

Эпитаксиальные гетероструктуры сверхпроводник–сегнетоэлектрик для настраиваемых СВЧ-элементов

© Ю.А. Бойков, З.Г. Иванов*, Т. Клаесон*

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

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

(Поступила в Редакцию 1 августа 1996 г.)

Исследованы особенности формирования эпитаксиальных гетероструктур, включающих тонкие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и SrTiO_3 , на R -плоскости сапфира. Тонкий слой CeO_2 и эпитаксиальная комбинация $\text{CeO}_2/\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ были использованы в качестве буферных прослоек. Существенные различия наблюдались в температурных зависимостях ϵ для пленки SrTiO_3 в случае конденсаторных структур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Ag}/\text{SrTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Двухкратное уменьшение ϵ в пленке SrTiO_3 наблюдалось при приложении внешнего напряжения смещения $U_b = \pm 2.5 \text{ V}$ в случае плоскопараллельной конденсаторной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T < 100 \text{ K}$).

Низкое поверхностное сопротивление эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников при $f < 100 \text{ GHz}$ и температурах ниже температуры сверхпроводящего перехода T_c обуславливает перспективность их применения в СВЧ-технике. Возможность использования пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) для создания узкополосных фильтров, резонаторов, передающих линий и т. д. была продемонстрирована в ряде работ [1,2].

На основе эпитаксиальной гетероструктуры, включающей в себя наряду с пленками сверхпроводника тонкий слой сегнетоэлектрика, могут быть созданы СВЧ-элементы с перенастраиваемыми параметрами [3]. В таких элементах используется как способность сверхпроводника при $T < T_c$ обеспечивать распространение СВЧ-сигнала с минимальными потерями, так и существенная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ сегнетоэлектрика от приложенного внешнего электрического поля при температурах, близких к температуре Кюри T_c .

SrTiO_3 (STO) наряду с KTaO_3 [4] является одним из наиболее вероятных кандидатов для использования в эпитаксиальной комбинации с YBCO [3,5]. STO, строго говоря, не является сегнетоэлектриком, поскольку он обладает нулевой остаточной поляризацией вплоть до самых низких температур. Существенная зависимость ϵ в STO от приложенного внешнего электрического поля наблюдается при температурах ниже температуры фазового перехода (65 K для монокристаллов STO [6]).

Диапазон перенастройки и уровень паразитных потерь для СВЧ-элемента на основе эпитаксиальной комбинации сверхпроводник/сегнетоэлектрик зависят как от совершенства структуры пленок, составляющих гетероструктуру, так и от свойств материала использованного в качестве подложки. Сапфир благодаря своим уникальным диэлектрическим параметрам в СВЧ-диапазоне [7,8] является весьма привле-

кательным материалом для использования в качестве подложки. Ряд существенных проблем возникает, однако, при формировании эпитаксиальных пленок YBCO и STO на поверхности сапфира: 1) YBCO и STO взаимодействуют с Al_2O_3 (АО) при температурах $\approx 700^\circ\text{C}$ [8,9]; 2) имеет место значительная разница в параметрах кристаллических решеток и в температурных коэффициентах линейного расширения сапфира и YBCO, STO.

Для пленок YBCO, выращенных непосредственно на поверхности АО, характерна высокая плотность дефектов структуры в слое, прилегающем к межфазной границе. Эпитаксиальные пленки YBCO с высокой плотностью критического тока и малым поверхностным сопротивлением были выращены на сапфировой подложке, покрытой тонким буферным слоем CeO_2 (CeO) [7].

Эпитаксиальные двухслойные YBCO/STO и трехслойные YBCO/STO/YBCO системы являются базовыми структурами для создания настраиваемых компланарных и полосковых линий [3].

