

05.4;06;12

О возможности образования BaCeO_3 при осаждении пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на поверхность оксида церия

© А.Д. Маштаков, И.М. Котелянский, В.А. Лузанов,
П.Б. Можаяев, Г.А. Овсянников, И.Д. Бдикин

Институт радиотехники и электроники РАН, Москва

Поступило в Редакцию 20 февраля 1997 г.

В работе представлены экспериментальные результаты исследования кристаллографических параметров пленочных гетероструктур $(1\bar{1}02)\text{Al}_2\text{O}_3/(001)\text{CeO}_2(001)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученных методом катодного распыления при высокой температуре $T = 600-800^\circ\text{C}$ подложки. Показано, что основное ограничение по температуре осаждения пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на поверхность CeO_2 вызвано химическим взаимодействием $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с CeO_2 с образованием поликристаллического слоя BaCeO_3 .

При использовании в качестве материала подложки для выращивания эпитаксиальных высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) пленок наиболее популярных в микроэлектронике кремния или сапфира необходимо использовать монокристаллический "защитный" подсло, который предотвращает диффузию атомов кремния или алюминия из подложки в ВТСП пленку в процессе ее осаждения. Одним из распространенных материалов такого "защитного" подслоя при осаждении ВТСП пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) на сапфировой подложке является оксид церия [1-4]. CeO_2 имеет кристаллическую структуру типа флюорита с параметром элементарной кубической ячейки $a = 0.541 \text{ nm}$, который мало ($< 1\%$) отличается от трансляции вдоль направления $[110]$ YBCO. Величина коэффициента линейного расширения CeO_2 $\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ находится между значениями аналогичных коэффициентов YBCO ($\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и сапфира ($\alpha = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и, согласно существующему мнению (см., например, [4]), CeO_2 не взаимодействует с сапфиром и YBCO при температурах осаждения ВТСП пленки. Как было показано ранее [1-4], на подложки $(1\bar{1}02) \text{ Al}_2\text{O}_3$ с тонким (30-50 nm) эпитаксиальным "защитным" подслоем (001) CeO_2 можно

осаждать эпитаксиальные пленки (001)YBCO с достаточно хорошими структурными и электрофизическими параметрами при температуре подложки в пределах $700\text{--}770^\circ\text{C}$. Однако улучшить их сверхпроводящие параметры (как это возможно при использовании подложек из NdGaO_3 и SrTiO_3 [4–5]) повышением температуры осаждения не удастся. Более того, с повышением температуры осаждения свыше 770°C наблюдается ухудшение как структурных, так и электрофизических параметров пленки YBCO [3]. Ограничение по температуре осаждения пленки YBCO на "защитный" подслои из CeO_2 может быть связано с тем, что при таких относительно высоких температурах либо резко ухудшаются его "защитные" свойства, либо начинает проявляться химическое взаимодействие CeO_2 и YBCO.

В данной работе представлены экспериментальные результаты, свидетельствующие о том, что основное ограничение по температуре осаждения пленки YBCO на поверхность CeO_2 вызвано химическим взаимодействием YBCO с CeO_2 с образованием поликристаллического слоя BaCeO_3 .

Осаждение эпитаксиальной пленки CeO_2 на сапфировые (1102) подложки проводилось методом магнетронного реактивного ВЧ-распыления металлической мишени Ce (степень чистоты 99.97%) в смеси аргона и кислорода (в соотношении 1:1 по объему) при температуре $620\text{--}770^\circ\text{C}$ и давления 0.01 mbar. Показания термопары калибровались пирометром в отсутствие разряда. Диаметр мишени 70 mm, расстояние до подложки 20 mm, скорость напыления составляла 5 nm/min. По окончании напыления температура подложки понижалась и при температуре подложки 56°C камера заполнялась кислородом до атмосферного давления. Толщина пленки CeO_2 составляла 70 nm.

