ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 621.315.592

ВЫРАЩИВАНИЕ ПЛЕНОК YBa₂Cu₃O₇ С ПАКЕТОМ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ, РАЗНЕСЕННЫХ НА НАНОМЕТРОВЫЕ РАССТОЯНИЯ

© 2022 г. Е. А. Степанцов^{1,*}

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

**E-mail: stepantsov@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 22.12.2020 г. После доработки 11.01.2021 г. Принята к публикации 11.01.2021 г.

Из фианита Y-ZrO₂ методом твердофазного сращивания кристаллов получены подложки ориентации (100), содержащие в своем объеме эпитаксиальную многослойную пленку (100) CeO-{(100) SrTiO₃-(100) CeO₂} × 4, расположенную перпендикулярно поверхности. При этом слои CeO₂ выходили на нее плоскостью (100), а слои SrTiO₃ – гранью (110). Все слои создавались толщиной по 40 нм. На подложках выращены эпитаксиальные пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇ с образованием пакета перпендикулярных поверхности и параллельных друг другу межзеренных границ в результате их наследования от межфазных границ типа {SrTiO₃-CeO₂} многослойной внутренней пленки. При этом над областями CeO₂ пленка YBa₂Cu₃O₇ ориентирована плоскостью (001), а над участками SrTiO₃ – гранью (103). Таким образом, в пленке YBa₂Cu₃O₇ образован пакет из восьми параллельных 45°-ных межзеренных границ, отстоящих друг от друга на 40 нм. Вольт-амперная характеристика отлитографированного прямолинейного мостика в пленке высокотемпературного сверхпроводника, пересекающем этот пакет, продемонстрировала наличие в ней восьми ступенек, соответствующих восьми последовательно соединенным бикристаллическим джозефсоновским переходам, отстоящим друг от друга на 40 нм.

DOI: 10.31857/S0023476122020229

введение

В области криогенной электроники, основанной на высокотемпературной сверхпроводимости, используются различные методы получения джозефсоновских переходов. Переходы могут быть получены в виде: эпитаксиальной трехслойной структуры типа высокотемпературный сверхпроводник-диэлектрик или нормальный металлвысокотемпературный сверхпроводник; изгиба пленки высокотемпературного сверхпроводника, изогнутой на вытравленной в подложке ступеньке; биэпитаксиальной границы. Однако лучшие электронные характеристики достигаются на джозефсоновских переходах, получаемых на бикристаллической границе [1]. Данные границы получаются в результате выращивания пленок высокотемпературных сверхпроводников [2, 3] на бикристаллических подложках. Первые устройства этого типа описаны в [4]. Бикристаллические джозефсоновские переходы использовались для получения сравнительно простых активных электронных приборов, таких как SQUID с двумя джозефсоновскими контактами [5-8]. Для синхронной и быстродействующей работы джозеф-

Необходимость дальнейшего развития данных устройств за счет увеличения количества джозефсоновских переходов привела к созданию подложек с двумя параллельными межзеренными границами, разнесенными на расстояние 10–20 мкм друг от друга. Это позволило существенно развить

соновских переходов в последовательной цепочке необходимо располагать их ближе друг к другу

с целью снижения индуктивных потерь. В случае

одиночной бикристаллической границы это до-

стигается соединением переходов в виде меандра,

многократно пересекающего данную границу.

Однако такое соединение неизбежно сопровож-

дается наличием в цепях больших последователь-

ных индуктивностей между элементами, ростом

времен задержки, увеличением размеров элек-

тронного прибора. Это препятствует созданию в

области высокотемпературной сверхпроводимо-

сти сверхвысокочастотных устройств, работаю-

щих на частотах выше 300 ГГц, а также развитию

приборов, основанных на схемах быстрой цифро-

вой логики на одиночных квантах магнитного по-

тока. Кроме того, разработка таких приборов [9-11]

требует как можно большего числа активных эле-

ментов на одной бикристаллической границе.

