

05;11;12

Получение толстых пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на сапфире с подслоем оксида церия

© Е.К. Гольман, Д.А. Плоткин, С.В. Разумов, А.В. Тумаркин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 28 апреля 1998 г.)

Показана возможность получения высококачественных пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ толщиной до $2.6 \mu\text{m}$ методом магнетронного распыления на постоянном токе. Обнаружено, что включения, состоящие из CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, сосуществуют с растущей пленкой и являются "стоками" дефектов, нестехиометричных атомов и механических напряжений. Методами рентгеновской дифракции и резерфордского обратного рассеяния установлено, что в предложенном технологическом режиме структурное совершенство пленок улучшается с увеличением толщины.

Введение

Пленки YBCO толщиной $0.6\text{--}2.6 \mu\text{m}$ являются многообещающим материалом для создания приборов СВЧ диапазона и приборов силовой электроники. Для СВЧ применений необходимо, чтобы толщина пленки превышала несколько лондоновских глубин проникновения λ_L , в противном случае возрастают потери СВЧ сигнала. Величина λ_L составляет примерно $140\text{--}180 \text{ nm}$ для совершенного кристалла вдоль оси c элементарной ячейки [1] и значительно увеличивается в реальных пленках вследствие их структурного несовершенства: наличия точечных дефектов, межзеренных границ и т. п. Это значит, что необходимо получать пленки удовлетворительного качества толщиной свыше $0.5 \mu\text{m}$. Однако попытки роста толстых пленок сталкиваются со значительными трудностями, связанными с ухудшением качества структуры с толщиной и сменой ориентации растущей пленки. Пленки YBCO с осью c элементарной ячейки, ориентированной перпендикулярно поверхности подложки (c -ориентация), являются оптимальными с точки зрения электрофизических свойств и применения в СВЧ приборах. Начиная с некоторой критической толщины t_c начинает преобладать рост зерен с осью c , параллельной поверхности (a -ориентация). У a -ориентированных пленок плотность критического тока на порядок ниже, а величина λ_L в три раза выше. Таким образом, перед нами стоит задача избежать смены ориентации растущей пленки при напылении пленок толщиной $0.5\text{--}1.5 \mu\text{m}$.

Исследования ориентации при росте пленок YBCO проводились во многих работах [1–4]. Можно считать установленным фактом, что образование a -ориентированных зерен происходит при более низкой температуре, чем c -ориентированных, вне зависимости от материала подложки (проводились исследования роста как на подложках с хорошим согласованием параметров решеток между подложкой и пленкой (STO , LaAlO_3), так и для подложек с плохим согласованием (MgO), а также на предварительно напыленной тонкой c -ориентированной YBCO пленке). В пленках, выращенных при температу-

ре, оптимальной для формирования c -ориентированных зерен, наблюдались также и a -ориентированные включения, которые обнаруживались либо на границе раздела пленка–подложка [4,5], либо на некоторой толщине пленки [1,3]. В любом случае, начиная с критической толщины t_c , преобладал рост a -ориентированной фазы. В работе [4] высказано предположение, что рост вдоль оси a является более быстрым вследствие того, что элементарной ячейке легче "выстраиваться" к граням $a\text{--}c$ и $b\text{--}c$, чем к грани $a\text{--}b$, в то время как ориентация зерен, образующихся на подложке на начальных стадиях роста, зависит от температуры. Данная гипотеза объясняет тот факт, что относительный объем фазы a увеличивался с толщиной во всех экспериментах. Компьютерные расчеты [4] показали, что при отношении скоростей роста $10:1$ содержание a -ориентированной фазы на поверхности увеличивается с 2 до 100% по мере роста пленки до толщины 300 nm . Эти результаты согласуются с экспериментом [4]. С другой стороны, в [6] делается вывод о том, что a -ориентированный рост термодинамически предпочтителен, в то время как c -ориентированный предпочтителен кинетически и возможен только при высоком пересыщении. Другая гипотеза состояла в том, что к смене ориентации растущей пленки приводит охлаждение ее поверхности. По данным [1,2], для того чтобы образование зерен a -фазы стало преобладать, температура растущей поверхности должна понизиться на 120°C . Предложено несколько возможных механизмов подобного охлаждения, хотя прямыми наблюдениями столь большое падение температуры подтверждено не было; однако авторы [2] сумели добиться увеличения величины t_c до нескольких микрон, используя линейное или пошаговое увеличение температуры с ростом пленки. Тем не менее структурное совершенство этих пленок ухудшалось с толщиной, а объем фазы a -ориентированной фазы увеличивался, хотя и оставался достаточно малым.

