ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 621.315.592

ВЫРАЩИВАНИЕ НА КРИСТАЛЛАХ MgO ПЛЕНОК YBa₂Cu₃O₇ С НАКЛОНОМ CuO-ПЛОСКОСТЕЙ К ПОВЕРХНОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНО ОСИ [100]

© 2019 г. Е. А. Степанцов^{1,*}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: stepantsov@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 19.03.2018 г. После доработки 27.03.2018 г. Принята к публикации 02.04.2018 г.

На подложках из кристаллов MgO лазерным импульсным осаждением выращены эпитаксиальные пленки $YBa_2Cu_3O_7$ с наклоном плоскости CuO по отношению к поверхности. Непосредственно перед началом осаждения пленки на подложку наносили зародышеобразующий подслой $SrTiO_3$ эффективной толщиной менее размера элементарной ячейки. Угол наклона варьировался в диапазоне от 0°, когда плоскости CuO параллельны поверхности, до 70°. Вращение кристаллической решетки пленки при таком наклоне осуществлялось за счет поворота подложки вокруг ее оси [100], ориентированной параллельно поверхности. Нулевой наклон плоскости CuO реализовывался при ориентации поверхности кристалла MgO параллельно плоскости (100). Установлено, что плоскости CuO пленки при любых углах наклона остаются параллельными одной или нескольким кристаллографическим плоскостям {100} подложки. В диапазоне углов от 0° до 41° пленка имеет монокристаллическое строение. При превышении 41° пленка трансформируется в двухдоменную текстуру, а шероховатость ее поверхности резко возрастает.

DOI: 10.1134/S0023476119020280

введение

После открытия явления сверхпроводимости в области высоких температур [1] были получены обладающие этим свойством монокристаллические пленки на основе меди [2], железа [3, 4] и бора [5, 6]. Повышенный интерес в этом плане вызывают соединения меди, особенно YBa₂Cu₃O₇, поскольку для них достигнута максимальная критическая температура. Было также установлено, что выращивание пленок YBa₂Cu₃O₇ с наклоном по отношению к поверхности базисных плоскостей CuO до 5° приводит к увеличению плотности критического тока и уменьшению шероховатости поверхности [7-10]. Последнее обусловливает уменьшение поверхностного сопротивления, что крайне важно при создании сверхвысокочастотных электронных приборов [11]. Позднее на основе пленки YBa2Cu3O7 был создан джозефсоновский переход на бикристаллической границе, образованной за счет врашения в разных направлениях кристаллических решеток обоих зерен пленки под углом 12° вокруг их общей оси [100], совмещенной с поверхностью [12-14]. Такие переходы по сравнению с традиционными бикристаллическими переходами [15-17], у которых базисные плоскости оставались параллельными поверхности, отличались более высокими значениями критического тока и характеристического напряжения. Эти достижения сделали актуальным получение и изучение пленок YBa₂Cu₃O₇ с наклоном плоскостей CuO к поверхности на большие углы. Одновременно решали задачу определения границы области углов наклона, при которых пленки YBa₂Cu₃O₇ вырастают эпитаксиально. В результате выяснилось, что если поворачивать базисные плоскости вокруг оси [100] [18], пленка остается монокристаллической до угла наклона 41°. Однако эти исследования были выполнены при выращивании пленок YBa₂Cu₃O₇ на кристаллах SrTiO₃, которым свойственны очень высокие значения лиэлектрических характеристик. Это делает невозможным их использование при сверхвысокочастотных исследованиях, в которых джозефсоновские переходы представляются наиболее интересными. По этой причине актуальным представляется проведение таких исследований на кристаллах с низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка решить данную задачу при выращивании пленок YBa₂Cu₃O₇ на кристаллах MgO. Попытки выращивания пленок YBa₂Cu₃O₇ на подложках MgO(001), т.е. без наклона их к поверхности, уже предпринимались