устройства, основанные на схемах быстрой цифровой логики на одиночных квантах магнитного потока [12]. Впоследствии удалось увеличить количество параллельных межзеренных границ в пакете такого типа до пяти [13, 14], за счет чего стало возможным при прочих равных условиях в 2.5 раза увеличить количество джозефсоновских переходов в электронных устройствах. Тем не менее к настоящему времени возможности улучшения параметров подобных структур практически исчерпаны. Для дальнейшего роста количества бикристаллических джозефсоновских переходов в одной такого рода схеме требуется иметь значительно больше параллельных межзеренных границ. Но самое главное – требуется существенно уменьшить расстояния между ними, чтобы снизить индуктивность сверхпроводящих линий, соединяющих данные переходы. Это обусловливает поставленные в настоящей работе задачи — выращивание эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников, содержащих пакет более чем из пяти параллельных межзеренных границ, отстоящих друг от друга на нанометровые расстояния, и демонстрацию принципиальной возможности получения на них сверхпроводниковых устройств криогенной электроники, основанных на большом количестве джозефсоновских переходов.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

На кристаллах фианита Y-ZrO₂ ориентации (100) методом лазерной абляции [1, 2] выращены многослойные пленки из чередующихся эпитаксиальных слоев CeO2 и SrTiO3. Кристаллические решетки этих трех материалов относятся к кубической сингонии. Все слои выращены в одном непрерывном процессе. С этой целью использовали импульсное УФ-излучение эксимерного лазера частотой 10 Гц с длиной волны 248 нм KrF для попеременного облучения вращающихся мишеней стехиометрического состава CeO_2 и SrTiO₃ соответственно. В результате облучения в окрестности поверхности мишеней поочередно образовывались плазменные факелы. У их вершин размещался фианитовый кристалл, вырезанный параллельно плоскостям типа {100} в виде прямоугольного параллелепипеда размером 10 × $\times 10 \times 5$ мм³ и приклеенный серебряной пастой гранью 10×10 мм² к резистивному нагревателю. Противоположную ей грань, на которую проводили осаждение, предварительно тщательно отполировали и очистили. Процедуру лазерного импульсного осаждения проводили при температуре 760°С в атмосфере кислорода при давлении 0.3 мбар для выращивания слоев CeO₂ и 0.6 мбар при напылении SrTiO₃. Все операции осуществляли в одном процессе без разгерметизации рабочей камеры. Время между осаждением слоя одного материала и началом напыления второго, необходимое для изменения величины давления кислорода, занимало не более 10 с. Охлаждение по окончании осаждения осуществляли со скоростью 10°С в минуту в атмосфере чистого кислорода при давлении 650 мм рт.ст.

Параметры описанных процессов выбраны в результате проведения экспериментов по выращиванию пленок CeO_2 на кристаллах $SrTiO_3$ ориентации (100), а также пленок $SrTiO_3$ на кристаллах фианита Y-ZrO₂ ориентации (100), на которых предварительно были выращены буферные слои CeO_2 . В ходе исследований установлено, что описанные выше условия роста оптимальны для синтеза пленок CeO_2 и $SrTiO_3$ в монокристаллической форме и в кристаллографической ориентировке (100).

Как показано на рис. 1а, первый слой СеО₂ выращивали толщиной 10 нм, который использовали в качестве буфера для последующего осаждения первого слоя SrTiO₃ толщиной 40 нм. Затем выращивали второй слой CeO₂ толщиной 40 нм, после этого следовал второй слой SrTiO₃ толщиной 40 нм и завершали процесс выращиванием третьего слоя СеО₂ толщиной 20 нм. Необходимость выращивания первого слоя СеО₂ была обусловлена относительно большим различием по величине параметров элементарных ячеек кристаллических решеток SrTiO₃ (0.3903 нм) и Y-ZrO₂ (0.5145 нм). По этому параметру кристаллическая решетка CeO₂ (0.5411 нм) занимает промежуточное положение между $Y-ZrO_2$ и SrTiO₃. Поэтому данный материал был выбран в качестве буфера. Его присутствие позволило повысить степень структурного совершенства первого слоя SrTiO₃, а значит, и всех последующих слоев выращенной многослойной системы. Величину параметра элементарной ячейки SrTiO₃ следует сравнивать с аналогичным параметром CeO₂, умножая первый на √2, так как в плоскости (100) они совмещаются с разворотом на 45°, т.е. направление [100] CeO_2 || [[110] SrTiO₃. С учетом этого параметр кристаллической решетки SrTiO₃ в направлении [110] равен $(0.3903 \text{ нм}) \times \sqrt{2} = 0.5520 \text{ нм}$. Таким образом, рассогласование кристаллических решеток SrTiO₃ с CeO_2 составляет 2%, а с Y-ZrO₂ – 6.8%. При этом подобное рассогласование между CeO_2 и Y-ZrO₂

Таким образом, при выращивании CeO_2 на плоскости (100) кристалла Y-ZrO₂ слой CeO_2 также ориентируется плоскостью (100), а их направления [100] параллельны (рис. 1а). При осаждении SrTiO₃ на слое CeO_2 ориентации (100) слой

равно 4.9%.



