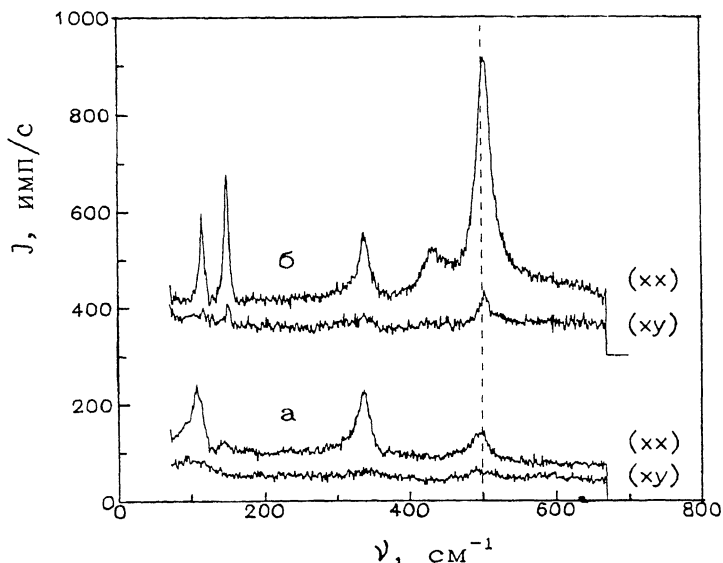


Рис. 1. Поляризованные спектры КРС для а — c_{\perp} -ориентированных пленок, б — c_{\parallel} -ориентированных пленок.

управления давлением рабочего газа и мощностью W . Анализ структурных характеристик пленок проводился с помощью комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС возбуждались аргоновым лазером ($\lambda_0 = 488 \text{ нм}$) и измерялись спектрометром КРС, созданным на базе двойного монохроматора ДФС-24. Управление спектрометром осуществлялось ЭВМ IBM-PC/AT через специально разработанную микропроцессорную плату SPMETR/1. Спектральная ширина щели составляла 4 см^{-1} , время накопления одного спектра 10 мин.

На рис. 1 приведены поляризованные спектры КРС для пленок YBCO, имеющих c_{\perp} - и c_{\parallel} -ориентацию кристаллографических осей. Для определения направления осей пленок YBCO наиболее удобны линии $\nu_3 = 338 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_5 = 502 \text{ см}^{-1}$ [7–8]. Зависимость их интенсивности от угла поворота образца позволяет определить направления преимущественной ориентации осей кристаллитов (обозначим эти направления x и y). После того как направления x и y определены, достаточно измерить интенсивности линий ν_3 и ν_5 в двух основных поляризационных геометриях (xx и yy). В пленках, состоящих из смеси c_{\perp} - и c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов отношения интенсивностей линий ν_3 и ν_5 ($q = I_{5xx}/I_{3yy}$) меняются от $q \approx 0.4$ в

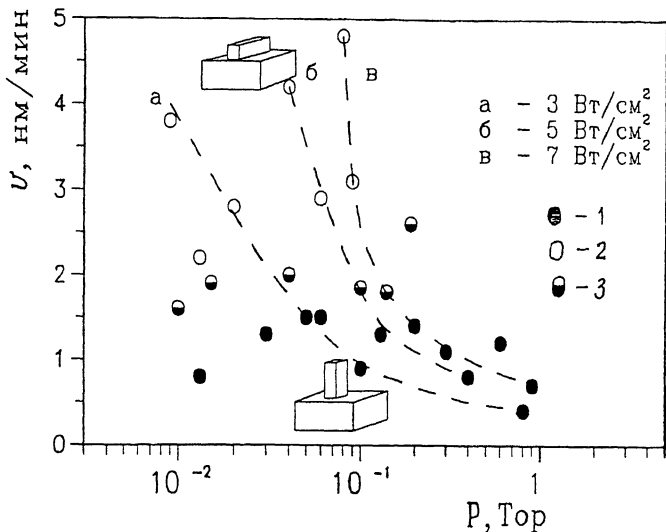


Рис. 2. Зависимость скорости роста и ориентации кристаллографических осей пленок YBCO от режимов выращивания. Обозначения соответствуют: 1 — c_{\perp} -ориентированным пленкам, 2 — c_{\parallel} -ориентированным пленкам, 3 — пленкам со смешанной ориентацией. Буквы а, б, в соответствуют различной удельной мощности, приложенной к мишени в процессе магнетронного распыления.