297

[19]. Однако было выяснено, что, вследствие большого рассогласования параметров кристаллических решеток YBa₂Cu₃O₇ и MgO, достигающего 9%, помимо основной ориентации пленки на подложке, т.е. "куб на куб", всегда присутствуют домены пленки, развернутые на 45° относительно оси [001], перпендикулярной поверхности. Для преодоления этого недостатка в [20] было предложено выращивать пленки YBa₂Cu₃O₇ с использованием буферных слоев BaZrO₃. Данная методика позволила получать такие пленки на подложках из MgO с наклоном базисной плоскости к поверхности, но только при углах до 12° . В [21] представлен положительный результат получения пленки YBa₂Cu₃O₇(103) с предварительно нанесенным буферным слоем на подложках из MgO с наклоном к поверхности плоскости CuO на единственный угол – 41°. Поскольку буферные слои ухудшают диэлектрические характеристики всей системы пленка(YBa2Cu3O7)-подложка(MgO), использование таких методик получения пленок высокотемпературных сверхпроводников для микроволновых применений не представляется возможным в связи с уменьшением их частотного диапазона. Поиску путей выращивания эпитаксиальных пленок YBa₂Cu₃O₇ без буферных слоев и определения полного диапазона углов наклона к поверхности их плоскостей CuO при повороте кристаллической решетки вокруг параллельной поверхности оси [100] посвящена настоящая работа.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для выращивания пленок $YBa_2Cu_3O_7$ использовали подложки из выращиваемых гарнисажным способом кристаллов MgO. Процедура изготовления подложек включала стандартные операции рентгеновской ориентации, резки, шлифовки и химико-механической полировки. В итоге была получена партия подложек, у которых одна из кристаллографических плоскостей {100} была наклонена к поверхности на угол из диапазона 0°-70° с шагом 5°. Вращение кристаллической решетки осуществлялось вокруг оси [100], ориентированной параллельно поверхности.

Пленки высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ выращивали на данных подложках методом лазерного импульсного осаждения [11]. С этой целью использовали импульсное, ультрафиолетовое излучение частотой 10 Гц с длиной волны 248 нм эксимерного лазера KrF для облучения вращающейся мишени стехиометрического состава. В результате такого облучения в окрестности поверхности мишени образовывался плазменный факел. У его вершины размещали подложку, приклеенную серебряной пастой к резистивному нагревателю. Непосредственно перед началом лазерного осаждения в той же камере, что и для выращивания пленок, подложку в течение 1 ч отжигали в вакууме ~10⁻⁸ мбар при температуре 800°С в связи с тем, что кристаллы MgO отличаются высокой гигроскопичностью. Поэтому в контакте с атмосферой их полированные поверхности активно адсорбируют из окружающей среды пары воды с образованием гидроксильных пленок. Отжиг их удаляет.

В качестве зародышеобразующего буфера использовали тонкую пленку SrTiO₃. После вакуумного отжига камеру заполняли кислородом до давления 0.5 мбар, и температуру нагревателя с подложкой снижали до 760°С. Затем на подложку путем лазерной абляции с поверхности керамической мишени стехиометрического состава SrTiO₂ осаждали слой этого материала со скоростью 0.02 нм за один импульс до получения эффективной толщины 0.2 нм, что достигалось за 10 импульсов. Описанные условия были выбраны потому, что они являются оптимальными для выращивания эпитаксиальных пленок SrTiO₃. Поскольку параметр элементарной ячейки кристалла SrTiO₃ существенно больше эффективной толщины осажденного слоя и равен 0.39 нм, пленка получалась монокристаллической, но островкового типа. Далее для выращивания пленки YBa₂Cu₃O₇ температуру подложки поднимали до 780°С, а давление кислорода – до 0.7 мбар. Скорость осаждения поддерживали на уровне 0.04 нм за один импульс. По окончании лазерной абляции камеру заполняли кислородом до давления 10³ мбар, и вся система охлаждалась со скоростью 10 град/мин. На всех образцах выращивали пленку высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ толщиной 200 нм. В связи с тем, что толщина слоя SrTiO₃ даже меньше параметра элементарной ячейки, его влияние на диэлектрические характеристики всей системы подложка-пленка пренебрежимо мало.

Морфологию поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа марки Solver фирмы Park Scientific Instrument в прерывистом контактном режиме.

Структуру выращенных пленок изучали на четырехкружном рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert с использованием трубки с медным анодом ($\lambda = 0.154$ нм, монохроматор 4xGe(220), выполнен по схеме Бартельса). Применяли два способа сканирования. Первый способ – θ –2 θ -сканирование при различных углах наклона ψ плоскости дифракции рентгеновских лучей отно-сительно нормали к поверхности пленок.

