

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ АСМ - СТМ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК YBaCuO РАЗЛИЧНОГО КАТИОННОГО СОСТАВА

Н.В.Востоков, С.В.Гапонов, Б.А.Грибков, Д.В.Мастеров, В.Л.Мионов

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия.

В работе представлены результаты СЗМ исследований особенностей морфологии поверхности и электрических свойств эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , получаемых методом магнетронного распыления из мишеней различного катионного состава. Полученные пленки имеют выраженную блочную структуру, образующуюся в результате коалесценции отдельных кристаллитов 1-2-3 фазы YBaCuO и развитую морфологию поверхности. Установлено, что в  $90^\circ$  *off-axis* конфигурации магнетронной системы напыления возможна реализация условий роста, при которых выращиваемые пленки не содержат медьсодержащих преципитатов и имеют высокие сверхпроводящие свойства ( $T_c \geq 88$  К,  $J_c$  (77 К)  $\geq 4 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup>). Показано, что метод СТМ позволяет получать более детальную, по сравнению с АСМ, информацию о морфологии и особенностях роста YBaCuO пленок.

### Введение

В настоящее время установлено, что пленки высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBaCuO) с наиболее высокими параметрами (температура нуля сопротивления  $T_c > 90$  К, плотность критического тока  $J_c > 2$  МА/см<sup>2</sup> при 77 К и поверхностное СВЧ-сопротивление  $R_s < 1.0$  мОм на частоте 10 ГГц) получаются при нестехиометричном катионном составе конденсата в процессе роста. Оптимум сверхпроводящих свойств пленок расположен в области составов, обогащенных медью и иттрием [1-3]. Такие отклонения состава пленок от стехиометрии 1-2-3, как правило, приводят к образованию частиц вторичных фаз (таких как BaO,  $Y_2O_3$ , CuO и др.). Частицы CuO имеют характерные размеры 0.5 мкм с поверхностной плотностью до  $10^8$  см<sup>-2</sup> и являются серьезной проблемой при создании многослойных ВТСП-структур и приборов на их основе. Кроме того, CuO-частицы вносят заметный вклад в потери на сверхвысоких частотах [8] и, следовательно, снижают параметры СВЧ-устройств. Недавно нами была реализована магнетронная напылительная система  $90^\circ$  *off-axis* конфигурации на основе планарного магнетрона, позволяющая контролируемым образом получать YBaCuO-пленки различного катионного состава. В частности, были получены пленки с высокими сверхпроводящими свойствами, не содержащие частиц вторичных фаз [4]. В настоящей работе методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) проведены сравнительные исследования особенностей морфологии, локальных электрических и сверхпроводящих свойств пленок, получаемых методами магнетронного напыления в системе с  $90^\circ$  *off-axis* конфигурацией, а также в широко используемой инвертированной цилиндрической магнетронной системе (ICMS).

### Эксперимент

Пленки YBaCuO выращивались *in-situ* на подложках NdGaO<sub>3</sub> (110) при распылении керамических YBaCuO мишеней в режиме постоянного тока. Использовались мишени стехиометрического (1-2-3) и обогащенного по меди (1-2-3.3) составов. Температура роста варьировалась с целью получения пленок с наиболее

высокими значениями критической температуры и тока пиннинга. Температура сверхпроводящего перехода определялась бесконтактным методом по изменению интенсивности СВЧ отклика на третьей гармонике [5]. Критический ток (ток пиннинга) вычислялся на основе модели Бина по измеренной остаточной намагниченности [6] в расчете на эффективную толщину 1-2-3 фазы YBaCuO, определяемую методом рентгеновской рефлектометрии. СЗМ исследования пленок проводились на комплексе сканирующих зондовых микроскопов “Solver” (производство компании НТ-МДТ, г. Зеленоград).

## Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что YBaCuO-пленки, получаемые в области оптимальных ростовых параметров в инвертированной цилиндрической магнетронной системе, содержат на поверхности хорошо диагностируемые преципитаты CuO [2], имеющие полусферическую форму с характерными латеральными размерами порядка 1 мкм и высотой до 400 нм. В области между преципитатами наблюдается характерная блочная структура пленки. Подобная морфология пленок, полученных в ICMS системе, наблюдалась в широком диапазоне температур осаждения: 600-750 °С. Типичное АСМ изображение поверхности таких пленок приведено на рис. 1.

