

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК Y-Ba-Cu-O, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НА ХОЛОДНЫЕ ПОДЛОЖКИ

Ю.В. Вишняков, В.П. Мартовицкий, В.В. Родин

Методом рентгенодифракционного анализа изучены структурные особенности пленок Y-Ba-Cu-O, выращенных магнетронным распылением на холодные подложки. Установлено наличие фаз со структурой перовскита на границе раздела и особенности текстуры пленок.

Для создания приборов на основе пленок высокотемпературных сверхпроводников необходимо всестороннее исследование свойств этих пленок в зависимости от условий получения. Магнетронное распыление на постоянном токе на холодные подложки отличается сравнительной легкостью достижения стехиометрии по сравнению с эпитаксиальным ростом при высоких температурах. Однако и в этом случае бомбардировка поверхности высокоэнергетическими частицами приводит к отклонениям состава растущих пленок от состава мишени /1/. Температура и время последующего отжига вносят дополнительные изменения из-за взаимной диффузии компонентов. В настоящей работе рассмотрены особенности структуры пленок Y-Ba-Cu-O и промежуточных слоев, образующихся после кратковременного высокотемпературного отжига, в зависимости от их состава и типа подложек.

Пленки Y-Ba-Cu-O напылялись на подложки SrTiO₃, MgO, ZrO₂ ориентации (001) в атмосфере аргона высокой чистоты (99,997 %) при давлениях $(2-8) \cdot 10^3$ торр из мишени YBa₂,₂Cu₄O_x. Подложки в процессе напыления разогревались до 150–200 °С, но структура пленок оставалась аморфной вплоть до 400 °С. Состав пленок зависел от давления рабочего газа, температуры и пространственного расположения подложек. Было установлено, что общие закономерности пространственного распределения элементов в целом соответствуют литературным данным /1, 2/, но сильно зависят от конкретных условий изготовления мишеней. Поэтому для каждой мишени экспериментально находилась область, в которой образуются пленки стехиометрического состава. Отжиг проводился в три стадии: насыщение кислородом при 550 °С /3/ – 1 час, кристаллизация при 900 °С – несколько минут и выдержка при 550 °С для перевода тетрагональной фазы в ромбическую – 4 часа.

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 на медном излучении с графитовым монохроматором. При отклонениях состава пленок от стехиометричного в соответствии с фазовой диаграммой /4/ избыток бария приводит к появлению пиков от BaCuO₂ + CuO, меди – CuO, иттрия – Y₂BaCuO₅. Однако, в отличие от керамических образцов, в пленках наблюдается некоторая растворимость иттрия в решетке фазы (123). Это проявляется в уменьшении параметра решетки с от 11,67–11,69 до 11,64–11,65 Å и ромбичности ячейки вплоть до образования пленок с тетрагональной структурой в зоне с большим избытком иттрия. По-видимому, растворимость иттрия в решетке фазы (123) приводит к образованию метастабильных фаз (235) и (336) /5, 6/. На формировании текстуры (00l) при отжиге пленок благоприятно сказывается небольшой избыток бария, что согласуется с данными /7/. Отклонения от стехиометрии в сторону избытка иттрия или меди приводят к образованию поликристаллических пленок.

Содержание кислорода в пленке при напылении в чистом аргоне может значительно снижаться /3/, что ведет к росту реакционной способности материала /8/. Поэтому на границе с подложкой часто образуются промежуточные фазы, богатые барием /8, 9/. На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок, полученных на ZrO₂, SrTiO₃ и MgO с небольшим избытком бария и меди. Заштрихованные пики со звездочками относятся к промежуточным фазам на границах раздела. По межплоскостным расстояниям и интенсив-

ностям эти пики удовлетворительно индицируются в рамках кубической перовскитовой решетки. На ZrO_2 такая промежуточная фаза наблюдалась с параметром $a_0 = 4,19 \text{ \AA}$ [10], тогда как на остальных подложках подобных фаз не отмечалось. Размеры элементарных ячеек $a_0 = 4,31 \text{ \AA}$ на подложках $SrTiO_3$ и $a_0 = 4,33 \text{ \AA}$ на MgO существенно превышают значения, характерные для перовскитовых структур на основе кислорода. Появление этих промежуточных фаз при избытке бария и меди, а также наличие слабого сверхструктурного отражения с $d = 4\sqrt{2}a_0/2$ свидетельствуют об их структурной близости к $BaCuO_2$, кристаллизующемуся в кубической сингонии с $a_0 = 18,26 \text{ \AA}$ [11]. Эти промежуточные фазы имеют тенденцию к ориентированному росту с осью $[011]$, направленной перпендикулярно плоскости срастания в текстурированных пленках. При перегреве в процессе отжига пленок на $SrTiO_3$ на границе раздела образуется и другая фаза $YBa_3Ti_2O_{8,5}$ [12].

