

УДК 537.312;538.945

©1994

## ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ТИПА $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -ИЗОЛЯТОР

*И.В.Грегов, В.Ю.Давыдов, Л.А.Делимова, И.А.Линийчук,  
С.Н.Михайлов, О.К.Семчинова, Т.Хайденблют<sup>1</sup>*

Методами электронной Оже-спектроскопии, количественного рентгеноспектрального микроанализа и комбинационного рассеяния света проведено комплексное исследование структур ВТСП ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ )-изолятора ( $Y_2BaCuO_5$ ,  $SrTiO_3$ ), изготовленных методом лазерного распыления. Показано, что несмотря на то что слои  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и изоляторов, полученные в оптимальном технологическом режиме, обладают высокой стехиометричностью и однородностью, область межфазной границы в структурах, изготовленных по указанной технологии, может иметь протяженность, составляющую 20-25% от общей толщины структуры.

В ближайшем будущем наиболее вероятным применением ВТСП в микроэлектронике может быть создание микроволновых коаксиальных межсоединений с низкой частотной дисперсией и малым временем задержки. Этим объясняется интерес, проявляемый к исследованию многослойных тонкопленочных структур ВТСП-изолятора во многих исследовательских центрах мира, работающих в этой области. В [1] нами было показано, что одной из возможных комбинаций ВТСП-изолятора является структура из чередующихся слоев  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Y_2BaCuO_5$  (123/211). Кроме того, исследования, проведенные в [2], показали, что пленки 123 и 211 в принятом режиме напыления по-разному взаимодействуют с подложкой из  $SrTiO_3$ . Так, из измерения профиля концентрации кислорода по глубине образца получено, что значительная область подложки под пленкой изолятора ( $Y_2BaCuO_5$ ) обеднена кислородом, в то время как граница 123-пленки с подложкой не размыва и концентрация кислорода в обоих слоях равна стехиометрической.

В ряде работ, например [3-5], также изучались многослойные структуры на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , однако сведения о возможных изменениях свойств слоев в процессе напыления многослойной структуры не приводились.

В настоящей работе рассматривается изменение свойств пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  после напыления на нее различных изоляторов ( $Y_2BaCuO_5$  и  $SrTiO_3$ ), а также исследуются границы раздела между слоями ВТСП, изолятора и подложки.

<sup>1</sup> Университет, Ганновер, Германия.

## 1. Изготовление образцов

В данной работе, как и в [1], пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и изоляторов ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ) изготавливались путем одновременного распыления двух цилиндрических мишеней скрещенными пучками от двух АИГ-лазеров, работающих в режиме модулированной добротности (энергия в импульсе 0.25 J, длительность 15 ns, частота 25 Hz, диаметр сфокусированного пятна на мишени 1 mm). Рабочая атмосфера — кислород при давлении 0.2 Torr в процессе напыления и 760 Torr при охлаждении. Материал подложек  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NdGaO}_3$ , температура подложкодержателя 650°C. В отличие от [1] все мишени имели повышенную плотность, так как изготавливались путем всестороннего гидростатического сжатия при давлениях  $\sim 4500$  atm, и после синтеза подвергались процессу отжига на воздухе при  $T = 450^\circ\text{C}$  для насыщения их кислородом. Мишени  $\text{SrTiO}_3$  изготавливались из мелкодисперсного кристаллического порошка для улучшения условий распыления длинноволновым лазерным излучением ( $\lambda = 1062$  nm).

## 2. Результаты исследований

Для контроля фазового состава и структуры пленок использовались методы количественного рентгеноспектрального микроанализа (КРСМА), рентгенофазного анализа (РФА) и комбинационного рассеяния света (КРС).

Как известно [6,7], анализ спектров КРС тонких пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в области частот колебаний кислородной подрешетки ( $200-700$   $\text{cm}^{-1}$ ) дает информацию о степени ориентированности, пространственной однородности, структурном совершенстве материала пленок, наличии таких примесных фаз, как  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Кроме того, этот метод может быть использован для исследования границы раздела ВТСП-пленка/подложка или регистрации изменений в кислородной подрешетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , происходящих при нанесении слоя диэлектрика, прозрачного для возбуждающего света, на ВТСП-пленку [8].