1. Эксперимент

Эпитаксиальные гетероструктуры, включающие в себя пленки YBCO, STO и буферный слой, были выращены на поверхности (1102) АО (R -плоскость сапфира) с использованием метода лазерного распыления (KrF , $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 30 \text{ ns}$). В качестве буферного слоя при приготовлении трехслойных систем YBCO/STO/YBCO (200 nm/500 nm/200 nm) и Ag/STO/YBCO (200 nm/500 nm/200 nm) на подложке из АО был использован тонкий (80 nm) эпитаксиально выращенный слой (001)CeO. При формировании гетероструктур YBCO/STO (200 nm/500 nm) и Ag/STO (200 nm/500 nm) был использован двухслойный буфер $\text{CeO}/\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CeO/SrBiNbO)

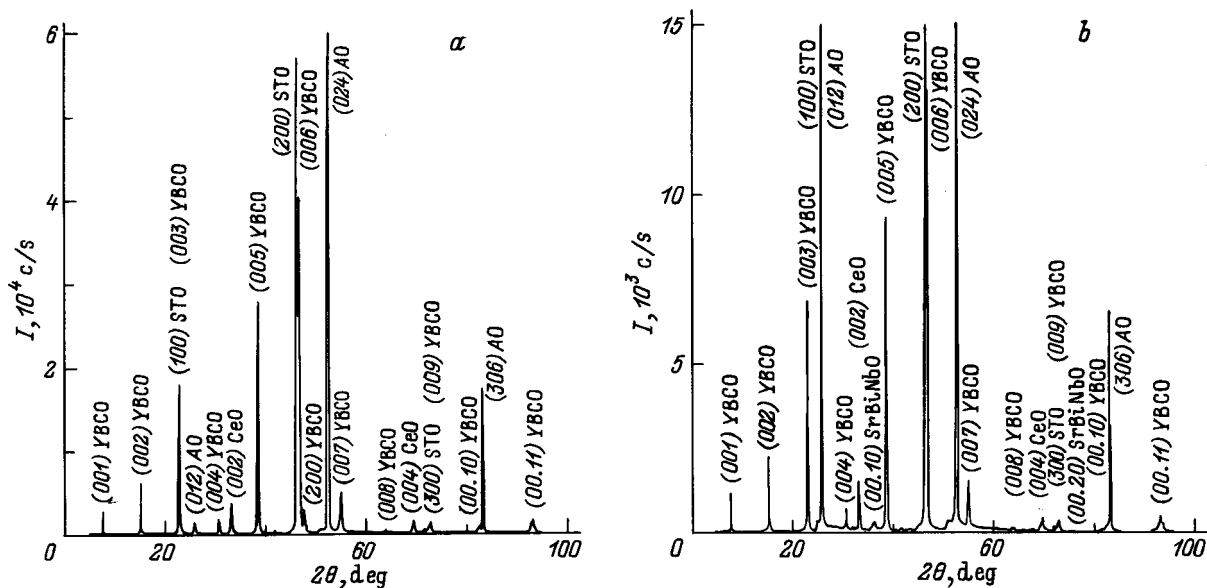


Рис. 1. Дифрактограммы ($\theta/2\theta$, $\text{CuK}\alpha$) для эпитаксиальных гетероструктур YBCO/STO/YBCO/CeO (a) и YBCO/STO/SrBiNbO/CeO (b), выращенных на (1102)AO.

(80 nm/20 nm). В качестве мишеней использовались прессованные шайбы соответствующего состава, приготовленные по стандартной керамической технологии. Плотность лазерного излучения на поверхности мишени Q , температура подложки T_s и давление кислорода P_O при формировании пленок YBCO и STO равнялись 1.5 J/cm^2 , 730°C и 0.2 mbar соответственно. Пленка CeO выращивалась на AO при $T_s = 750^\circ\text{C}$, $P_O = 0.1 \text{ mbar}$, а пленка SrBiNbO на поверхности CeO — при $T_s = 700^\circ\text{C}$, $P_O = 0.2 \text{ mbar}$.

Структура и фазовый состав сформированных гетероструктур контролировались с использованием дифрактометров Philips PW1710 ($\theta/2\theta$) и Siemens D5000 (ϕ -скан). Морфология поверхности слоев исследовалась с использованием микроскопа атомных сил.

Верхние электроды ($S = 310 \times 400 \mu\text{m}^2$) для измерения диэлектрической проницаемости ϵ и $\tan \delta$ слоя STO в случае гетероструктур YBCO/STO/YBCO и Ag/STO/YBCO были сформированы с использованием фотолитографии и ионного (Ar) травления. Встречно-штыревая конденсаторная структура была использована для исследования температурной зависимости диэлектрических параметров слоя STO в двухслойных гетероструктурах YBCO/STO и Ag/STO. Ширина зазора между электродами равнялась $15 \mu\text{m}$. Пленка серебра формировалась на свободной поверхности STO путем испарения исходного материала из вольфрамовой лодочки в вакууме 10^{-6} mbar .