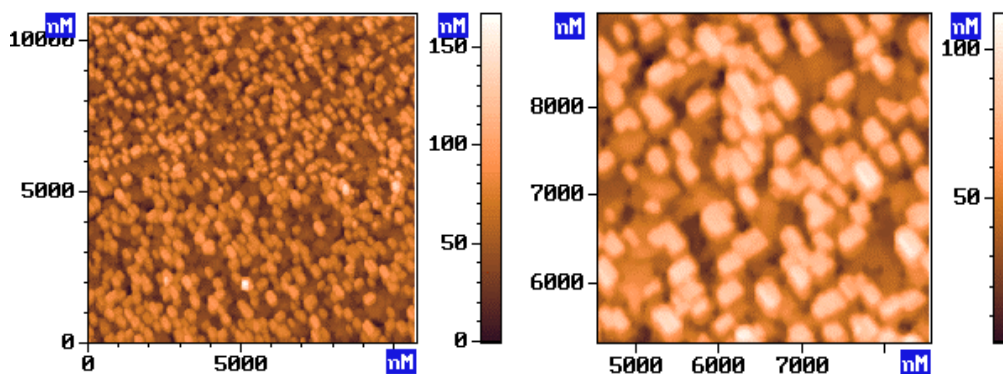


Рис. 1. АСМ изображения поверхности пленок, полученных в инвертированной цилиндрической магнетронной системе напыления.

СТМ вольтамперные характеристики, снятые на поверхности частиц CuO, имели вид, характерный для контакта металл - широкозонный полупроводник. Как показали СТМ измерения, области пленки между частицами обладают металлическим типом проводимости, как это и должно быть для 1-2-3 фазы YBaCuO при температурах выше критической.

YBaCuO пленки, напыляемые в системе  $90^\circ$  *off-axis* конфигурации, имеют иную морфологию поверхности. На рис. 2 представлено АСМ-изображение поверхности пленки, полученной в системе  $90^\circ$  *off-axis* распылением стехиометрической (1-2-3) мишени при оптимальной температуре роста (720 °С). Пленка имеет выраженную блочную структуру, образующуюся в результате коалесценции *c*-ориентированных YBaCuO кристаллитов с образованием малоугловых границ. Важной особенностью данной пленки является отсутствие на ее поверхности частиц CuO. Таким образом,

данная пленка является практически монофазной и, как показали измерения, имеет достаточно высокие сверхпроводящие свойства:  $T_{c0} \geq 88$  К и  $J_c \geq 1 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup> при 77 К.

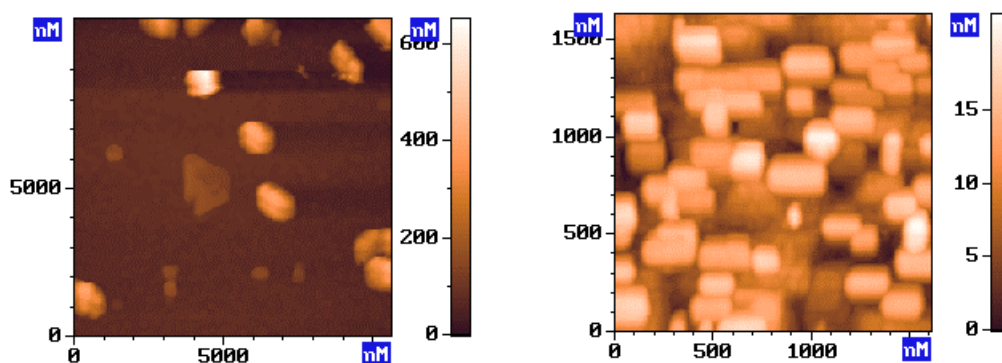
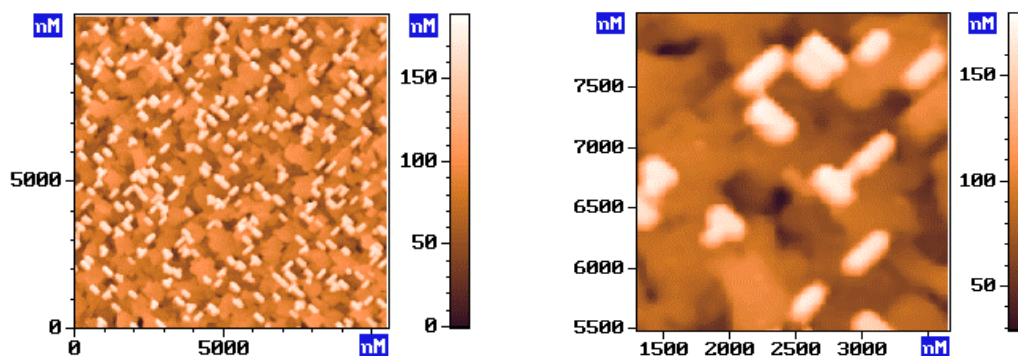