Можно предположить, что как a -, так и c -ориентированные зерна образуются на поверхности подложки, а также на поверхности существующих зерен. Скорость их

образования зависит от температуры, пересыщения, ориентации (c - и a -) предыдущего слоя и наличия дефектов на поверхности.

Недавно нами изучался рост вторичных диэлектрических фаз (включений) на начальных стадиях роста пленок YBCO [7]. Было обнаружено, что данные включения состоят из CuO и $YBa_2Cu_3O_8$ фаз, их концентрация изменяется со временем при росте первых слоев пленки и затем достигает уровня насыщения около 10^9 cm^{-2} . Эти включения могут сосуществовать с растущей пленкой и являться "стоками" дефектов, нестехиометричных атомов и механических напряжений. Являясь диэлектриками, они не ухудшают сверхпроводниковых и СВЧ свойств пленок YBCO [8]. В данной работе мы предполагаем, что вторичные фазы могут влиять на соотношение скоростей роста a - и c -ориентированных YBCO (123) фаз, и изучаем пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ толщиной 0.3–2.6 μm , условия роста которых обеспечивали образование диэлектрических включений.

Эксперимент

Напыление пленок производилось в планарной магнетронной системе постоянного тока в атмосфере чистого кислорода при давлении 1 Torr. Обогащенная кислородом атмосфера обеспечивает полное окисление включений, что определяет их диэлектрические свойства и возможность использования в СВЧ приборах. В качестве подложки использовался сапфир [1102] (r -срез) с подслоем оксида церия толщиной 200 Å смешанной (001)/(111) ориентации [9]. Напыление проводилось при двух значениях тока разряда: 400 и 200 mA, что обеспечивало две различные скорости осаждения. В первые 30 min напыления ток разряда увеличивался, а затем оставался неизменным. Температура подложкодержателя поддерживалась на уровне 650°C и не увеличивалась во время напыления. Время осаждения варьировалось от 5 до 45 h.

Толщина полученных пленок измерялась с помощью профилометра DEKTAK 3030 и составила от 0.1 до 2.6 μm . Скорость осаждения, найденная исходя из значений толщины, составляла 10.5 Å/min ($\pm 5\%$) для тока 400 mA и 3 Å/min ($\pm 5\%$) для тока 200 mA. Необходимо отметить, что двукратное уменьшение тока разряда (и соответственно скорости распыления) приводит к трехкратному уменьшению скорости роста. Это является свидетельством того, что скорость роста довольно низка и близка к кинетическому минимуму, при котором все приходящие на подложку атомы реиспаряются и пленка не растет.

Структурное совершенство выращенных пленок было исследовано с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku-Dmax Gagerflex diffractometer. Содержание c - и a -ориентированной фазы было рассчитано исходя из относительной интенсивности YBCO пиков: (005)

(c -ориентация) и (200) (a -ориентация). Для этого сравнивались интегральные интенсивности пиков, полученные из кривой качания и нормированные к интенсивностям для порошковых образцов (мы следовали методике, описанной в [1]). Значения ширины на полувысоте (005) пика по кривой качания использовались для оценки степени разориентации пленки вдоль оси c .

Кроме этого, для анализа структуры пленок использовался метод резерфордского обратного рассеяния (ROP). Метод ROP ионов средних энергий при использовании электростатического анализатора обеспечивает разрешение по глубине около 5 Å и дает информацию о структурном совершенстве пленок вдоль оси c , позволяя сравнивать качество структуры пленок на фиксированной глубине.