T_c для пленки сверхпроводника определялась из данных по температурной зависимости сопротивления R , которое измерялось четырехзондовым методом. Создание "окон" в вышележащих слоях сверх-

проводника и сегнетоэлектрика при формировании контактов к нижней пленке YBCO осуществлялось с применением ионного травления.

Измерение емкости C и $\tan \delta$ проводилось на частотах 1–100 kHz с использованием прибора HP LCR 4263 A. Диэлектрическая проницаемость ϵ в случае плоскопараллельной конденсаторной структуры YBCO/STO/YBCO (Ag/STO/YBCO) рассчитывалась с использованием соотношения $\epsilon = Cd/S\epsilon_0$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Измерение C проводилось как при приложении постоянного напряжения смещения $U_b = \pm 2.5 \text{ V}$, так и без него. Положительным U_b считалось тогда, когда к верхнему электроду прикладывался "+".

2. Экспериментальные результаты

Дифрактограммы ($\theta/2\theta$) для гетероструктур YBCO/STO/YBCO/CeO/AO и YBCO/STO/SrBiNbO/CeO/AO приведены на рис. 1, ϕ -скан для (113)CeO-, (11.20)SrBiNbO-, (113)STO- и (117)YBCO-рентгеновских рефлексов от гетероструктуры YBCO/STO/SrBiNbO/CeO/AO показан на рис. 2. Индексация дифрактограмм произведена для псевдотетрагональной элементарной ячейки SrBiNbO. При расчете параметра c для пленки YBCO использовалось значение 2θ , соответствующее (00.11)YBCO-рентгеновскому пику. Ширина на половине высоты (200)STO-пика равнялась 0.07° , причем $\text{CuK}\alpha$ -дублет четко разрешался.

Пленки YBCO, выращенные на поверхности CeO/AO, состояли из кристаллических блоков со

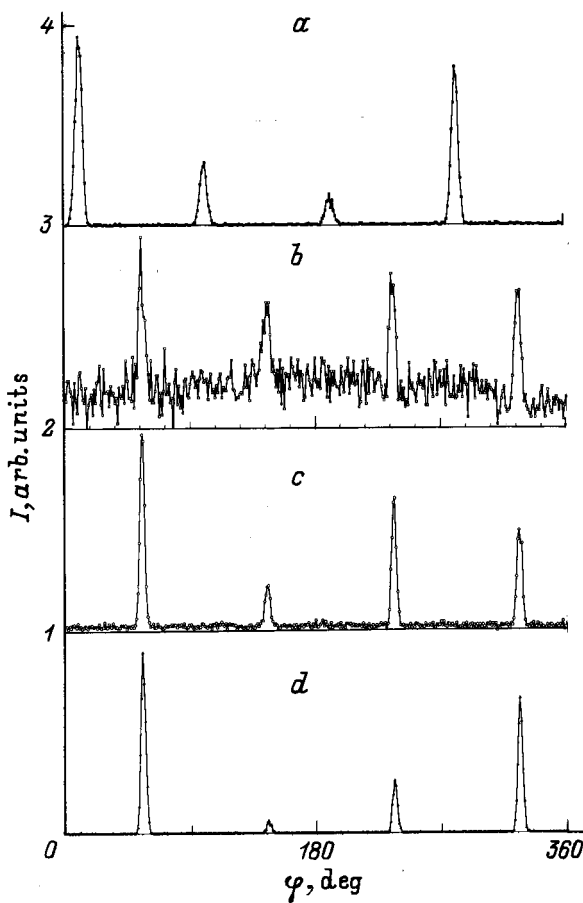


Рис. 2. Рентгеновский ϕ -скан для (113)GeO- (a), (11.20)SrBiNbO- (b), (113)STO- (c) и (117)YBCO-рефлексов (d) от гетероструктуры YBCO/STO/SrBiNbO/CeO, выращенной на (1102)АО.