Рис. 2. АСМ изображения поверхности пленок, полученных в магнетронной напылительной системе  $90^\circ$  *off-axis* конфигурации.

В ряде работ [9-11] показано, что одним из важных факторов, определяющих сверхпроводящие свойства пленок, является катионное разупорядочение в элементарной ячейке  $YBaCuO$ . Как правило, это образование вакансий атомов меди в цепочках  $SrO$  и взаимное замещение атомов  $Y$  и  $Ba$ , которые искажают решетку микроблоков. В частности, в работе [8] показано, что увеличение концентрации атомов меди в составе конденсата приводит к подавлению процессов катионного разупорядочения и тем самым повышает сверхпроводящие свойства пленок, прежде всего, критическую температуру. С целью изучения влияния катионного состава на свойства  $YBaCuO$  пленок нами были проведены эксперименты по напылению серии пленок в  $90^\circ$  *off-axis* системе из  $Sr$ -обогащенных мишеней состава 1-2-3.3.

Морфология поверхности и электрические свойства пленок, полученных из мишеней 1-2-3.3, существенно зависят от температуры осаждения. На рис. 3 показано АСМ-изображение пленки М-2.19, полученной при оптимальной (для данного состава мишени) температуре роста  $750^\circ$  С. Температура сверхпроводящего перехода для данной пленки составляет  $T_{c0} \geq 88$  К. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки 1-2-3.3 состава имеют разориентацию  $YBaCuO$  кристаллитов относительно оси  $c$  ( $FWHM(005)YBaCuO$ ) в пределах  $0.39^\circ$ - $0.66^\circ$ . Причем степень разориентации коррели-

Рис. 3. АСМ изображение поверхности пленки М-2.19.



рует со степенью развитости рельефа. Как показали данные АСМ, пленка М-2.19 имеет наиболее развитый среди пленок серии рельеф поверхности. На АСМ изображениях пленки условно можно выделить два слоя. Нижний слой представляет собой соединившиеся в результате коалесценции кристаллиты. Верхний слой состоит из отдельных микроблоков. Кристаллиты данной пленки имеют более вытянутую форму по сравнению с пленками из стехиометрических мишеней (рис. 1, 2) с равновероятной ориентацией в  $a$  и  $b$  направлениях. Реальная высота микроблоков верхнего слоя, определяемая по АСМ профилям, составляет 50-70 нм. Отметим, что эффективная толщина 1-2-3 фазы в этой пленке составляет также 70 нм. Данные особенности морфологии, по-видимому, являются следствием перекристаллизации пленки, происходящей при переходе кристаллитов из тетрагональной фазы в орторомбическую при насыщении их кислородом на конечной стадии роста. Пленка характеризуется высоким значением критического тока:  $J_c \geq 4 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup> при 77 К в расчете на эффективную толщину. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, образец М-2.19 имеет самое высокое в серии  $90^\circ$  *off-axis* содержание эпитаксиальных частиц  $Y_2O_3$  (в расчете на ед. эфф. толщины). Имея нанометровые размеры, частицы  $Y_2O_3$  могут служить центрами пиннинга [7] и обуславливать высокие значения критического тока (тока пиннинга) в  $YBaCuO$  пленках.