Рис. 1. Композит на основе кристалла фианита Y-ZrO₂ и пленки из чередующихся слоев CeO₂ и SrTiO₃: а – в виде одной из заготовок для твердофазного сращивания; б – в виде двух заготовок в позиции совмещения перед их твердофазным сращиванием; в – в виде подложки с внутренней многослойной пленкой; г – в виде подложки с внутренней многослойной пленкой и выращенной на ней пленкой высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇.

SrTiO₃ растет также ориентированным параллельно плоскости (100), а в ней направлению [100] слоя CeO₂ со стороны слоя SrTiO₃ соответствует направление [110]. Те же самые ориентационные соотношения и по тем же причинам имеют место при осаждении CeO₂ на слое SrTiO₃.

Полученные образцы фианита с осажденными на них многослойными пленками совмещались попарно так, чтобы их боковые грани по монокристаллическим частям Y-ZrO₂ ориентации (100) были строго параллельны друг другу (рис. 1б). При этом образцы с пленками приводились в контакт по слоям CeO₂ толщиной по 20 нм, т.е. в половину толщины остальных слоев, кроме буферных. Такая сборка помещалась в камеру установки твердофазного сращивания кристаллов, описанную в [14]. В данном положении эти заготовки нагревали в вакууме ~ 10^{-5} мбар до температуры 1500°C, прижимали друг к другу до давления 0.8 кГ/мм² и выдерживали в таких условиях до полного сращивания в течение 30 мин. После этого температуру плавно снижали до комнатной. Поскольку в результате нагрева в вакууме фианит, а также CeO_2 и SrTiO₃ частично теряют кислород, для восстановления их стехиометрии и снижения уровня внутренних напряжений созданные образцы отжигали на воздухе при температуре 900°С в течение 5 ч. В результате получен кристаллический композит (рис. 1в), представляющий собой монокристалл фианита, в объеме которого находится внутренняя гетероэпитаксиальная многослойная пленка. Она включала в себя четыре слоя SrTiO₃, пять слоев CeO₂, два из которых буферные, восемь межфазных границ между ними, а также две межфазные границы между буферными слоями CeO2 и кристаллами Y-ZrO2 ориентации (100). Если учесть, что толщина каждого слоя, за исключением буферных, равна 40 нм, то получается, что весь пакет из межфаз-



Рис. 2. Снимок кристалла фианита Y-ZrO₂ с многослойной внутренней пленкой в его центральной части.

ных границ типа SrTiO₃/CeO₂ имел толщину 280 нм. На рис. 2 приведена фотография такого кристаллического композита. Его передняя и задняя грани отполированы, в результате чего в средней части можно видеть внутреннюю пленку, расположенную параллельно грани данного композита, которой он касается поверхности стола.

Исследования такого рода структур с помощью просвечивающей электронной микроскопии с разрешением кристаллической решетки [15–17] показали, что все слои являются монокристаллическими, их толщина в процессе твердофазного сращивания не изменяется, а межфазные границы между ними, по крайней мере, не толще одного параметра элементарной ячейки сопрягаемых кристаллических решеток.

Полученный кристаллический композит распиливали на пластины толщиной 1.0 мм параллельно грани размером 10×10 мм², т.е. той, которая параллельна плоскости (100) обеих монокристаллических частей из Y-ZrO2 и на которую слои SrTiO₃ выходили плоскостью (110). Полученные заготовки подвергали стандартной химико-механической полировке. Поскольку при этом химическое травление материала кристалла и пленки проходило с разной скоростью, в области последней образовывалась канавка наноразмеров. Для ее устранения пластины подвергали малоугловому ионному травлению в потоке направленной и электрически нейтрализованной плазмы аргона. При этом направление потока ионов составляло с поверхностью пластин угол 5°, а сами пластины в ходе процесса непрерывно вращали вокруг перпендикулярной им оси для обеспечения равномерности травления. Помимо этого, направление, параллельное межфазным границам, перекрывали от потока аргоновой плазмы фианитовыми экранами, закрывавшими сектор в диапазоне от -25° до +25°. Делалось это для того, чтобы предотвратить удаление материала с обрабатываемой поверхности при ориентации потока аргоновой плазмы параллельно выходу внутренней пленки на поверхность композита. Обусловлено это тем, что в таких условиях ионное травление материалов внутренней пленки и материала кристалла фианита проходило с разной скоростью и поэтому в области пленки могла образоваться нежелательная канавка. Для рекристаллизации приповерхностного слоя от радиационных дефектов, которые могли образоваться от бомбардировки поверхности пластин высокоэнергетическими ионами аргона, данные пластины подвергали отжигу на воздухе при температуре 900°С в течение 5 ч. В результате поверхность подложек получалась пригодной для эпитаксиального выращивания на ней монокристаллических пленок, а также вполне ровной, в том числе в области выхода на нее внутренней пленки.