средними размерами 300–500 μm (рис. 3). Система характерных углублений с диаметром 50–100 nm была обнаружена в области межкристаллических границ. Концентрация a -ориентированных зерен, для которых [001]YBCO параллельно плоскости подложки, не превышала 10^7 cm^{-2} .

T_c для пленок YBCO, выращенных на поверхности CeO/AO, STO/YBCO/CeO/AO и STO/SrBiNbO/CeO/AO, находилась в интервале температур 88–90 K. После формирования на поверхности пленки YBCO слоя STO T_c понижалась на 1–2 K.

Емкость C для плоскопараллельной и встречно-штыревой конденсаторных структур возрастала примерно втрое при понижении температуры в интервале 250–100 K (рис. 4). Значительное снижение ϵ пленки STO наблюдалось при приложении U_b к YBCO-электродам при $T < 100 \text{ K}$ (рис. 5, a).

Различия в абсолютных значениях C для исследованных конденсаторных структур при варьировании частоты в интервале 1–100 kHz не превышали 15 %.

3. Обсуждение полученных результатов

Гетероструктуры YBCO/STO/YBCO/CeO и YBCO/STO/SrBiNbO/CeO были выращены эпитаксиально на АО, причем (001)[010]YBCO//((100)[010]STO//((001)[110]CeO и (001)[010]YBCO//((100)[010]STO//((001)[010]SrBiNbO//((001)[110]CeO (рис. 1, 2).

Использование лазерного излучения низкой плотности ($Q \approx 1.0 \text{ J/cm}^2$) и относительно высокого давления кислорода в ростовой камере при выращивании буферного слоя позволило исключить формирование на поверхности АО стабильных зародышей (0001)Ce₂O₃, которые провоцируют появление в объеме пленки CeO кристаллических зерен с ориентацией (111)CeO//((1102)АО [8,10] (рис. 1).

Низкая плотность a -ориентированных зерен и отсутствие в объеме и на свободной поверхности YBCO включений побочных фаз (рис. 1, 3) позволяют говорить о незначительном отклонении состава сформированных пленок от стехиометрического. Концентрация кристаллических блоков в исследованных пленках хорошо коррелирует с приводимыми в литературе значениями плотности винтовых дислокаций в эпитаксиальных слоях YBCO. На поверхности блоков при размерах области сканирования ($\approx 1 \mu\text{m}$) удалось разрешить ступени роста с высотой $\sim 12 \text{ \AA}$. Спирали роста, в центре которых расположены винтовые дислокации, имели искаженный вид. Низкие значения параметра $c = 11.65\text{--}11.66 \text{ \AA}$ для сформированных пленок YBCO на CeO/AO обусловлены растягивающими напряжениями, действующими в плоскости подложки. Обеднение пленки YBCO кислородом в процессе формирования на ее поверхности слоя STO приводило к возрастанию параметра c до 11.69–11.70 \AA и являлось причиной понижения T_c .

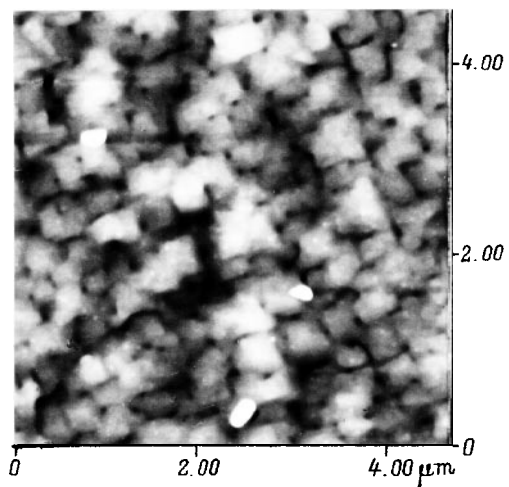


Рис. 3. Снимок поверхности пленки YBCO, выращенной на CeO/AO. Поверхность пленки исследовалась с использованием микроскопа атомных сил, масштаб на рисунке указан в μm .