Проведенные СТМ исследования показали, что пленка М-2.19 обладает высокой однородностью локальных электрических свойств. На СТМ изображении данной пленки (рис. 4.) более отчетливо, чем в АСМ-режиме, видны  $YBaCuO$  кристаллиты прямоугольной формы. Анализ локальных вольтамперных характеристик показал, что кристаллиты обладают проводимостью металлического типа. Таким образом, несмотря на использование нестехиометричных ( $Cu$ -обогащенных) мишеней, на поверхности пленки не обнаружено присутствие частиц  $CuO$ , а также каких-либо других диэлектрических включений. По-видимому, в данном случае реализуются такие условия микрокинетики роста (температура подложки, скорость осаждения, давление рабочей смеси), при которых образование частиц вторичных фаз подавлено. Тот факт, что оптимальная температура роста пленок 1-2-3.3 состава ( $750^\circ C$ ) выше оптимальной температуры для пленок состава 1-2-3, ( $720^\circ C$ ), позволяет предположить преимущественное реиспарение атомов меди с ростовой поверхности при температурах  $\geq 750^\circ C$ . Вместе с тем, избыток атомов меди в исходном составе конденсата подавляет процессы катионного разупорядочения и способствует этим повышению сверхпроводящих параметров пленки. Для пленок состава 1-2-3.3, полученных при низких температурах роста ( $680^\circ C$ ), характерна морфология поверхности, подобная

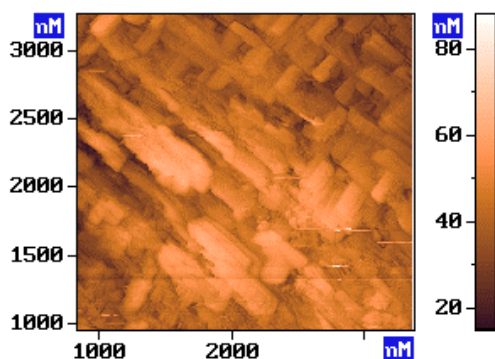


Рис. 4. СТМ изображение поверхности образца М-2.19.

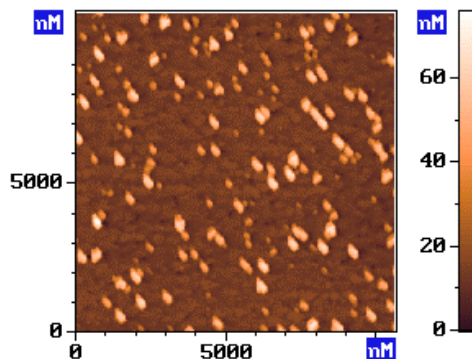


Рис.5. АСМ изображение пленки М-2.16 состава 1-2-3.3.

представленной на рис.1. На АСМ изображении такой пленки (рис.5) хорошо видны поверхностные частицы, являющиеся, по-видимому, медьсодержащими преципитатами.

Локальные вольтамперные характеристики поверхности М-2.19 не выявили наличие включений  $Y_2O_3$ . По-видимому, это связано с тем, что в отличие от  $CuO$ , частицы  $Y_2O_3$  распределяются в толще пленки, а не на ее поверхности [7].

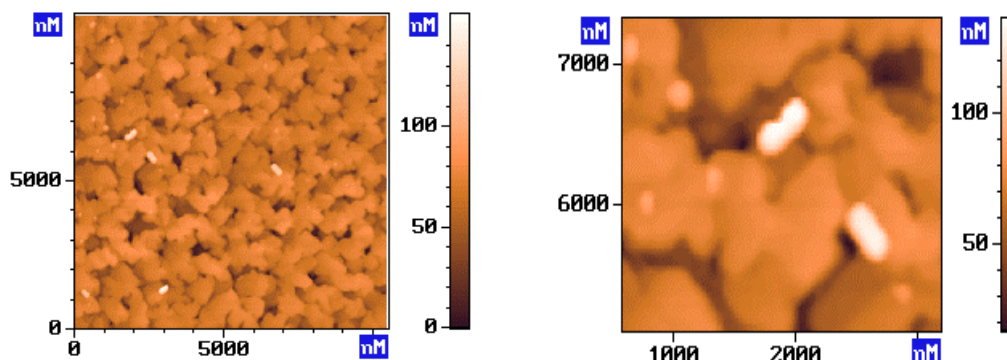


Рис. 6. АСМ изображение поверхности пленки М-2.18.