На полученных таким образом подложках методом лазерного импульсного осаждения [18] выращивали пленки высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇. Для этого, как и при осаждении слоев CeO₂ и SrTiO₃ в процессе создания внутренней пленки в кристаллическом композите из фианита, использовалось УФ-излучение эксимерного лазера частотой 10 Ги с длиной волны 248 нм KrF. Им осуществляли облучение вращающейся мишени стехиометрического состава $YBa_2Cu_3O_7$. В результате в окрестности поверхности мишени образовывался плазменный факел. У его вершины размещалась описанная подложка. приклеенная серебряной пастой к резистивному нагревателю. Процесс проводили при температуре подложки 750°С в атмосфере кислорода при давлении 0.5 мбар. Пленку высокотемпературного сверхпроводника выращивали до толщины 30 нм. Охлаждение по окончании осаждения осуществляли со скоростью 10°С в минуту в атмосфере чистого кислорода при давлении 650 мм рт.ст.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В проведенных предварительно экспериментах по осаждению в данных условиях пленок YBa₂Cu₃O₇ на монокристаллических поверхностях Y-ZrO₂ и CeO₂ ориентации (100), а также SrTiO₃ ориентации (110) было установлено, что пленки YBa₂Cu₃O₇ на образцах первых двух типов вырастают эпитаксиально, ориентируясь параллельно плоскости (001). При этом в плоскости поверхности направление [110] пленки ориентируется параллельно направлению [010] подложки. На образцах SrTiO₃ ориентации (110) пленка YBa₂Cu₃O₇ вырастала также эпитаксиально, но ориентировалась плоскостью (103). При этом в самой данной плоскости направление [103] пленки YBa₂Cu₃O₇ совпадало с направлением [101] подложки. Таким образом, при выращивании пленки YBa₂Cu₃O₇ на всех монокристаллических подложках ее кристаллическая решетка жестко и однозначно сопрягалась по ориентировке с их кристаллическими решетками.

Поскольку в подложках с внутренними пленками кристаллографические ориентации поверхности на всех их участках были такими же (рис. 1в), то можно полагать, что ориентировка пленки YBa₂Cu₃O₇, выращенной на данных участках, должна быть тоже такой (рис. 1г). Как следует из рис. 1г, в пленке высокотемпературного сверхпроволника нал внутренней пленкой полложки должен сформироваться пакет из восьми параллельных 450-ных межзеренных границ, перпендикулярных поверхности. При этом каждая из межзеренных границ должна быть продолжением межфазной границы типа CeO₂/SrTiO₃ внутренней пленки подложки. Поскольку между последними расстояние равно толщине слоев, т.е. 40 нм, то и между межзеренными границами оно должно быть таким же, а общая толщина образуемого ими пакета должна равняться 280 нм. Поскольку у этих материалов кристаллические решетки совершенно одинаковые, над межфазными границами типа Y-ZrO₂/CeO₂ межзеренные границы в пленке YBa₂Cu₃O₇ сформироваться не могут.

Методом фотолитографии с последующим ионным травлением в пленке $YBa_2Cu_3O_7$ сформирован рисунок в виде мостика шириной 4 мкм и длиной 20 мкм, пересекающего весь пакет из восьми предполагаемых межзеренных границ. На данном мостике получена вольт-амперная характеристика (**BAX**). Исследование проводили при температуре кипения жидкого гелия, 4.2 К.

На рис. 3 представлена ВАХ на мостике, пересекающем в пленке высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ то место, которое в композитной подложке из кристалла фианита Y-ZrO2 соответствует положению внутренней многослойной пленки. Переход в сверхпроводящее состояние пленки YBa₂Cu₃O₇ зафиксирован при 89.5 К. Видно, что на кривой ВАХ в диапазоне от -3.8 до +3.8 мА величина тока не зависит от напряжения, что соответствует сверхпроводниковому транспорту носителей заряда. Увеличение тока выше данной величины приводит к возникновению электрического напряжения на мостике, что свидетельствует о его выходе из сверхпроводящего состояния. В диапазоне токов от 3.8 до 5.8 мА на кривой заметны восемь ступенек. При более высоких значениях тока кривая повышается монотонно. На вставке к рис. 3 участок ВАХ, соответствующий току в диапазоне от 3.8 до 5.8 мА, представлен с более высоким разрешением. Это позволяет увидеть, что на каждой из восьми ступенек величина тока скачкообразно возрастает на 0.25 мА. Каждый из скачков по току осуществляется вертикально, т.е. ток возрастает



Рис. 3. ВАХ микромостика, пересекающего пакет из восьми параллельных межзеренных границ в пленке высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇.

