

УДК 536.312.62  
© 1991

## СТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

*А. Л. Васильев, С. И. Красновободцев, В. П. Мартовицкий,  
Е. В. Печень, В. В. Родин*

Проведены исследования структуры пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , выращенных лазерным и магнетронным методами на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{MgO}$  с ориентацией поверхности (001), и границы раздела пленка—подложка. Показано, что при достаточно высоких давлениях кислорода безотжиговая методика позволяет получать эпитаксиальные монокристаллические пленки с ориентацией оси  $c$  перпендикулярно плоскости подложки. Величина кристаллографической разориентации вдоль оси  $c$  в пленках, выращенных на титанате стронция и окиси магния, не превышает 13 и 19 угловых минут соответственно.

Интерес, проявляемый к пленкам высокотемпературных сверхпроводников, связан с перспективами создания различных устройств на их основе. Кроме того, пленки являются удобными объектами при проведении физических исследований. Наиболее высокими критическими параметрами и степенью структурного совершенства обладают пленки, получаемые «безотжиговой» методикой, впервые разработанной в [1].

Вследствие большой анизотропии физических свойств перспективными для изучения природы высокотемпературной сверхпроводимости и практического применения являются монокристаллические пленки. Максимальными значениями критических токов и устойчивостью к внешним воздействиям обладают монокристаллические пленки с осью  $c$ , перпендикулярной плоскости срастания с подложкой [2, 3]. Поэтому важной задачей является доказательство того, что пленки, полученные той или иной методикой, являются не просто текстурированными, а монокристаллическими. Интересным представляется также исследование степени их структурного совершенства и способа срастания с подложкой.

В настоящей работе проведены структурные исследования пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , выращенных на монокристаллических подложках титаната стронция и окиси магния. Исследования проводились методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

Пленки приготавливались импульсным лазерным испарением и магнетронным распылением на постоянном токе [4]. Для предотвращения попадания на подложку крупных кластеров при лазерном испарении потоки лазерной плазмы от двух мишеней сталкивались между собой, отклоняясь от исходного направления. Это позволяло располагать подложки вне зоны разлета крупных частиц испаряемого вещества. Конструкция распылительной камеры и режимы осаждения при магнетронном распылении выбирались из соображений минимизации бомбардировки отрицательными ионами кислорода и распыляемыми частицами поверхности растущей пленки.

Измерение критической температуры проводилось резистивным четырехконтактным методом и индуктивным методом в переменном магнитном поле с частотой 317 Гц.

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с изогнутым графитовым монохро-

матором и дополнительной щелью, установленной перед образцом с целью получения отражений от локальных участков пленки.

Микрофотографии структуры пленок получены на микроскопе Филлипс ЕМ-430ST с ускоряющим напряжением 250 и 300 кВ в режиме осевого освещения. Для исследований использовались поперечные срезы образцов.

Сравнительное изучение свойств пленок, полученных обеими методиками в различных режимах осаждения, привело к следующим выводам. Несмотря на то что скорость осаждения составляла 5—40 Å/с в случае лазерного испарения и всего 1—3 Å/с в случае магнетронного распыления, оптимальная температура подложек при стехиометрическом составе пленок была примерно одинаковой и составляла 690—740 °С. Оптимальное давление кислорода при лазерном испарении и кислорода или аргона

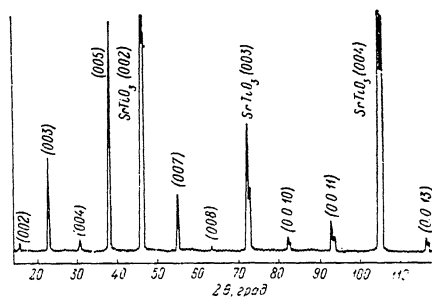


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  (001).

кислородной смеси при магнетронном распылении составляло около 1 Тор [4]. Снижение давления кислорода приводило к некоторому понижению критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  пленок и заметному уширению перехода. Дифракционный рентгеновский анализ таких пленок показывал наличие хотя бы небольшого количества беспорядочно ориентированной фазы 1—2—3 даже на подложках (100)  $\text{SrTiO}_3$ . Это указывает на исключительно вредное воздействие присутствующих энергичных распыленных частиц на формирование структуры пленок. Повышение давления кислорода выше оптимального приводило в основном лишь к значительному снижению скорости осаждения.

Пленки, приготовленные в оптимальных режимах с помощью указанных двух методов на подложках (001)  $\text{SrTiO}_3$ , имели  $T_c = 90.5 \div 92.0$  К при ширине перехода, не превышающей 0.5 К (данные измерений температурной зависимости сопротивления  $R(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ ), плотность критического тока при 77 К выше  $5 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>, удельное сопротивление при 100 К 40—60 мОм·см. Пленки, выращенные на сколах (100) монокристаллов MgO, имели  $T_c = 89 \div 90$  К при ширине перехода  $\leq 1$  К.