На рис. 6 показано АСМ-изображение пленки М-2.18, полученной при более низкой ( $735\text{ }^\circ\text{C}$ ), чем М-2.19 температуре роста. По сравнению с образцом М-2.19, данная пленка имеет более резко выраженные границы кристаллических блоков, и обладает повышенной пористостью. Такая керамико-подобная морфология М-2.18 и понижение концентрации частиц  $Y_2O_3$  (относительно М-2.19) коррелирует с уменьшением тока пиннинга, значение которого около  $0.5 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ . Температуры сверхпроводящего перехода:  $87\text{ }^\circ\text{K}$  у пленки М-2.18, и  $88\text{ }^\circ\text{K}$  у М-2.19.

Проведенные СТМ исследования позволили наблюдать более тонкие детали морфологии поверхности, связанные с особенностями роста  $YBaCuO$  пленок. На рис.

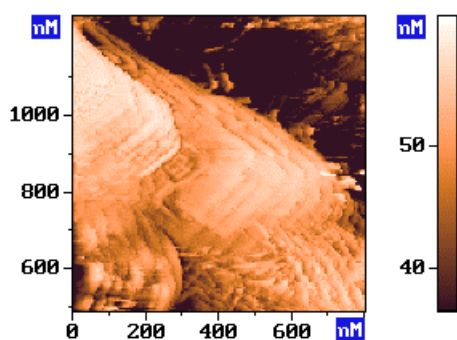


Рис. 7. СТМ изображение поверхности пленки М-2.18.

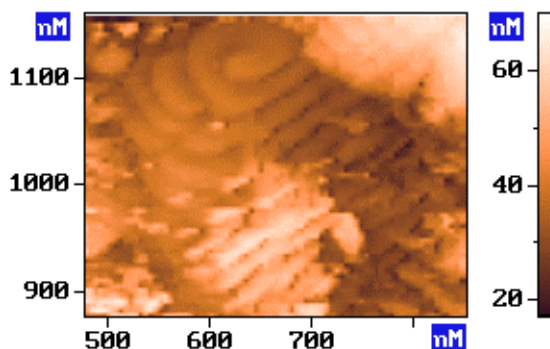


Рис.8. СТМ изображение  $YBaCuO$  пленки состава 1-2.6-3.

7 представлены характерные СТМ изображения микроблоков пленки М-2.18. Видно, что СТМ обеспечивает существенно большее пространственное разрешение по сравнению с АСМ. В СТМ изображениях на поверхности микроблоков отчетливо наблюдаются ступени роста. Характерная ширина ступеней составляет  $20\text{--}30\text{ nm}$ , а высота –  $4\text{--}5\text{ nm}$ , что соответствует четырем ячейкам  $YBaCuO$  в направлении оси  $c$ .

С помощью СТМ удалось получить детальное изображение спиральной структуры пирамид роста YBaCuO пленок (рис.8). Такая структура ростовых пирамид обусловлена наличием в пленке винтовых дислокаций, образующихся из-за несовпадения параметров решеток пленки и подложки, и является характерной чертой эпитаксиального роста YBaCuO пленок.