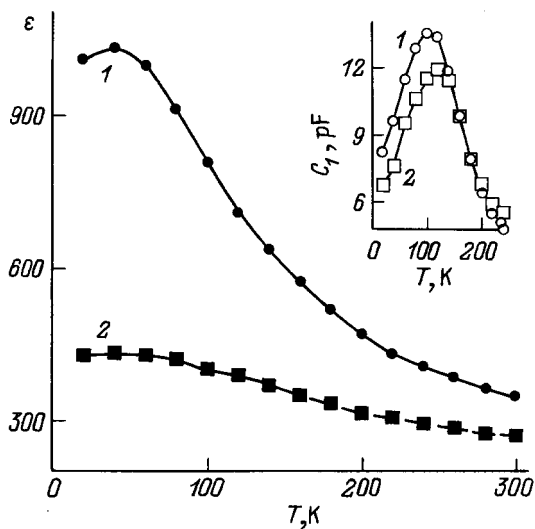


Рис. 4. Изменение с температурой ϵ пленки STO для YBCO/STO/YBCO (1) и Ag/STO/YBCO (2) плоскопараллельных конденсаторных структур. На вставке — изменение с температурой емкости C_1 встречно-штыревых конденсаторных структур: 1 — YBCO/STO, 2 — Ag/STO; $f = 100$ kHz.

Тонкая эпитаксиальная антидиффузионная прослойка SrBiNbO была введена между пленкой сегнетоэлектрика и буферным слоем для того, чтобы понизить интенсивность химического взаимодействия между ними. Пленка STO в случае ее формирования непосредственно на поверхности CeO имела поликристаллическую структуру при двух четко выраженных преимущественных ориентациях кристаллитов: (100) и (110)STO. Послойный эпитаксиальный рост с-ориентированной пленки SrBiNbO может быть легко реализован на подложке, выполненной из материала с малой разницей в параметрах кристаллических решеток [10]. Малая ширина (200)STO пика на дифрактограмме ($\theta/2\theta$) и четкое разрешение $\text{CuK}\alpha$ -дублета позволяют говорить о высоком совершенстве структуры пленки STO.

Значения ϵ для пленки STO ($T = 300$ K) в случае YBCO/STO/YBCO конденсаторной структуры близки к соответствующим данным для объемных монокристаллов титаната стронция. Малая разница в параметрах кристаллических решеток при сопряжении (001)YBCO и (100)STO позволяет формировать слой STO с низкой плотностью дефектов структуры у межфазной границы [5]. Диффузионный поток ионов кислорода из слоя оксидного сверхпроводника способствует нейтрализации вакансий кислорода, которые могут накапливаться на границе сегнетоэлектрик–электрод благодаря ”встроенному” внутреннему электрическому полю. В интервале температур 60–120 K изменение диэлектрической проницаемости подчинялось соотношению Кюри–Вейсса

$\epsilon = A/(T - T_c)$, где A — константа. Диэлектрическая проницаемость ϵ пленки STO возросла примерно втрое при понижении температуры в интервале 77–300 K, что несколько ниже соответствующих данных для объемных монокристаллов STO, однако существенно превосходит отношение $\epsilon(77 \text{ K})/\epsilon(300 \text{ K})$ для исследованных в [5,11] пленок STO.

Отметим, что $\tan \delta$ пленки STO слабо зависел от температуры и находился в пределах 0.01–0.04 ($f = 100$ kHz).

Низкие абсолютные значения и слабая температурная зависимость ϵ для пленки STO в случае Ag/STO/YBCO-конденсаторной структуры, по-видимому, обусловлены формированием барьера Шоттки на границе Ag/STO [12]. Емкостная структура Ag/STO/YBCO может рассматриваться как состоящая из двух конденсаторов, соединенных последовательно. Один из конденсаторов представляет емкость собственно слоя STO, а другой — емкость обедненного слоя у границы Ag/STO. Эффективная диэлектрическая проницаемость обедненного слоя существенно понижена вследствие диэлектрического насыщения в сильном электрическом поле [13].