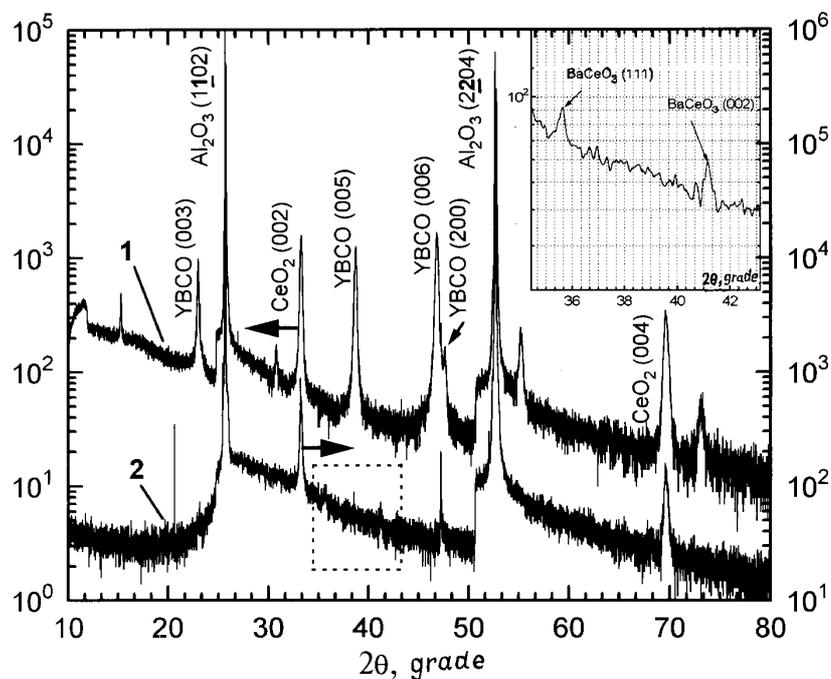
Напыление YBCO на сапфировую подложку (1102) с защитным эпитаксиальным подслоем CeO_2 производилось методом катодного распыления на постоянном токе стехиометрической керамической мишени YBCO при давлении кислорода 2.5 mbar. Диаметр мишени 45 mm, расстояние до подложки 20 mm, плотность тока разряда и напряжение равнялись 10 mA/cm^2 и 300 V соответственно. Скорость напыления 1 nm/min. Температура подложки поддерживалась постоянной с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$ в пределах от 600 до 800°C . После напыления выполнялась следующая процедура охлаждения подложки: вначале за 5 min температура подложки понижалась до температуры 560°C в кислородной плазме (при включенном разряде), затем камера заполнялась кислородом до

атмосферного давления, и температура плавно уменьшалась до 330°C за время 75 min при постоянном потоке кислорода, после чего нагреватель выключался [5].

Кристаллическая структура пленок CeO_2 и YBCO исследовалась методами рентгеновской дифрактометрии. Эти исследования показали, что во всем исследованном диапазоне осаждения (620–770°C) пленки CeO_2 росли эпитаксиально с преимущественной ориентацией (001). Доля кристаллитов ориентации (111) CeO_2 очень мала. Максимальное значение отношения интенсивностей дифракционных пиков на дифрактограмме θ – 2θ сканирования $I(333)/I(002)$ CeO_2 не превышает 0.008. Постоянная решетки CeO_2 $a = 0.540$ nm, определенная с использованием пика (1102) сапфира в качестве реперной точки, практически не менялась в указанном диапазоне температур осаждения. Полуширина кривой качания пика (002) $\text{CeO}_2 \approx 0.82$ немного уменьшалась с ростом температуры осаждения.

Качество эпитаксиальных пленок YBCO практически не зависело от температуры осаждения подслоя CeO_2 , а определялось режимами их напыления. Температурный интервал роста YBCO пленки с хорошими параметрами ограничен. При температурах подложки 700°C и ниже появляются кристаллиты YBCO с ориентацией (100) YBCO . При температуре напыления $\approx 700^\circ\text{C}$ отношение интенсивностей пиков YBCO $I(200)/I(006) \approx 0.1$. С повышением температуры осаждения YBCO это отношение уменьшалось и становилось практически равным нулю при температурах выше 720°C. При температурах осаждения 720–750°C пленки YBCO росли эпитаксиально с ориентацией (001), полушириной кривой качания пика (005) $\text{YBCO} \approx 0.83^\circ$, величиной параметра $c = 1.1655$ nm и критической температурой $T_c = 87$ –88 K и шириной сверхпроводящего перехода $\Delta T_c = 0.7$ – 0.8 K, определенных из резистивных измерений.