Спектры КРС возбуждались аргоновым лазером ( $\lambda_0 = 514.5$  nm, мощность на образце 30 mW в пятне диаметром  $\approx 50$   $\mu\text{m}$ ) и измерялись спектрометром КРС, созданным на базе двойного монохроматора ДФС-24. Рассеянный свет регистрировался охлажденным ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов. Управление спектрометром осуществлялось ЭВМ IBM-PC/AT через специально разработанную микропроцессорную плату.

В спектрах КРС совершенных кристаллов и пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в области частот колебаний кислородной подрешетки ( $200-700$   $\text{cm}^{-1}$ ) наблюдаются три линии с частотами  $\nu_3 = 338$ ,  $\nu_2 = 435$  и  $\nu_1 = 502$   $\text{cm}^{-1}$ . Эти линии соответствуют  $A_g$ -колебаниям атомов O(2,3) и O(1). Линия  $\nu_1$  обусловлена валентными колебаниями мостикового кислорода O(1). Ее частота меняется от 502 до  $\approx 470$   $\text{cm}^{-1}$  при изменении  $x$  от 0 до 0.7 [7]. Такая сильная частотная зависимость дает возможность оценивать содержание кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  по спектру КРС. Интенсивность КРС линий  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  зависит от направления поляризации света относительно кристаллографических осей  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , что позволяет

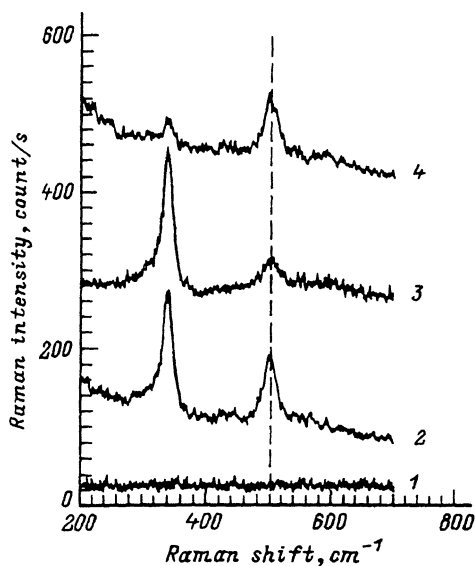


Рис. 1. Поляризованные зависимости КРС эпитаксиальной пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , выращенной на  $\text{SrTiO}_3$  (100).

Геометрии рассеяния определяются следующими тензорными компонентами: 1 —  $ab$ , 2 —  $aa$ , 3 —  $a'b'$ , 4 —  $a'a'$ . Оси  $a'$  и  $b'$  повернуты на  $45^\circ$  относительно осей  $a$  и  $b$ .

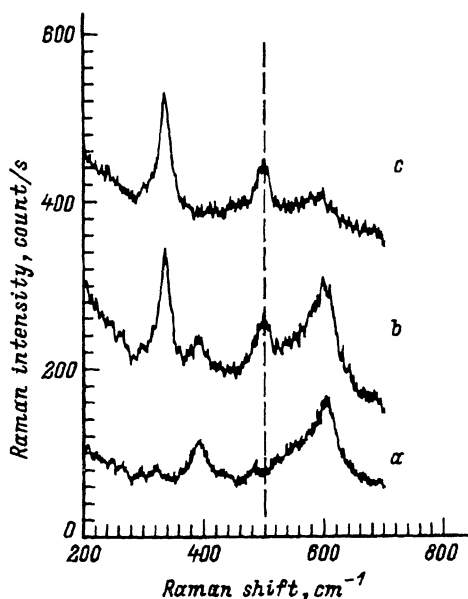


Рис. 2. Спектры КРС пленки  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (a) и двухслойной системы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (b) на подложке  $\text{SrTiO}_3$ .

Спектр с получен как разность двух экспериментальных спектров a и b.

оценить степень ориентированности образца и определить направление кристаллографических осей в эпитаксиальных пленках [8].