c_{\perp} -структуре до $q \approx 9$ в c_{\parallel} -ориентированной пленке. Доля c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов (Z) может быть оценена по следующей формуле [8]:

$$Z \approx \frac{(2.5q - 1)}{(12.5 + q)}. \quad (1)$$

Проведенные измерения скорости роста пленок позволили установить, что v_g , равная примерно 2 нм/мин, является критической для ориентационного механизма YBCO пленок. При указанной скорости роста практически всегда формировались пленки со смешанной ориентацией, причем доля c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов, определяемая по формуле (1), варьировалась в диапазоне 15–50%. Результаты исследования зависимости ориентации YBCO пленок от технологических режимов их формирования приведены на рис. 2. При v_g ниже, чем 2 нм/мин и P_{Σ} не менее $5 \cdot 10^{-2}$ Торр происходило формирование c_{\perp} -ориентированных пленок. В диапазоне P_{Σ} — (10–100) мТорр и v_g более 2 нм/мин YBCO пленки ориентировались преимущественно по c_{\parallel} -направлению.

Условия роста (001) и (100) ориентированных пленок имеют существенные различия, которые определяются следующими обстоятельствами.

Во-первых, скорость формирования соединения YBCO является анизотропной величиной, в работе [9] приводится следующее соотношение: $v_g^{a-b} \geq 10v_g^c$, т. е. скорость роста в плоскости (100) не менее, чем в 10 раз выше по сравнению с направлением (001). При этом плотность центров зародышеобразования для фазы YBCO (001) на поверхности подложки SrTiO₃ (100) оценивается как $\eta_{001} \simeq 10^9 \text{ см}^{-2}$, а для фазы (100) — $\eta_{100} \simeq 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Во-вторых, фаза (100) термодинамически стабильнее по сравнению с фазой (001). Данное предположение основано на исследованиях структуры поперечного сечения пленок YBCO методом просвечивающей электронной микроскопии [10,11]. Пленки, обладающие (100) ориентацией, имеют гораздо меньше ростовых дефектов планарного типа — дислокаций, включений дополнительных плоскостей, малоугловых и микроблочных границ, плоскостей двойникования. В работе [12] произведена оценка линейной энергии дефектов и напряжений в пленке по различным направлениям кристаллографических осей. Напряжения в направлении (001) составляют порядка $\delta_{001} \simeq 1.5 \cdot 10^{10} \text{ Дин/см}^2$, а в направлении (100) — $\delta_{100} \simeq 0.9 \cdot 10^{10} \text{ Дин/см}^2$. Метастабильность c_{\perp} - фазы приводит к тому, что в пленке образуются определенные стоки внутренних напряжений в виде структурных дефектов. Возникает структурно-дефектная фаза, что позволяет объекту понизить свою объемную упругую энергию.

При эпитаксиальном росте пленок преобладает та ориентация, при которой сетка кулоновских сил притяжения (КСП) между ионами пленки и подложки сильнее. Схема распределения катионов пленки показывает, что для (001) ориентации пленки сетка КСП сильнее, поскольку в этом случае на поверхность интерфейса пленка/подложка выходит ион Y^{3+} , имеющий более высокую валентность по сравнению с Ba^{2+} . При этом важно учитывать природу подложки. Только для подложек, обладающих структурным соответствием пленке YBCO (малое рассогласование параметров кристаллической решетки, близкие термические коэффициенты), таких как SrTiO₃ или LaAlO₃, может проявляться влияние ориентационного механизма, основанного на образовании сетки КСП. Для таких подложек, как MgO или YSZ, влияние механизма КСП не может быть существенным.

Зависимость скорости роста пленок от плотности потока атомов, поступающих на подложку Q_{Σ} , обычно имеет