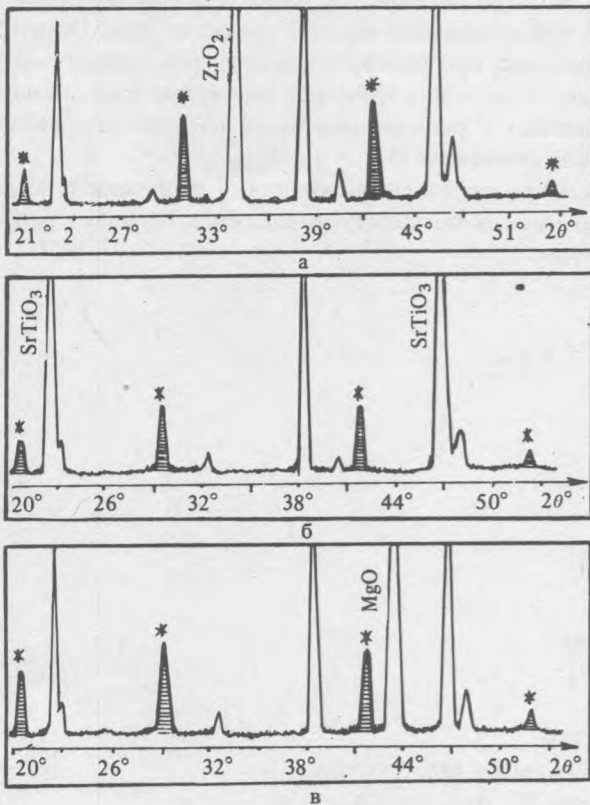
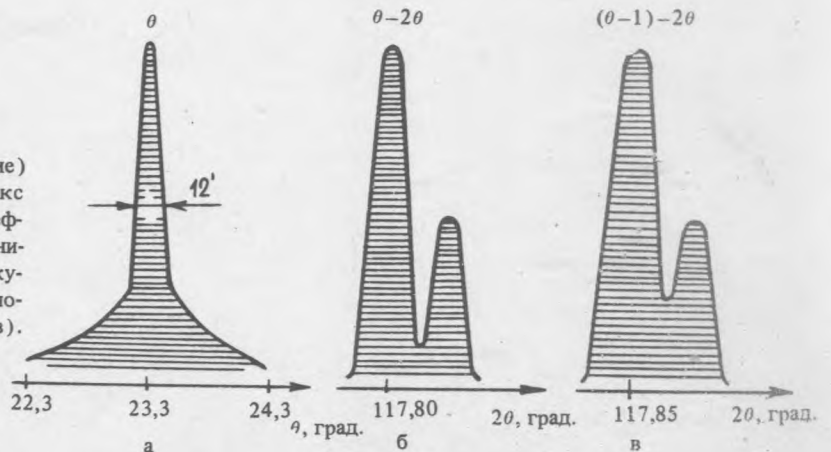


Рис. 1. Дифрактограммы пленок Y-Ba-Cu-O, выращенных с небольшим избытком бария и меди на подложках ZrO_2 (а), $SrTiO_3$ (б) и MgO (в). Заштрихованные пики со звездочками относятся к фазам, образующимся на границах раздела.

Рис. 2. Кривая качания (θ -сканирование) пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на MgO (рефлекс (006)) (а) и дифракционные кривые рефлекса (0.013) в режиме ($\theta-2\theta$)-сканирования для кристаллитов, перпендикулярных плоскости срастания (б) и отклоненных на 1° от этого направления (в).



Кривые качания текстурированных пленок с перпендикулярной ориентацией оси с при быстрой кристаллизации из аморфного состояния имеют характерную особенность. Наряду с узким максимумом наблюдается медленное спадание интенсивности от него вплоть до одного градуса в каждую сторону (рис. 2а). Параметры решетки и размер зерен уменьшаются по мере отклонения их ориентации от среднего значения, что проявляется в сдвиге и уширении дифракционных кривых (рис. 2б, в). Такое распределение ориентаций и размеров кристаллитов образуется по известному принципу геометрического отбора, когда из хаотического набора зародышей по мере роста выживают только те из них, ориентация которых совпадает или близка к направлению максимальной скорости роста [13]. В результате такого отбора пленка состоит из крупных "эпитаксиальных" зерен, между которыми расположены более мелкие разориентированные кристаллиты. Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, оцененные по ширинам дифракционных кривых (рис. 2б, в), равны толщине пленки (0,8 мкм) в перпендикулярном направлении к поверхности срастания и около 1000 Å при отклонении на один градус от него. Отметим также, что в эпитаксиальных пленках Y-Ba-Cu-O, выращенных при высоких температурах, нами никогда не наблюдались такие узкие значения дифракционных пиков, хотя электрические параметры пленки имели значения, близкие к рекордным. По-видимому, это связано с разложением зерен на границах, наблюдаемым одновременно с ростом при высоких температурах напыления [3].

Таким образом, пленки, выращенные магнетронным распылением на холодные подложки с последующей быстрой кристаллизацией при кратковременном высокотемпературном отжиге, обладают рядом специфических особенностей состава, структуры и текстуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shi W. et al. *Supercond. Sci. Technol.*, **1**, 312 (1989).
2. Triscone J.-M. et al. *Physica*, **C158**, 293 (1989).
3. Halbritter J. *Z. Phys.*, **B73**, 277 (1988).
4. De Leeuw D.M. et al. *Physica*, **C152**, 39 (1988).
5. Taylor K.N.R. et al. *J. Cryst. Growth*, **85**, 656 (1987).
6. Umarji A.M. et al. *Physica*, **C153-155**, 497 (1988).
7. Kapitulnik A. *Physica*, **C153-155**, 520 (1988).
8. Komatsu T. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1025 (1988).
9. Nakajima H. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1437 (1988).
10. Cima M.J. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 710 (1988).
11. Migeon H.N. et al. *Revue Chim. miner.*, **13**, 440 (1976).
12. Derks W.P.T., Van Hal H.A.M., Langereis C. *Physica*, **C156**, 62 (1988).
13. Леммлейн Г.Г. *Морфология и генезис кристаллов*. М., Наука, 1973, с. 328.

Поступила в редакцию 10 октября 1989 г.