Рентгеновская дифрактограмма одной из таких пленок, полученной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , приведена на рис. 1. Видно, что на дифрактограмме присутствуют только рефлексы серий (0 0  $l$ ) пленки и подложки. Наличие отражений высоких порядков до (0.0.13) и разделение  $K_{a1}$ — $K_{a2}$  дублета свидетельствует о достаточно высоком структурном совершенстве пленок, ось  $c$  которых перпендикулярна плоскости срастания. Используемые в качестве подложек монокристаллы  $\text{SrTiO}_3$  имеют, как правило, блочную структуру. На рис. 2 показаны кривые качания рефлексов (0 0 2) одной из таких подложек (облучаемая область  $0.2 \times 2$  мм). Регистрируется около 15 пиков от отдельных блоков, которые делятся на отдельные группы. Разориентация между группами блоков подложки достигает нескольких градусов (макроблоки), разориентация в пределах группы составляет доли градуса. Естественно, что измерение величины разориентации осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  кристаллитов пленки, выращенной на такой подложке, относительно

кристаллографических осей подложки является трудно разрешимой задачей. Поэтому для исследования эпитаксиальных соотношений между пленкой и подложкой использовались пленки, выращенные на монокристаллических подложках. На рис. 3, а, б представлены кривые качания симметричных рефлексов (0 0 2) подложки и (0 0 5) пленки, демонстрирующие величину кристаллографической разориентации вдоль оси *c*. Полуширина кривой качания пика (0 0 5) пленки мало отличается от полуширины соответствующего рефлекса подложки и составляет 13 угловых минут.

Для исследования ориентационных соотношений в плоскости срастания применялась запись асимметричных отражений (2.0.11)—(0.2.11) в ре-

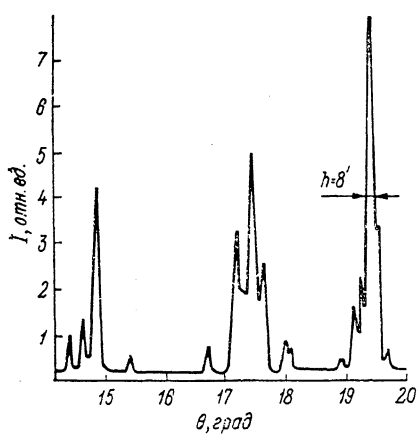


Рис. 2. Участок рентгеновской дифрактограммы блочного монокристалла SrTiO<sub>3</sub> (002).

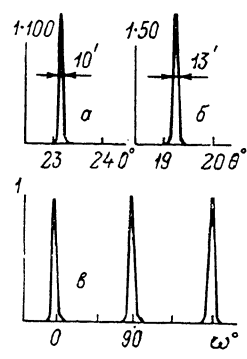


Рис. 3. Кривые качания симметричных рефлексов (002) подложки SrTiO<sub>3</sub> (а) и (005) пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (б). Интенсивности отражения рефлекса (0.2.11) пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> при вращении на угол ω в плоскости подложки относительно ее направления [010] (в).

жиме  $\theta-2\theta$  сканирования [5]. Наличие одновременно отражающих рефлексов (2.0.11)—(0.2.11) объясняется существованием двойников перестановки, у которых оси *c* параллельны, а оси *a* и *b* меняются местами.

Для монокристаллических пленок ромбической симметрии, которую имеет структура YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, при вращении вокруг оси [0 0 1] с учетом наличия двойников перестановки отражения от плоскостей {0.2.11} будут появляться через 90°. При случайных ориентациях зерен в плоскости срастания для любых угловых положений должна наблюдаться некоторая интенсивность отражения. На рис. 3, в показаны дифракционные пики (0.2.11), полученные при вращении пленки вокруг нормали к поверхности роста. Наблюдается полное отсутствие в пленке кристаллитов, находящихся в случайном срастании с поверхностью подложки. Эпитаксиальный рост пленок на подложках SrTiO<sub>3</sub> объясняется близостью параметров решеток YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ( $a \approx 3.82$ ,  $b \approx 3.89$  Å) с размерами перовскитового куба титаната стронция ( $a = 3.905$  Å).

Подложки MgO имеют близкий к YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> коэффициент термического расширения и совершенную спайность по {1 0 0}, что позволяет готовить поверхность роста без процессов химической обработки непосредственно перед напылением. Однако параметр решетки MgO составляет 4.21 Å, т. е. имеет место значительное несоответствие параметров решетки подложки и пленки. Возникающие напряжения на границе раздела пленка—подложка, вызванные несоответствием параметров решеток, могут «сбрасываться» путем образования промежуточного аморфного слоя. Однако полученные нами данные электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 4) показывают, что такой слой отсутствует, кристаллическая структура пленки формируется с первого слоя.