Морфология поверхности пленок исследовалась с использованием растровой электронной микроскопии. Концентрация и средние размеры объектов на поверхности были получены при помощи специально разработанной компьютерной программы.

Для сравнения электрических свойств пленок были выбраны наиболее чувствительные к структурному совершенству и ориентации параметры — плотность критического тока j_c и СВЧ поверхностное сопротивление R_s . Плотность критического тока измерялась бесконтактным методом при 77 K, поверхностное сопротивление — в медном резонаторе при 77 K на 60 GHz.

Результаты

На рис. 1, a, b показана зависимость полной ширины на полувысоте пика (005) YBCO от толщины пленки, полученная при φ -сканировании. Ясно видна тенденция к уменьшению степени разориентации пленки вдоль оси c при обеих скоростях осаждения. Вклад эффекта уширения из-за конечной толщины пленки является незначительным; его можно оценить по [10] как 0.1° для самой тонкой пленки (толщиной 0.1 μm). Приборная погрешность равна для всех образцов и не превышает 0.1° , т.е. кривые на рис. 1 отражают действительное улучшение структурного совершенства пленок с толщиной. В то время как ширина пика (005) на полувысоте для относительно тонких пленок толщиной 0.1–0.3 μm относительно большая — $1-1.1^\circ$, значение $0.7-0.8^\circ$, которое достигается для пленок толщиной 0.5 μm , является стандартным для наших пленок, применяемых в СВЧ приборах, а величины $0.45-0.5^\circ$, наблюдаемые для пленок толщиной 1–2 μm , близки к наименьшим значениям, сообщаемым в литературе для значительно более тонких пленок.

Одновременно с уменьшением ширины пика (005) на полувысоте содержание a -ориентированной фазы уменьшается с ростом толщины. На рис. 2 эта зависимость показана для тока разряда 400 mA. Заметим, что относительный объем a -фазы уменьшается с ростом толщины быстрее, чем если бы исходное количе-

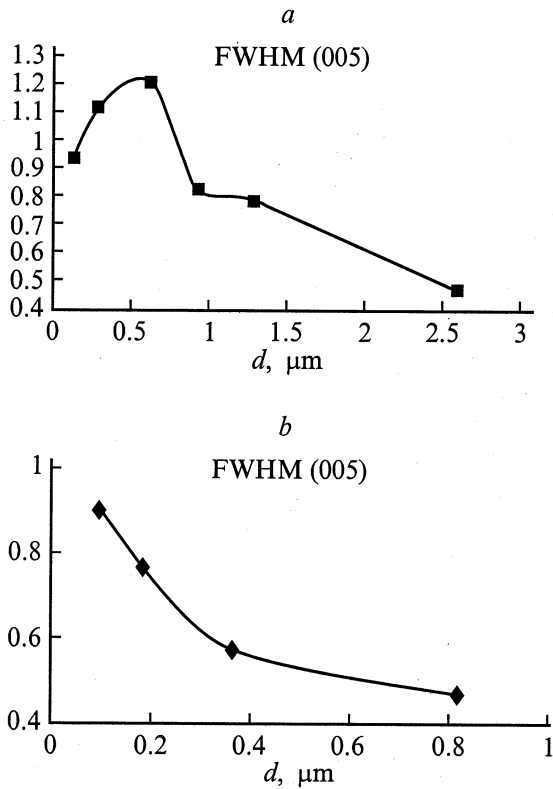


Рис. 1. Зависимость ширины (005) YBCO пика на полувысоте кривой качания от толщины пленки. Ток, мА: *a* — 400, *b* — 200.