два характерных участка: так называемый кинетический и диффузионный. В первом случае скорость роста ограничивается скоростью поверхностных процессов на подложке и значительно возрастает с увеличением Q_{Σ} . Во втором случае увеличение Q_{Σ} не приводит к столь заметному увеличению v_g , т.е. зависимость меняет характер и наблюдается некоторое "насыщение". Для условий роста пленок YBCO при $Q_{\Sigma} \ll 10^8 \text{ см}^{-2}$ сорбированные атомы получают возможность свободного перемещения по поверхности до "встречи" с центром зародышеобразования. Поскольку $\eta_{100}/\eta_{001} \simeq 5$, то образуется c_{\perp} -ориентированная фаза. Следует также учитывать, что при стремлении системы понизить свою поверхностную энергию пленка должна максимально быстро выстраивать монослой на поверхности подложки. Учитывая анизотропию скорости роста пленок, "выстраивание" пленки по плоскости ab вдоль поверхности подложки является предпочтительным направлением. Таким образом, происходит формирование c_{\perp} -ориентированного начального слоя и дальнейшее выстраивание пленки в заданном направлении кристаллографических осей. По мере роста пленка "накапливает" внутренние напряжения, увеличивает содержание планарных дефектов и создаются условия для формирования доменов в энергетически выгодном направлении, которым является ориентация (100). Как показывают микроскопические исследования структуры профиля и поверхности пленок YBCO, а также зависимости СВЧ поверхностного сопротивления пленок от толщины, ориентированный рост пленок имеет место до толщины порядка 300 нм. Дальнейшее увеличение толщины приводит к формированию на поверхности разориентированного или гранулированного слоя [6] со смешанной — c_{\perp} и c_{\parallel} ориентацией микроблоков.

Если поверхностная плотность атомов, сорбирующихся на подложке, становится соизмеримой с эффективной плотностью центров зародышеобразования, формирование пленки YBCO происходит преимущественно в направлении (100). При "свободном" выборе пленка ориентируется с учетом механизма сетки КСП по энергетически выгодному направлению, т.е. ось c направлена параллельно поверхности подложки. При c_{\parallel} -ориентации условия для формирования однородно ориентированных YBCO пленок толщиной более 300 нм предпочтительнее.

Таким образом, феноменологическое рассмотрение процессов, протекающих при формировании пленок YBCO, показывает, что физическими факторами, определяющими ориентацию кристаллографических осей в пленках YBCO, являются следующие: плотность потока атомов, поступающих на подложку Q_{Σ} ; плотность центров зародышеобразо-

вания различно ориентированных фаз; коэффициент захвата сорбируемых атома η . Указанные физические факторы определяют скорость роста слоя YBCO, которая и контролирует ориентацию кристаллографических осей в пленке.

Работа выполнена в рамках Российской программы "Сверхпроводимость", проекты № 94048 и № 94051.

Список литературы

- [1] Вендик О.Г., Козырев А.Б., Самойлова Т.Б. // ВТСП: Фундаментальные и прикладные исследования. Л.: Наука, 1990. С. 5-42.
- [2] Mukaida M., Miyazawa S. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 74. P. 1209-1214.
- [3] Sodtke E., Andrzejak C., Guggi D., Xu Y. // Physica C. 1991. V. 180. P. 50-54.
- [4] Vassenden F., Linker G., Geerk J. // Physica C. 1991. V. 175. P. 566-571.
- [5] Arikawa T., Itozaki H., Harada K., Higaki K., Tanaka K., Yazu S. // Jap. J. of Appl. Phys. 1990. V. 29. L2199-L2203.
- [6] Karmanenko S.F., Davydov V.Ju., Belousov M.V., Chakalov R.A. // Supercond. Sci. Technol. 1993. V. 6. P. 23-29.
- [7] Белоусов М.В., Давыдов В.Ю., Карманенко С.Ф., Косогов О.В. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 285-288.
- [8] Белоусов М.В., Давыдов В.Ю., Конников С.Г., Орехова Н.В. // Сверхпроводимость: ФХТ. 1993. Т. 6. С. 336-343.
- [9] Nieh C.W., Anthony L., Josefowicz J.Y., Krajenbrink F.G. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 2138-2140.
- [10] Ramesh R., Inam A., Hart D.L., Rogers C.T. // Physica C. 1990. V. 170. P. 325-333.
- [11] Hawley M., Raistrick I.D., Beery J.G., Houlton R.J. // Science. 1991. V. 251. P. 1587-1589.
- [12] Singh R.K., Narayan J., Biunno N. // Material Sci & Engineering. 1989. B 2. P. 255-263.
- [13] Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. М., 1972. 434 с.
- [14] Wang S.Z., Rao S.L., Wang S.I., Li G., Yo Z.Y., Li S.Y., Yin D.I. // IEEE Trans. on Magn. 1989. V. 25. P. 2445-2447.

Санкт-Петербургский
государственный
электротехнический
университет

Поступило в Редакцию
7 июня 1996 г.