На рис. 1 приведены спектры КРС от пленки, полученной на подложке  $\text{SrTiO}_3$  распылением мишени со стехиометрией 1:2:3. Видно, что спектры КРС этой пленки поляризованы и подобны спектрам, наблюдаемым от  $ab$  плоскости двойникового кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Из данных КРС следует, что рост пленки проходил эпитаксиально и она состоит из микрокристаллов, в которых ось  $c$  нормальна к поверхности, а оси  $a$  и  $b$  лежат вдоль направлений  $[100]$ ,  $[010]$  подложки. Высокая частота  $\nu_1 \approx 501 \text{ cm}^{-1}$  и отсутствие линий примесных фаз также свидетельствуют о высоком структурном совершенстве полученной пленки.

На рис. 2, a приведен спектр КРС пленки, полученной распылением мишени «зеленой фазы». Интенсивность линий КРС не очень велика, и уверенно можно говорить о наличии только двух линий с частотами соответственно  $380$  и  $605 \text{ cm}^{-1}$ , которые совпадают с наиболее интенсивными линиями КРС однофазного  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  [9].

Эти результаты совпадают с данными для пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , полученными РФА и КРСМА. Согласно этим данным, все мишени и напыленные из них пленки имели высокую степень однородности и стехиометрии.

Результат влияния диэлектрической пленки на сверхпроводниковую можно оценить по спектру с (рис. 2). Этот спектр получен как разность двух экспериментальных спектров: из спектра КРС двуслой-

ной структуры  $b$  вычитался спектр КРС пленки диэлектрика  $Y_2BaCuO_5$ . Видно, что «разностный» спектр подобен спектру исходной пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (рис. 1, кривая 2). Анализ данных КРС показал, что частоты, ширины, относительные интенсивности и поляризации линий  $\nu_1$  и  $\nu_3$  соответствуют структурно совершенной решетке. В то же время следует отметить, что в отличие от спектра рис. 1 (кривая 2) в «разностном» спектре присутствует широкая полоса с максимумом на частоте  $590\text{ cm}^{-1}$ . Известно, что ее появление свидетельствует о разупорядоченности решетки. Следовательно, в данном случае данные КРС указывают на наличие разупорядоченного переходного слоя, возникшего между сверхпроводником и изолятором.

Исследование границы раздела фаз  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Y_2BaCuO_5$  в местах их пересечения производилось методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Исследованиям подвергались не только многослойные структуры ВТСП-изолятор, но и полосы ВТСП и изолятора, отдельно напыленные на подложку для выявления возможных отличий в стехиометрии. Исследования проводились в сверхвысоковакуумной камере ( $P < 10^{-8}$  Торр) электронного Оже-спектрометра ЭТ-7101 с квазиконическим энергоанализатором. Поверхность исследуемых образцов распылялась сфокусированным пучком ионов  $Ag$  с энергией  $4\text{ keV}$ , который падал на поверхность под углом в  $45^\circ$ , ток составлял  $0.5\text{ kA}$  при диаметре пучка  $150\text{ }\mu\text{m}$ . Для уменьшения кратерного эффекта и увеличения пространственного разрешения ионный пучок разворачивался в растр размером  $2 \times 2\text{ mm}$ , и Оже-анализ производился в центре данного квадрата. Режим работы ионной пушки подбирался так, что чтобы скорость травления была в пределах  $50\text{--}100\text{ \AA}/\text{min}$ . Травление и регистрация Оже-спектров производились последовательно. В каждой серии скорость распыления была постоянной, что контролировалось в конце и начале серии по тестовым образцам. Определение скорости травления производилось на основе данных о толщине пленок. Это позволило пересчитать ось времени травления в ось глубин (в  $\text{\AA}$ ) и определить реальные ширины интерфейсов и областей постоянной стехиометрии (состава). Разрешение по глубине составило  $\sim 50\text{ \AA}$  (в оценке этой величины учтены конечные величины глубины выхода Оже-электронов ( $5\text{--}20\text{ \AA}$ ), эффекты перемешивания и «вбивание» атомов ионным пучком).