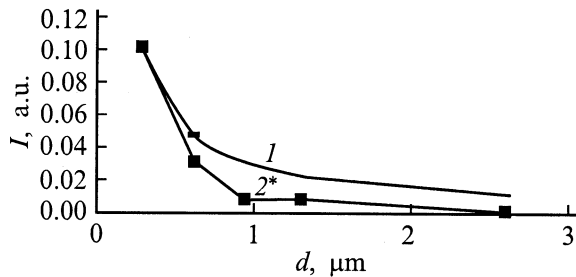


Рис. 2. Количество a -ориентированных зерен: 1 — без отжига, 2 — с нормировкой; ток 400 мА; * — нормировка с весовым фактором: $R = I(200)/T(200)/(I(005)/T(005) + I(200)/T(200))$, $T(200) = 28.7$, $T(005) = 11.2$.

ство a -ориентированных зерен сохранялось неизменным (рис. 2). Это значит, что происходит некоторая рекристаллизация: отжиг в атмосфере чистого кислорода и при постоянном потоке компонентов YBCO на подложку. Для всех пленок, напыленных при меньшей скорости осаждения (ток 200 мА), и для пленок толщиной 2.6 μm , напыленных при токе разряда 400 мА, зерна a -фазы не были обнаружены при рентгеновском анализе, т.е. интенсивность пика (200) была ниже порога разрешения нашей рентгеновской аппаратуры. Это предполагает верхнюю границу относительного объема a -фазы $\sim 5\%$.

Исследования поверхности пленок с помощью растрового электронного микроскопа выявили два типа макродефектов: дырки и включения вторичных фаз (рис. 3). При этом дырок больше на поверхности более толстых пленок, а включений — на поверхности более тонких; вероятно также присутствие медленно растущих включений на дне дырки. Общая концентрация макродефектов остается на уровне около $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, что является величиной, близкой к уровню насыщения в зависимости концентрации островков вторичных фаз от времени на начальных стадиях роста пленок YBCO [11].

Анализ с помощью РОР, при котором сравнивались значения величины деканализации $\chi(50)$, подтвердил, что с ростом толщины пленок улучшается ориентация структуры. Значение $\chi(50)$ пропорционально отношению сигналов канализованного к неканализованному на глубине 50 нм от поверхности пленки.

Сигнал, деканализованный χ , выше для пленок с большей концентрацией дефектов, промежуточных слоев и нарушений в решетке. Он также растет с увеличением разориентации зерен вдоль каналов, перпендикулярных

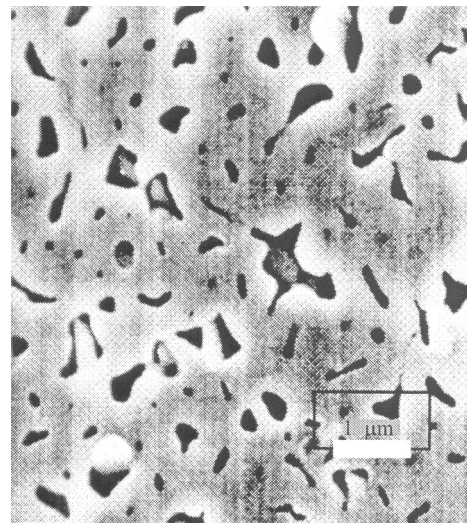


Рис. 3. Поверхность (сканирующая электронная микроскопия).

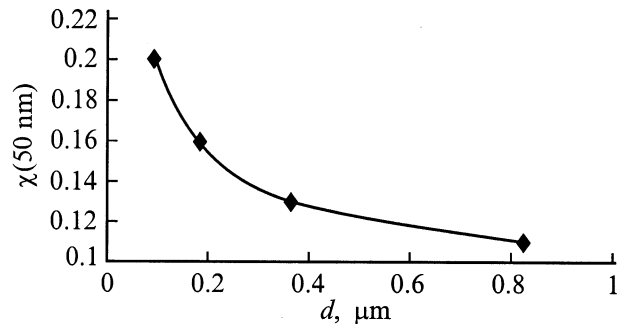


Рис. 4. Зависимость отношения канализованного и случайного сигналов в спектре резонансного обратного рассеяния от толщины пленки.