Влияние обедненного слоя на границе Ag/STO на измеряемую емкость встречно-штыревой конденсаторной структуры C_1 незначительно вследствие относительно большой ширины зазора между электродами. В соответствии с ожиданиями близкие температурные зависимости и абсолютные значения C_1 были получены для встречно-штыревых конденсаторных структур с YBCO- и Ag-электродами. Положение максимума на зависимости $C_1(T)$ слабо зависело от типа материала, использованного в качестве электродов. При анализе причин появления максимума на зависимости $C_1(T)$ при существенно более высоких температурах (100–120 K) (вставка на рис. 4), чем в случае плоскопараллельной конденсаторной структуры YBCO/STO/YBCO, следует учитывать: 1) возможность сложного легирования слоя STO в результате его взаимодействия с SrBiNbO; 2) неоднородность электрического поля в слое STO при использовании встречно-штыревых электродов; 3) наличие существенной анизотропии ϵ в STO [6].

Существенное снижение ϵ в слое STO под действием внешнего напряжения смещения ($U_b = \pm 2.5$ V, $T < 100$ K) имело место в случае конденсаторной структуры YBCO/STO/YBCO (рис. 5, a). Максимум на зависимости $\epsilon(U_b)$ наблюдался при $U_b \approx 0$, что говорит о несущественных отличиях в электрических параметрах нижнего и верхнего YBCO-электродов и об идентичности структуры соответствующих межфазных границ. Значения $\Delta\epsilon/\epsilon$ YBCO/STO/YBCO-конденсаторной структуры при $U_b = 0.5$ V в 2–3 раза превышали соответствующие данные, полученные в случае замены верхнего YBCO-электрода на металлический [5,11] (рис. 5).

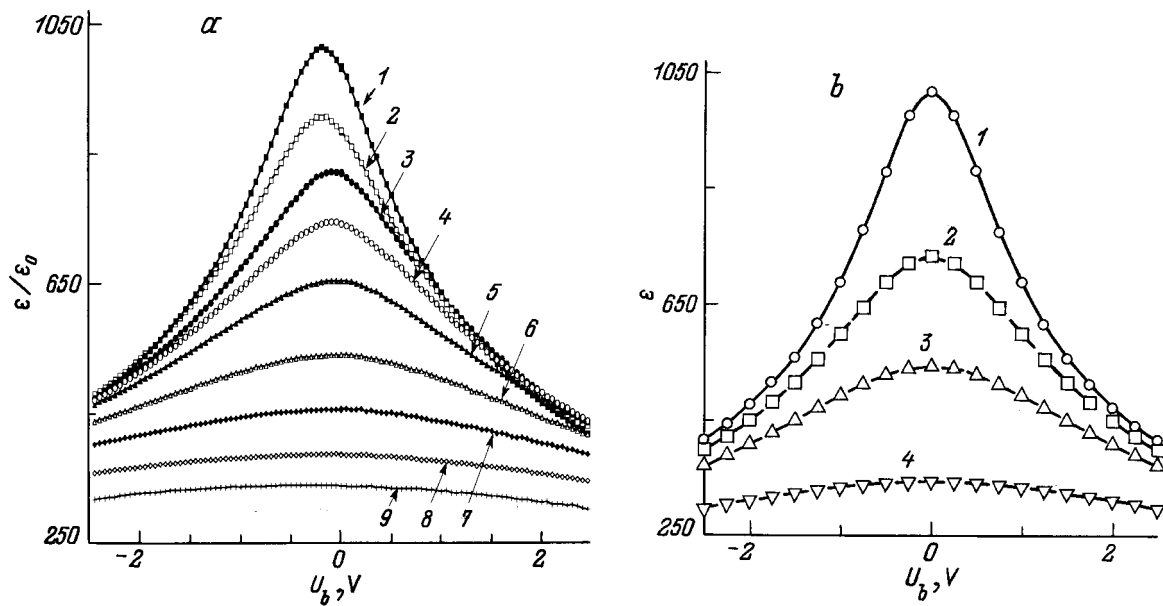


Рис. 5. а) Зависимость ϵ пленки STO в конденсаторной структуре YBCO/STO/YBCO от U_b при 60 (1), 81 (2), 94 (3), 109 (4), 131 (5), 169 (6), 202 (7), 256 (8) и 298 К (9); $f = 100$ kHz. б) Расчетные зависимости $\epsilon(U_b)$ для пленки STO (500 nm) при 60 (1), 109 (2), 169 (3) и 298 К (4).

Зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля E для параэлектрической фазы материала, обладающего структурой кубического перовскита, может быть представлена в виде [14,15]

$$\epsilon(E, T) = \epsilon(0, T) / [1 + E/E_1(T)^2]^{1/3}, \quad (1)$$

где $\epsilon(0, T)$ — диэлектрическая проницаемость при $E = 0$, а $E_1(T) = A_1 \epsilon(0, T)^{-3/2}$, A_1 — постоянная.

На рис. 5, б показаны рассчитанные с использованием соотношения (1) зависимости $\epsilon(U_b)$ для пленки STO при $T = 60, 109, 169$ и 298 К. Падение напряжения в области пространственного заряда у границ YBCO/STO не учитывалось, связь между приложенным внешним напряжением и электрическим полем задавалась соотношением $U_b = Ed$. При определении постоянной A_1 использовалось измеренное значение ϵ для пленки STO при $T = 60$ К и $E = 20$ кВ/см. Сравнение данных, представленных на рис. 5, а и б, позволяет говорить о хорошем соответствии экспериментально полученных и теоретических зависимостей $\epsilon(U_b)$.

Таким образом, в настоящей работе метод лазерного распыления был успешно использован для выращивания эпитаксиальных гетероструктур YBCO/STO/YBCO/CeO и YBCO/STO/SrBiNbO/CeO на (1102)AO. Использование двухслойного буфера SrBiNbO/CeO позволяет обеспечить эпитаксиальный рост пленки (100)STO на поверхности сапфира.

Для конденсаторной структуры YBCO/STO/YBCO при использовании пленок YBCO в качестве верхнего и нижнего электродов

конденсаторной структуры характерна низкая величина напряженности встроенного внутреннего электрического поля.

Двухкратное снижение ϵ в пленке STO наблюдалось при приложении к YBCO-электродам $U_b = \pm 2.5$ В.

Финансовая поддержка для выполнения данной работы была частично получена по проекту Российского фонда фундаментальных исследований № 95-02-04186-а.

Список литературы

- [1] D.C. DeGroot, J.A. Beall, R.B. Marks, D.A. Rudman. IEEE Trans. Appl. Supercond. **5**, 2272 (1995).
- [2] S.S. Gevorgian, D.I. Kaparkov, O.G. Vendik. Proc.-Microw. Antennas Propag. **141**, 501 (1995).
- [3] O.G. Vendik, L.T. Ter-Martirosyan, A.I. Dedyk, S.F. Karmanenko, R.A. Chakalov. Ferroelectrics **144**, 33 (1993).
- [4] Yu.A. Boikov, Z.G. Ivanov, A.L. Vasiliev, I. Pronin, E. Olsson, T. Claeson. Appl. Phys. Lett. **67**, 2708 (1995).
- [5] Yu.A. Boikov, Z.G. Ivanov, A.L. Kiselev, E. Olsson, T. Claeson. J. Appl. Phys. **78**, 4591 (1995).
- [6] R.C. Neville, B. Hoeneisen, C.A. Mead. J. Appl. Phys. **43**, 2124 (1972).
- [7] B.F. Cole, G.-G. Liang, N. Newman, K. Char, G. Zaharchuk, J.S. Martens. Appl. Phys. Lett. **61**, 1727 (1992).
- [8] A.P. Bramley, S.M. Morley, C.R.M. Grovenor, B. Pecz. Appl. Phys. Lett. **66**, 517 (1995).
- [9] C.T. Cheung, E. Ruckenstein. J. Mater. Res. **4**, 1 (1989).

- [10] Yu.A. Boikov, T. Claeson. J. Appl. Phys. To be published (1996).
- [11] A. Walkenhorst, C. Doughty, X.X. Xi, S.N. Mao, Q. Li, T. Venkatesan, R. Ramesh. Appl. Phys. Lett. **60**, 1744 (1992).
- [12] J.R. Slack, J.R. Burfoot. J. Phys. **C 4**, 890 (1971).
- [13] J.J. Lee, C.L. Thio, S.B. Desu. J. Appl. Phys. **78**, 5073 (1995).
- [14] A. Outzourhit, J.U. Trefny, T. Kito, B. Yarar. J. Mat. Res. **10**, 1411 (1995).
- [15] K.M. Johnson. J. Appl. Phys. **33**, 2826 (1961).