Второй способ – трехмерное ф-сканирование (рис. 1), при котором рентгеновскую трубку и детектор выставляли в брэгговское положение по



Рис. 1. Схема рентгенодифракционного φ -сканирования подложки и пленки при изменении угла наклона ψ плоскости дифракции по отношению к нормали к поверхности.

отношению к обозначенной штриховкой плоскости (005) пленки или плоскости (100) подложки. Нормаль к поверхности пленки ($O-O_4$) наклонялась на некоторый угол ψ по отношению к плоскости дифракции (падающий ($O-O_1$) и отраженный ($O-O_2$) рентгеновские лучи) в результате поворота вокруг линии пересечения этой плоскости с поверхностью образца. Подложка также поворачивалась на угол ϕ вокруг нормали к ее поверхности ($O-O_4$). За начало отсчета угла ϕ принимали кристаллографическое направление подложки [100], которое было параллельно ее поверхности.

При трехмерном ϕ -сканировании угол ϕ изменялся в пределах от 0° до 360° с шагом 20 мин, а угол ψ варьировался от 0°, при котором ось O₄ была параллельна плоскости дифракции, до 70° с шагом 15 мин ϕ -сканирование при бо́льших углах ψ не проводилось по причине аппаратурных ограничений. Результаты измерений при трехмерном ϕ -сканировании представляли в виде семейства кривых в трехмерных координатах, в которых по вертикальной оси откладывали интенсивность отражения, а в горизонтальной плоскости в радиальных координатах откладывали углы ϕ и ψ . По радиусу откладывали угол ψ , а поворот относи-

тельно направления [100] подложки соответствовал углу ф. Чтобы не загромождать графическую картину, кривые ф-сканирования, которые не содержали пиков рентгеновского отражения, на графике не отмечали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлен трехмерный график Ф-сканирования, полученный от подложки MgO(034). Сканирование проводилось по кристаллографическим плоскостям семейства {100}. Для этого рентгеновская трубка и детектор по отношению к образцу были выставлены в брэгговское положение, соответствующее данной плоскости, и в процессе измерения не изменялись. В подложке с кристаллографической ориентацией (034) одна из кристаллографических плоскостей семейства {100}, а именно (100), должна быть наклонена к поверхности на угол 36.7°. При этом кристаллическая решетка повернута на этот же угол вокруг оси [100], параллельной поверхности, из положения, при котором подложка была бы ориентирована по плоскости куба. Вторая плоскость из данного семейства, т.е. (010), перпендикулярна первой. Поэтому она наклонена к поверхности в противоположную сторону на 53.3°. Плоскость (001) перпендикулярна поверхности подложки. Из рисунка видно, что семейство кривых содержит только два пика при углах у 36.7° и 53.3°, а по ф они развернуты по отношению друг к другу на 180°. Отражение от плоскости (001) не представлено, поскольку она наклонена к поверхности на 90°, а сканирование по у по причинам аппаратурных ограничений проводилось только до 70°. Характерно, что интенсивность пиков существенно различается, и большее значение соответствует плоскости, наклоненной к поверхности на меньший угол.

При выращивании на подложках MgO(034) пленка высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ получилась монокристаллической и



Рис. 2. Трехмерный график ϕ -сканирования кристаллографической плоскости: а – (100), подложка MgO(034); б – (005), пленка YBa₂Cu₃O₇(014); в – (100) и (005), подложка MgO(034) и пленка YBa₂Cu₃O₇(014). Кривая, соответствующая пленке, изображена черным цветом, а кривые, относящиеся к подложке, – серым.



Рис. 3. Кривая рентгеновского θ –2 θ -сканирования, снятая при фиксированном угле наклона ψ = 36.7° плоскости дифракции относительно поверхности пленки YBa₂Cu₃O₇(014).