| Образец | Ток, А | Толщина, 10^{15} ат./ cm^2 | Толщина, μm | $\chi(50\text{ nm})$ | $D, 10^{-19} cm^2/at.$ | $\chi(0)$ |
|-------------------------|--------|--------------------------------|------------------|----------------------|------------------------|-----------|
| 507 | 0.4 | 770 | 0.11 | 0.2 | 1.4 | 0.14 |
| 508 | 0.2 | 620 | 0.093 | 0.2 | 2 | 0.1 |
| 509 | 0.2 | 1250 | 0.183 | 0.16 | 2 | 0.07 |
| 513 | 0.2 | 2000 | 0.366 | 0.13 | 1.4 | 0.06 |
| 516 | 0.6 | 3100 | 0.4 | 0.17 | 1.4 | 0.1 |
| 512 | 0.2 | > 4000 | 0.8235 | 0.11 | 1.2 | 0.06 |
| 515 | 0.4 | > 8000 | 2.6 | 0.11 | 1.3 | 0.065 |
| Монокристалл | | | | | 0.7 | 0.03 |
| (теоретический минимум) | | | | | 0.2 | 0.015 |

П р и м е ч а н и е. Толщина измерена с помощью POP и только для пленок толщиной менее $0.5\ \mu m$.

поверхности. Результаты сравнения для пленок, напыленных при 200 mA , показаны на рис. 4. Зависимость $\chi(t)$, где t — расстояние от поверхности пленки, дает также информацию о типах дефектов. В нашем случае указанная зависимость может быть аппроксимирована линейной функцией $\chi = \chi(0) + Dt$. Значения $\chi(0)$, $\chi(50)$ и D приведены в таблице; $\chi(0)$ и D , измеренные для монокристалла и рассчитанные методом Монте-Карло для совершенного кристалла, также приведены в таблице. Заметим, что для оценки структурного совершенства выбиралась величина $\chi(50)$, наблюдаемая непосредственно, в то время как и $\chi(0)$, и D получаются в результате аппроксимации. Величина D отражает наличие дефектов в объеме пленки, таких как точечные дефекты и дислокации. Концентрация этих дефектов может быть оценена, если известен их тип; в предположении, что дефектами являются дислокации, мы оценили их концентрацию как $5 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$. В свою очередь различие между измеренным и теоретическим значениями χ возникает из-за разориентации зерен относительно оси c или наличия на поверхности неканалирующей фазы. В первом случае наши пленки должны были бы иметь разориентацию порядка $0.12\text{--}0.45^\circ$, что меньше наблюдаемого при рентгеновском анализе. Второй вариант кажется более вероятным, так как макродефекты, которые видны на микрофотографиях поверхности пленок, скорее всего не являются каналирующими. Вклад включений из вторичных фаз на поверхности в неканалирующий сигнал пропорционален их концентрации и среднему размеру, в то время как вклад дырок зависит также от их глубины. Учитывая оба типа макродефектов, мы должны уменьшить значение $\chi(0)$ для c -ориентированной фазы до 0.11 у лучших пленок. Эта величина близка к измеряемой у монокристаллов.

Измерения плотности критического тока показали менее однозначные результаты. Зависимость плотности критического тока от толщины пленки имела нерегулярный характер, j_c изменялась между $0.9 \cdot 10^6$ и $2 \cdot 10^6\text{ A/cm}^2$. Необходимо отметить, что оба значения характерны для хороших пленок. Лучшие результаты получены для пленок средних толщин. Возможным объяснением данному эффекту может служить наличие ди-

электрических макродефектов; неизвестно, каким образом они влияют на критический ток, регистрируемый бесконтактным индуктивным методом. Измерения на СВЧ показали, что поверхностное сопротивление всех пленок толщиной свыше $0.2\ \mu m$ составляет менее $50\text{ m}\Omega$ на 60 GHz при 77 K . Исследование характеристик СВЧ приборов (фильтров), изготовленных на основе наших пленок, позволили сравнить свойства пленок различной толщины более тщательно. Результаты данного исследования будут сообщены позже.