Эти исследования показали, что пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Y_2BaCuO_5$ , выращенные на подложках  $SrTiO_3$ , обладали стехиометрией 123 и 211 соответственно, что совпадает с данными, полученными методами КРСМА и КРС. Профили распределения концентраций атомов элементов по толщине двухслойной структуры 211-123 показаны на рис. 3. Как видно из этого рисунка, область межфазной границы (взаимной диффузии элементов) между  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и нанесенным на него слоем  $Y_2BaCuO_5$  имеет протяженность  $20\text{--}25\%$  от общей толщины структуры. Для случая, когда пленки 123 и 211 имели одинаковую толщину  $\sim 1000\text{ \AA}$ , переходная область составляла толщину  $\sim 450\text{ \AA}$ . В этой области происходит плавное изменение концентрации атомов элементов от одной стехиометрии ( $Y_2BaCuO_5$ ) к другой ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ). В то же время состав пленок вне слоя межфазной границы идентичен составу отдельно напыленных пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Y_2BaCuO_5$ .

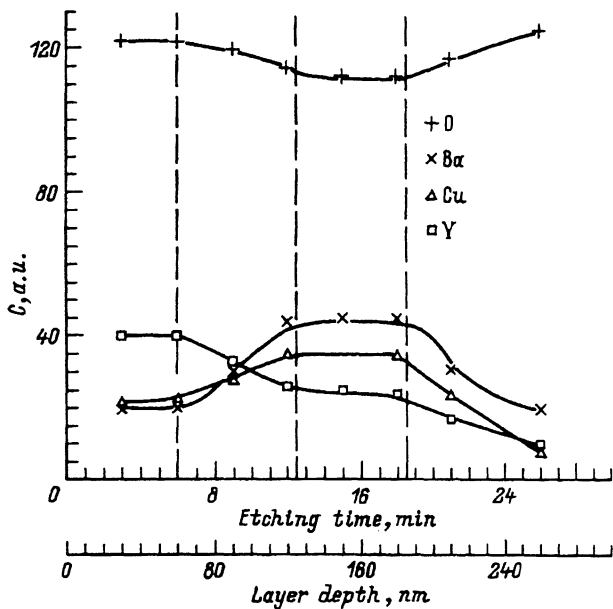


Рис. 3. Профили распределения концентрации  $C$  атомов элементов по толщине структуры  $Y_2BaCu_5/YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3$ , измеренные методом электронной Оже-спектроскопии.

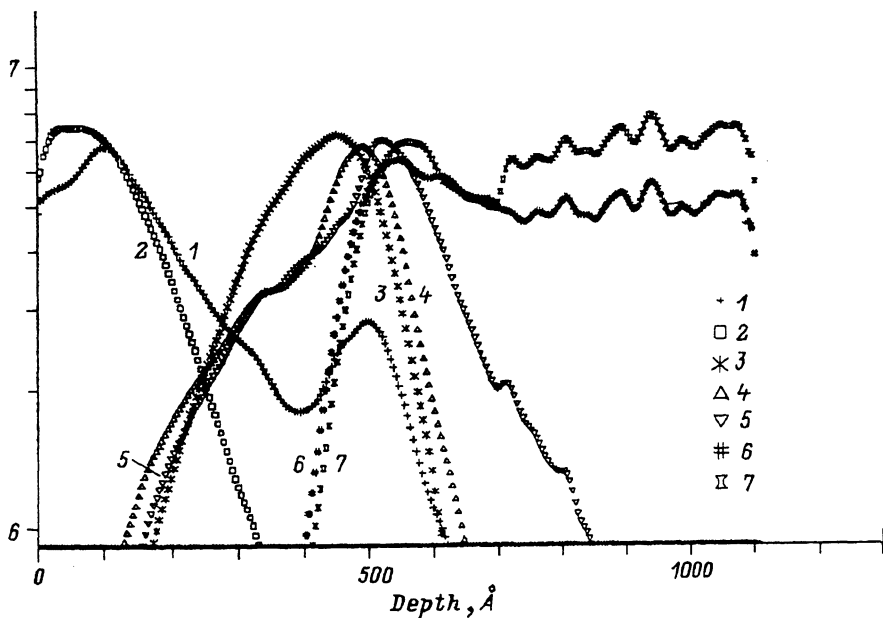


Рис. 4. Профили распределения атомов элементов по толщине структуры  $SrTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}/NdGaO_3$ , полученные методом ВИС. 1 — Sr, 87-70; 2 — Ti, 49-70; 3 — Y, 89-70; 4 — Ba, 37-70; 5 — Cu, 69-100; 6 — Nd, 142-70; 7 — Ga, 71-70.