ориентированной параллельно поверхности гранью (014). Это подтверждается и данными трехмерного ф-сканирования (рис. 3), при котором рентгеновская трубка и детектор были выставлены в брэгговское положение, соответствующее отражению от плоскости (005) пленки. Рефлексу пятого порядка было отдано предпочтение потому, что он среди других рефлексов типа 001 отличается наибольшей интенсивностью, что повышает эффективность такого сканирования. Как видно из рис. 26, кривая содержит только один пик, что свидетельствует о монодоменности пленки. Данному пику соответствует угол $\psi = 36.7^{\circ}$. Это означает, что базисная плоскость (001) пленки наклонена к поверхности точно так же, как и одна из плоскостей {100} подложки, а именно та из них, которая наклонена на меньший угол. При совмещении обеих зависимостей на одном графике (рис. 2в) видно, что кривая, соответствующая пленке (на рисунке она выделена черным цветом), полностью совпадает с кривой, соответствующей плоскости подложки {100}, наклоненной к поверхности на меньший по величине угол. Обе кривые, соответствующие подложке, изображены серым цветом. Полное совмещение кривых пленки и одной из кривых подложки свидетельствует о том, что на подложках с ориентацией (100) пленки ориентируются плоскостью (001) параллельно плоскости подложки, наклоненной к поверхности на меньший угол, и направление [100] пленок параллельно направлению [100] подложки.

Степень структурного совершенства пленки демонстрирует кривая, полученная в результате



Рис. 4. Профилометрическая кривая поверхности (014) пленки YBa₂Cu₃O₇, полученная с помощью атомно-силового микроскопа.

рентгеновского θ -2 θ -сканирования (рис. 3). Данное сканирование проводилось при фиксированных углах $\psi = 36.7^{\circ}$ и $\phi = 90^{\circ}$, при которых на кривой трехмерного Ф-сканирования пленки наблюдается рефлекс. Кривая содержит три пика трех порядков отражения 100 подложки MgO и восемь пиков соответственно восьми порядков отражения 001 пленки YBa₂Cu₃O₇. Пики, которые бы соответствовали отражениям от плоскостей других кристаллографических ориентаций данного материала или частицам посторонних фаз, полностью отсутствуют. Ширина на полувысоте пика 002 подложки равна 0.09°, а для ближайшего к нему по величине θ пика 005 пленки данный параметр равен 0.18°. Тот факт, что ширины этих пиков на полувысоте различаются незначительно (в 2 раза), свидетельствует о том, что структурное совершенство пленки весьма высокое для данного материала подложки.

Морфология поверхности пленки YBa₂Cu₃O₇(014), изученная с помощью атомно-силового микроскопа в профилометрическом режиме (рис. 4), представляет собой совокупность нанозерен. Видно, что на отрезке длиной 4 мкм разброс по высоте зерен не превышает 7 нм относительно среднего уровня, что соответствует средней шероховатости пленок YBa₂Cu₃O₇, выращиваемых без наклона плоскостей CuO.

Представленные данные относятся к выращиванию пленки $YBa_2Cu_3O_7$ на поверхности кристалла MgO, в котором плоскость (100) наклонена к поверхности на 36.7°. Проведение аналогичных исследований, но с другими углами наклона, показало, что в диапазоне 0°-41° результаты совершенно такие же.

При дальнейшем увеличении углов наклона до 45° картина принципиально изменилась. Если угол равен 45° , то это соответствует ориентации подложки MgO параллельно плоскости (110). При трехмерном φ -сканировании подложки с ориентацией (100) имеют место два расположенных напротив друг друга пика равной интенсивности. Для них угол наклона $\psi = 45^{\circ}$. Такое расположе

ние пиков подложки и равенство их интенсивностей объясняются тем, что углы наклона к поверхности обеих плоскостей {100} в подложках данной ориентации одинаковы по величине в силу симметрии кристалла, а именно равны 45°, и наклоны осуществляются в противоположные стороны.

На кривой, соответствующей трехмерному фсканированию плоскости (005) пленки УВа₂Си₃О₇, выращенной на подложке с ориентацией (110), наблюдаются два пика, также равных по интенсивности и совпадающих по положению, т.е. по углам φ и ψ, с пиками подложки. Это соответствует тому, что, как ранее установлено, пленка при выращивании ориентируется базисной плоскостью (001) параллельно плоскости (100) полложки. Поскольку в случае подложки MgO(110) обе ее плоскости {100} находятся по отношению к поверхности в равноценном положении и их наклон одинаков, пленка разбивается на кристаллические домены двух равноценных типов. Каждый из них отличается ориентацией своей плоскости (001) параллельно одной из двух одинаково наклоненных по отношению к поверхности плоскостей {100} подложки. Равенство интенсивностей обоих пиков пленки свидетельствует о том, что суммарные площади доменов каждого типа одинаковы.