Можно заключить, что структурное совершенство полученных пленок, которое было достаточно низким у пленок толщиной $0.1\text{--}0.3\ \mu m$, улучшалось с ростом толщины пленок, и для пленок толщиной $1\text{--}2\ \mu m$ приближалось к лучшим результатам, полученным в процессах, оптимизированных для роста тонких однофазных YBCO пленок. Содержание a -фазы также уменьшалось с ростом толщины и происходила рекристаллизация выросших вначале зерен a -фазы. О получении пленок YBCO толщиной $1\text{--}2\ \mu m$ с высоким структурным совершенством и низким содержанием a -ориентированной фазы сообщалось и ранее, однако тенденция к уменьшению указанных параметров с ростом толщины является новым фактом. Учитывая, что рост a -ориентированной фазы превалирует при более низких температурах [1,2], можно сделать вывод, что в нашем случае не происходит охлаждения поверхности растущей пленки. Так как нагревание поверхности является маловероятным (не существует механизма такого нагревания для толстых пленок при постоянной температуре нагревателя), температура поверхности не меняется настолько, чтобы это повлияло на ориентацию пленки. Таким образом, должны превалировать какие-то другие факторы, среди которых налицо лишь присутствие макродефектов. Физика их взаимодействия с растущей пленкой остается пока не исследованной. Они определенно действуют как стоки дефектов и нестехиометричных атомов. Кроме того, они могут действовать как предпочтительные места для зародышеобразования a -фазы, ограничивающие ее рост и изменяющие соотношение объема c - и a -ориентированных зерен в пользу фазы c -ориентации. Представленные выше результаты позволяют нам предположить, что явление

образования вторичных фаз и макродефектов может быть использовано при выращивании высококачественных YBCO пленок требуемой толщины.

В итоге, результаты исследования толстых (до $2.6 \mu\text{m}$) пленок YBCO показали, что содержание a -ориентированной фазы уменьшается с ростом толщины (в противоположность результатам, опубликованным ранее) и составляет менее 0.5% у самых толстых пленок ($2.6 \mu\text{m}$), выращенных при токе разряда 400 мА, и для всех пленок, полученных при 200 мА. Ориентация c -фазы также улучшается с толщиной, что подтвердили исследования с помощью POP и рентгеновской дифрактометрии. Среди возможных причин такого явления отмечено наличие макродефектов. Предполагается, что эти дефекты, обнаруженные с помощью растровой электронной микроскопии, стабилизируют рост c -ориентированной фазы и препятствуют росту a -фазы. Для выяснения механизма улучшения структуры и роли макродефектов в указанном процессе необходимо проводить дальнейшие исследования роста пленок YBCO при наличии диэлектрических включений. В частности, вопрос о том, какую толщину высококачественных c -ориентированных пленок можно получить, представляет практический интерес.

Список литературы

- [1] *Vassenden F., Linker G., Geerk J.* // Physica C. 1991. Vol. 175. P. 566–572.
- [2] *Sievers S., Mattheis F., Krebs H.* // Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 5545–5548.
- [3] *Carim A.H., Basu S.N., Muenchausen R.E.* // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. N 8. P. 871–873.
- [4] *Nieh C.W., Anthony L., Josefowicz J.Y.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. P. 2138–2140.
- [5] *Garcia-Gonzalez E., Wagner G., Reedyk M.* // Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 353–359.
- [6] *Pennycook S.J., Chisholm M.F., Jesson D.E.* et al. // Physica C. 1992. Vol. 202. P. 1–11.
- [7] *Hollmann E.K., Goldrin V.I., Plotkin D.A.* et al. // Tech. Phys. Lett. 1996. Vol. 22. N. 11. P. 942–943.
- [8] *Tian Y.J., Guo L.P., Li L.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65. P. 234–238.
- [9] *Hollmann E.K., Zaitsev A.G., Loginov V.E.* et al. // J. Phys. D. 1993. Vol. 26. P. 504–506.
- [10] *Gong J.P., Kawasaki M., Fujito K.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 3280–3286.
- [11] *Hollmann E.K., Goldrin V.I., Plotkin D.A.* et al. // Phys. Sol. St. 1997. Vol. 39. N 2. P. 189–191.