Дифрактограммы пленок, выращенных в оптимальных режимах на MgO, как и в случае пленок, приготовленных на SrTiO<sub>3</sub>, содержат только серии рефлексов (0 0 l) сверхпроводящей фазы 1—2—3 до высоких порядков (0.0.13). Ось с кристаллитов пленки перпендикулярна к плоскости срастания. Величина разориентации оси с пленок на MgO также определя-

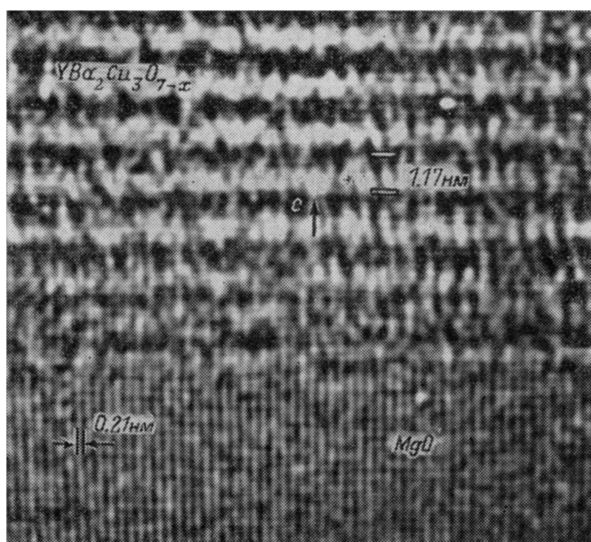


Рис. 4. Микрофотография структуры поперечного среза пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> на подложке MgO.

лась по кривым качания симметричных рефлексов (0 0 5) пленки в сравнении с полушириной пика (0 0 2) подложки (рис. 5, а, б). Подложка MgO состояла из блоков, разориентированных в пределах нескольких угловых минут. Полуширина кривой качания пленки составляла 19 угловых минут.

Как и в случае пленок, выращенных на титанате стронция, в пленках, синтезированных на MgO, все кристаллиты находились в эпитаксиальном срастании с подложкой, о чем свидетельствует появление отражений от плоскостей {0.2.11} через 90° (рис. 5, в).

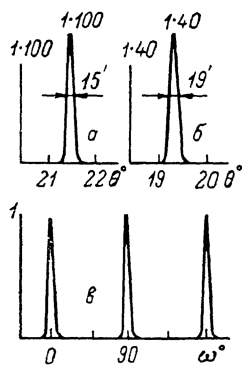


Рис. 5. Кривые качания симметричных рефлексов (002) подложки MgO (а) и (005) пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (б). Интенсивности отражения рефлекса (0.2.11) пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> при вращении на угол ω в плоскости подложки относительно ее направления [010] (в).

Таким образом, процесс безотжигового выращивания пленок YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> на разогретых подложках SrTiO<sub>3</sub> и MgO позволяет при повышенных давлениях кислорода осуществлять достаточную термализацию энергичных частиц, возникающих при применении методов импульсного лазерного испарения и магнетронного распыления. Он позволяет получать эпитаксиальные монокристаллические пленки, совершенство структуры которых практически полностью определяется совершенством структуры подложек. В то же время для монокристаллических пленок, как и для объемных монокристаллов и керамических образцов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, характерно наличие двойников перестановки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Головашкин А. И., Красносвободцев С. И., Печень Е. В., Родин В. В. // Информ. материалы рабочего совещания по проблемам ВТСП. Свердловск, 1987. Т. 1. С. 216—217.
- [2] Головашкин А. И., Екимов Е. В., Красносвободцев С. И., Печень Е. В. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 157—159.
- [3] Xi X. X., Linker G., Meyer O., Nold E., Obst B., Ratzel F., Smithey R., Strehlau B., Weschenfelder F., Ceerk J. // Z. Phys. B — Cond. Matter. 1989. V. 74. P. 13—19.
- [4] Печень Е. В., Варлашкин А. В., Головашкин А. И., Екимов Е. В., Красносвободцев С. И., Плешко Б. К., Шабанова Н. П. // Тр. I Всес. совещ. «Физикохимия и технология ВТСП». М., 1989. С. 350—351.
- [5] Мартовицкий В. П., Родин В. В. // Препринт ФИАН. 1988. № 35. 19 с.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Москва

Поступило в Редакцию  
9 ноября 1989 г.  
В окончательной редакции  
22 февраля 1990 г.