В диапазоне углов наклона к поверхности плоскостей {100} подложки из MgO и соответственно плоскостей CuO пленки YBa₂Cu₃O₇ 41°-45° наблюдается картина промежуточного характера. Пленка также имеет двухдоменную структуру, но высоты ее пиков на графиках трехмерного ф-сканирования различаются, и тем больше, чем выше разница в углах наклона. Видимо, при уменьшении угла наклона от 45° возрастает суммарная площадь доменов только того типа, для которого угол наклона к поверхности плоскостей CuO уменьшается. При достижении угла наклона 41° домены этого типа полностью вытесняют домены второго типа. Доминирование доменов с меньшим наклоном к поверхности плоскостей CuO объясняется тем, что на стадии образования и увеличения зародышей роста пленки YBa₂Cu₃O₇ в силу высокой анизотропии поверхностного натяжения данного материала энергетическое преимущество имеют те зародыши, у которых базисная плоскость (001) наклонена относительно поверхности на меньший угол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что на поверхности кристаллов MgO с использованием ультратонкого зародышеобразующего слоя из SrTiO₃ можно эпитаксиально выращивать пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ с наклоном к поверхности плоскостей CuO до 41°. Поворот кристаллической решетки пленки должен осуществляться вокруг оси [100], параллельной ее поверхности. Это достигается изменением кристаллографической ориентации поверхности кристалла MgO путем наклона к ней на тот же угол плоскости (100). Пленки при этом остаются почти такими же гладкими, как и пленки в отсутствие наклона базисной плоскости. При превышении угла наклона 41° пленки становятся текстурированными.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bednorz J.G., Muller K.A. // Z. Phys. B. 1986. B. 64. S. 189.
- Ivanov Z.G., Nilsson P.A., Winkler D. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 3030.
- 3. Степанцов Е.А., Казаков С.М., Беликов В.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 721.
- 4. Степанцов Е.А., Казаков С.М., Беликов В.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 809.
- 5. *Tarasov M.A., Stepantsov E.A., Naito M.* // J. Experim. Theor. Phys. 2007. V. 105. № 3. P. 636.
- Stepantsov E., Tarasov M., Naito M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 213111.
- Mukaida M., Miyazawa S., Sasaura M. // Jpn. J. Appl. Phys. B. 1991. V. 30. № 8. P. L1474.
- Divin Y.Y., Poppe U., Seo J.W. et al. // Physica C. 1994. V. 235–240. P. 675.
- 9. *Wang T., Duan X., Hu W. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2002. V. 15. № 8. P. 1199.
- Norton M., Moeckly B., Carter C. et al. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 114. P. 258.
- 11. Vendik O.G., Vendik I.B., Kholodniak D.V. // Mater. Phys. Mechan. 2000. V. 2. № 1. P. 15.
- Divin Y.Y., Poppe U., Jia C.L. et al. // Physica C. 2002.
 V. 372–376. P. 115.
- 13. *Poppe U., Divin Y.Y., Faley M.I. et al.* // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2001. V. 11. № 1. P. 3768.
- 14. *Liatti M.V., Poppe U., Divin Y.Y.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 152504.
- Nilsson P.A., Ivanov Z.G., Winkler D. // Physica C. 1991. V. 185–189. P. 2597.
- Ivanov Z.G., Nilsson P.A., Winkler D. // Supercond. Sci. Technol. 1991. V. 4. P. 439.
- Ivanov Z.G., Nilsson P.A., Winkler D. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 3030.
- 18. Степанцов Е.А., Ломбарди Ф., Винклер Д. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 93.
- Du J., Gnanarajan S., Bendavid A. // Supercond. Sci. Technol. 2005. V. 18. P. 1035.
- Faley M., Mi S.B., Petraru C.L. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 082507.
- Pettersson H., Cedergren K., Gustafsson D. Proceed. 14th Eur. Microscopy Congr. Aachen, 1-5 September 2008. P. 357.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 64 № 2 2019