без увеличения напряжения, как это имеет место в случае одиночного джозефсоновского перехода. Такой ход кривой характерен для цепочки, состоящей из восьми последовательно соединенных джозефсоновских переходов. Следовательно, в пленке высокотемпературного сверхпроводника в процессе ее выращивания произошло образование пакета из восьми параллельных межзеренных границ путем их наследования от межфазных границ между слоями CeO₂ и SrTiO₃ внутренней многослойной пленки в подложке. Кроме того, наличие ступенек на BAX означает, что каждая из межзеренных границ в созданном пакете проявляет себя как бикристаллический джозефсоновский контакт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрировано, что методами твердофазного сращивания кристаллических материалов в сочетании с лазерным импульсным осаждением гетероэпитаксиальных многослойных наносистем удается синтезировать кристаллы фианита Y-ZrO₂, содержащие в своем объеме внутреннюю пленку из девяти монокристаллических слоев CeO₂ и SrTiO₃. Показано, что на таких кристаллах можно эпитаксиально выращивать пленки высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ с наследованием межзеренных границ от межфазных границ внутренней пленки. Показана возможность получения в сверхпроводниковой пленке пакета из восьми параллельных межзеренных границ, отстоящих друг от друга на несколько десятков нанометров. Сверхпроводящий прямолинейный мостик, пересекающий такой пакет, проявляет себя по электрофизическим

свойствам как цепочка из последовательно соединенных бикристаллических джозефсоновских переходов, разнесенных на нанометровые расстояния.

Автор выражает благодарность главному научному сотруднику Физико-технологического института РАН А.А. Ломову за предоставление возможности проводить на его оборудовании эксперименты по осаждению тонких пленок, их литографической обработке, а также электрофизические измерения при 4 К.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ivanov Z.G., Nilsson P.A., Winkler D. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 23. P. 3030. https://doi.org/10.1063/1.105783
- Brorsson G., Olsson E., Ivanov Z.G. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 12. P. 7958. https://doi.org/10.1063/1.356557
- Alarco J.A., Olsson E., Ivanov Z.G. et al. // Physica C. 1995. V. 247. P. 263. https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00209-X
- 4. *Chaudhari P., Mannhart J., Dimos D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1653.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.1653

- Olsson H.K., Nilsson P.A., Ivanov Z.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. № 7. P. 861. https://doi.org/10.1063/1.107769
- 6. Olsson H.K., Koch R.H., Nilsson P.A., Stepantsov E.A. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 1993. V. 3. № 1. P. 2426. https://doi.org/10.1109/77.233945

- Winkler D., Zhang Y.M., Nilsson P.A. et al. // Physica B. 1994. V. 194–196. P. 1771. https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)91385-4
- Winkler D., Zhang Y.M., Nilsson P.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 8. P. 1260. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.1260
- Ivanov Z.G., Kaplunenko V.K., Stepantsov E.A. et al. // Supercond. Sci. Technol. 1994. V. 7. P. 239. https://doi.org/10.1088/0953-2048/7/5/002
- 10. *Kaplunenko V., Ivanov Z., Bogdanov A. et al.* // IEEE Trans. Appl. Supercond. 1995. V. 5. № 2. P. 2835. https://doi.org/10.1109/77.403182
- 11. *Kaplunenko V.K., Ivanov Z.G., Stepantsov E.A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 1. P. 138. https://doi.org/10.1063/1.115472
- 12. Kaplunenko V.K., Ivanov Z.G., Stepantsov E.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 2. P. 282. https://doi.org/10.1063/1.114783
- 13. Степанцов Е.А., Тарасов М.А. // Нанотехнологии: разработка, применение XXI век. 2019. Т. 11. № 4. С. 26. https://doi.org/10.18127/j22250980-201904-04
- Степанцов Е.А. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 6. С. 966. https://doi.org/10.31857/S0023476120060351
- Roddatis V.V., Vasiliev A.L., Stepantsov E.A. et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 333. P. 207. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00559-8
- Roddatis V.V., Stepantsov E.A., Kiselev N.A. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 220. P. 515. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00880-0
- Vasiliev A.L., Stepantsov E.A., Ivanov Z.G. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 119. P. 215. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00197-9
- Nilsson P.A., Ivanov Z.G., Winkler D. et al. // Physica C. 1991. V. 185–189. P. 2597. https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)91422-Z