При дальнейшем повышении температуры осаждения выше 750°C пленка в нашем случае начинала проявлять свойства изолятора. На рисунке представлены дифрактограммы θ – 2θ сканирования двух гетероструктур (1102) $\text{Al}_2\text{O}_3/(001)\text{CeO}_2/(001)\text{YBCO}$, различающихся температурой осаждения пленки YBCO (1 — 695°C и 2 — 770°C). Сравнение этих дифрактограмм показывает практически полное отсутствие пиков от пленки YBCO для гетероструктуры 2, у которой YBCO пленки осаждались при 770°C. Кроме того, на этой дифрактограмме интенсивности дифракционных рефлексов от подслоя CeO_2 меньше в три-четыре раза.



Дифрактограммы двух гетероструктур $(1102)\text{Al}_2\text{O}_3/(001)\text{CeO}_2/(001)\text{YBCO}$, различающихся температурой осаждения пленки YBCO. Дифрактограммы смещены вдоль оси ординат для ясности: 1 — температура осаждения YBCO пленки 710°C , 2 — 800°C . На вставке в увеличенном масштабе показан участок дифрактограммы 2, демонстрирующий присутствие BaCeO_3 .

На вставке к рисунку в увеличенном масштабе показан участок дифрактограммы 2, на котором видны два дополнительных небольших по интенсивности дифракционных пика $2\theta \approx 35^\circ 40'$ и $2\theta \approx 41^\circ 10'$. Эти пики не могут принадлежать к совокупности дифракционных пиков сапфира, CeO_2 и YBCO. По нашему мнению, эти пики могут быть идентифицированы как дифракционные пики от плоскостей (111) и (100) элементарной кубической ячейки с параметром $a = 0.4362 \text{ nm}$. Как известно [6], соединение BaCeO_3 имеет кристаллическую структуру типа перовскита с параметром элементарной кубической ячейки

$a = 0.4397$ nm. Мы предполагаем, что указанные дополнительные пики соответствуют отражениям от плоскостей (111) и (100) поликристаллического BaCeO_3 . Уменьшение интенсивности дифракционных пиков от подслоя CeO_2 можно объяснить уменьшением его толщины в результате химической реакции. Действительно, на дифрактограммах от слоистых структур $(001)\text{CeO}_2/(1\bar{1}02)\text{Al}_2\text{O}_3$, специально подвергнутых отжигу при температуре 1000°C , никаких дополнительных дифракционных пиков не обнаружено. Более того, интенсивности пиков от (001) CeO_2 несколько увеличились, а ширины пиков несколько уменьшились из-за происшедшего при отжиге улучшения структуры пленки CeO_2 . Этот эксперимент подтверждает отсутствие взаимодействия между Al_2O_3 и CeO_2 по крайней мере до 1000°C .

Наблюдаемое при температуре подложки более 770°C начало образования поликристаллического BaCeO_3 на поверхности CeO_2 при осаждении на нее YBCO пленки приводит к формированию поликристаллических пленок, химический состав которых отличается от состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Поэтому на дифрактограммах этих структур практически отсутствуют дифракционные пики, соответствующие соединению $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Работа частично поддерживалась Российской государственной программой "Актуальные проблемы физики конденсированного состояния", подгруппа "Сверхпроводимость", Российским фондом фундаментальных исследований, программами ИНКО-КОПЕРНИКУС и ИНТАС Европейского союза, программой российско-шведского сотрудничества в области сверхпроводниковой электроники.

Авторы благодарны Ю.Н. Бойкову, З.Г. Иванову и Ф.В. Комиссинскому за помощь и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Котелянский И.М., Лузанов В.А., Дикаев Ю.М. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1994. Т. 7. С. 1306–1311.
- [2] Zaisev A.G., Kutsner R., Wordenweber R. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2723–2726.
- [3] Cole B.F., Liang G.-C., Newman N. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 1727–1729.

- [4] *Owens J.M., Tarte E.J., Beghniur P., Somekh R.E.* // IEEE. Tr. Appl. on Superconductivity. 1995. V. 5. P. 1657–1660.
- [5] *Можяев П.Б., Овсянников Г.А., Поляков С.Н.* и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, технология. 1995. Т. 8. С. 288–293.
- [6] *Wyckoff R.W.G.* Crystal Structures. Interscience Publishers / Ed. by John. Wiley and Sons, Inc 1964. V. 2. P. 310.