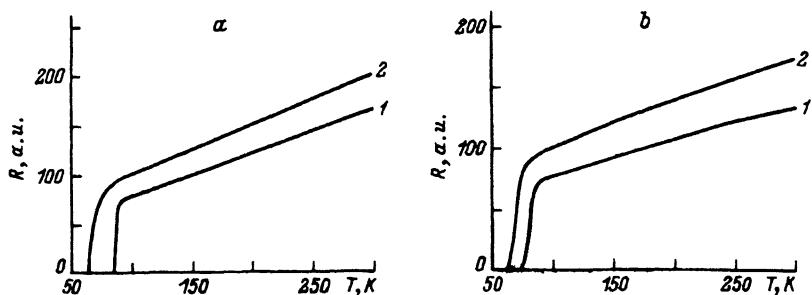


Рис. 5. Зависимость  $R(T)$  пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  до (1) и после (2) напыления слоев  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (а) и  $\text{SrTiO}_3$  (б) соответственно.

Область межфазной границы двуслойной структуры  $\text{SrTiO}_3\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , выращенной на подложке  $\text{NdGaO}_3$ , исследовалась с помощью вторичной ионной масс-спектрографии. По данным анализа, в исследованной структуре толщина слоя  $\text{SrTiO}_3$  составила  $250 \text{ \AA}$ , а  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  —  $300 \text{ \AA}$ . Из профилей распределений атомов в слоях, полученных этим методом (рис. 4), видно, что соотношение между толщиной переходной области и общей толщиной нанесенных слоев такого же порядка, как и в случае структуры 211-123. Диффузия элементов через  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{NdGaO}_3$  интерфейс значительно меньше, чем через  $\text{SrTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . При этом получено достаточно глубокое проникновение атомом стронция ( $\sim 250 \text{ \AA}$ ) в пленку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Исследовались также транспортные свойства пленок ВТСП в двуслойных структурах с помощью стандартного четырехзондового метода. Показано, что после напыления изолятора слой ВТСП сохраняет сверхпроводящие свойства, но  $T_c$  уменьшается. Зависимости  $R(T)$  для двух исследованных типов структур приводятся на рис. 5.

Приведенные результаты показывают, что полученные путем последовательного лазерного распыления мишеней 123, 211 и  $\text{SrTiO}_3$  двуслойные структуры сверхпроводник-диэлектрик как в системе 123-211, так и в системе 123- $\text{SrTiO}_3$  обладают высокой стехиометрией и однородностью свойств, однако протяженность области межфазной границы может достигать 20-25% от общей толщины структуры.

Работа выполнена в рамках проектов № 90528 и 93066 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

#### Список литературы

- [1] Грехов И.В., Делимова Л.А., Линийчук И.А., Семчинова О.К., Третьяков В.В. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. № 8. С. 1708-1711.
- [2] Вербицкая Е.М., Грехов И.В., Еремин В.К. и др. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. № 9. С. 1673-1680.
- [3] Xi X.X., Li Q., Douqhty C., Kwon C., Bhattacharya S., Findikoqlu A.T. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 26. P. 3470-3472.
- [4] Xi X.X., Douqhty C., Walkenhorst A., Kwon C., Li Q., Venkatesan T. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 31. N 8. P. 1240-1243.
- [5] Fujii T., Sakuta K., Awaji K., Matsni K., Hirano T., Ogawa Y., Kobayashi T. // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. Pt 2. N 5B. P. L612-L615.
- [6] Thomson C., Cardona M. // Physical Properties of Hightemperature Superconductors / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore, 1989.

- [7] Belousov M.V., Davydov V.Yu., Karmanenko S.F., Kosogov O.V., Likholetov Yu.V., Mitrofanov A.P. // Proceed. of the European Conf. HTSC films and single structure. World Scientific, Singapour, 1990. P. 731-736.
- [8] Белоусов М.В., Давыдов В.Ю., Конников С.Г., Орехова Н.В. // Сверхпроводимость. 1993. Т. 6. № 1. С. 104-110.
- [9] Mascarenhas A., Geller S., Xu L.C., Katayama-Yoshida H., Pankove J.I., Deb S.K. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 242.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
18 февраля 1994 г.

---