Изменения температуры осаждения  $T_d$  для серии пленок, полученных из мишени 1-2-3.3, составляли 680-760 °С. При этом в зависимости от  $T_d$  температура сверхпроводящего перехода пленок изменялась в диапазоне  $T_c = 85 - 89$  °К, а плотность критического тока  $J_c = 5 \times 10^4 - 4 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup>. В случае стехиометрической мишени  $T_d$  варьировалась в диапазоне 690-750 °С. При этом в полученных пленках наблюдалась  $T_c = 79 - 88$  °К. Ток пиннинга находился в пределах  $(0.2 - 1.2) \times 10^6$  А/см<sup>2</sup> (для пленок с  $T_c = 79$  °К  $J_c = 0$  при 77°К). В результате проведенных исследований установлено, что вблизи оптимальных температур эпитаксии морфология поверхности данных пленок претерпевает существенные изменения при вариации  $T_d$  на 10 градусов. Оптимум сверхпроводящих свойств пленок как в случае стехиометрических, так и в случае Си-обогащенных мишеней лежит также в узком диапазоне ростовых температур: 720-730 °С и 750-760 °С соответственно. Повышение концентрации атомов меди в составе конденсата повышает сверхпроводящие свойства пленок. Таким образом, в случае YBaCuO пленок 1-2-3.3 состава небольшие изменения в температуре роста оказывают сильное влияние на морфологию поверхности и транспортные свойства пленок, полученных в системе  $90^\circ$  *off-axis*, и в меньшей степени влияют на температуру сверхпроводящего перехода.

### Заключение

В работе проведены СЗМ исследования особенностей морфологии поверхности и электрических свойств эпитаксиальных пленок YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, получаемых методом магнетронного распыления из мишеней различного состава. Показано, что использование стехиометрических и обогащенных по меди мишеней при оптимальных температурах осаждения приводит к островковому росту пленок. Получаемые пленки имеют выраженную блочную структуру, образующуюся в результате коалесценции отдельных кристаллитов 1-2-3 фазы YBaCuO. Установлено, что в  $90^\circ$  *off-axis* конфигурации магнетронной системы напыления возможна реализация условий роста, при которых пленки не содержат частиц СиО и имеют высокие сверхпроводящие свойства. Оптимум сверхпроводящих свойств YBaCuO пленок, полученных методом  $90^\circ$  *off-axis* распыления, лежит в более узком (относительно ICMS) диапазоне температур осаждения. Установлено, что пленки, получаемые при использовании Си-обогащенных мишеней в системе  $90^\circ$  *off-axis* конфигурации, имеют более развитую морфологию поверхности, но более высокие сверхпроводящие транспортные свойства по сравнению с пленками из стехиометрических мишеней. Метод СТМ позволяет получать более детальную (по сравнению с АСМ) информацию о морфологии поверхности YBaCuO пленок и может быть использован для диагностики наличия в таких пленках частиц вторичных фаз.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и технологий РФ и РФФИ (проект № 02-02-16764). Авторы выражают благодарность Ю.Н. Ноздрину и Ю.Н. Дроздову за проведение электромагнитных и рентгенодифракционных измерений образцов.

### Литература

1. В. Schulte, М. Maul, Р. Haussler, et al. Appl. Phys. Lett. 1993, v. 62, No. 6, p. 633.
2. J. Hudner, O. Thomas, E. Mossang, et al. J. Appl. Phys. 1993, v. 74, No. 7, p. 4631.

3. N.G.Chew, J.A.Edwards, R.G.Humphreys, et al. IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1995, v. 5. No. 2, p. 1167.
4. А. К. Воробьев, Н. В. Востоков, С. В. Гапонов и др. Письма в ЖТФ, 2001, т.27, с.50.
5. E. E. Pestov, Yu. N. Nozdrin, V. V. Kurin, IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001, v. 11, No. 1, p. 131.
6. Yu.N.Nozdrin, A.S.Mel'nikov, I.D.Tokman, et al. IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1999, v.9, No. 2, p. 1602.
7. T. I. Selinder, U. Helmersson, Z. Han, et al. Physica C. 1992, v. 202, p. 69-74.
8. J. Z. Liu, Y. J. Tian, L. Li, et al. J. Appl. Phys. 1995, v. 77(3), p. 1165.
9. W. Hattori, T. Yoshitake, S. Tahara. IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001, v. 11, No. 1, p. 3205.
10. V. Matijasevic, P. Rosental, K. Shinohara, et al. J. Mater. Res. 1991, v. 6, No 4, p. 682.
11. J. L. MacManus-Driscoll, J. L. Alonso, P. C. Wang, et all. Physica C. 1994, v.232, p. 288.