

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ YBa₂Cu₃O_{7-δ}/(Ba,Sr)TiO₃ НА ПОДЛОЖКЕ КРЕМНИЙ НА САПФИРЕ

© Ю.А.Бойков, И.П.Пронин, З.Г.Иванов,* Т.Клаесон*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Chalmers University of Technology and Goteborg University,
S-41296 Göteborg, Sweden

(Поступила в Редакцию 18 сентября 1995 г.)

На подложке (100)Si/(11̄02)Al₂O₃ с двуслойным буфером CeO₂/(Y,Zr)O₂ сформированы и исследованы эпитаксиальные гетероструктуры Ba_xSr_{1-x}TiO₃/YBa₂Cu₃O_{7-δ} и YBa₂Cu₃O_{1-δ}/Ba_xSr_{1-x}TiO₃/YBa₂Cu₃O_{7-δ} при $x = 0, 0.75$. T_c для верхнего и нижнего слоев сверхпроводника находилась в пределах 87–90 К. Значительной диэлектрической нелинейностью при $T = 50–80$ К обладали пленки SrTiO₃.

Эпитаксиально выращенные пленки YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) с низкой плотностью дефектов структуры и гладкой свободной поверхностью обладают при 77 К высокой плотностью критического тока и малой величиной поверхностного сопротивления (ниже, чем у меди при $f < 100$ GHz), что обуславливает перспективность их использования в микроэлектронике как при низких, так и высоких частотах.

В последние годы достигнут значительный прогресс в формировании эпитаксиальных гетероструктур, включающих в себя наряду с тонкими пленками YBCO прослойки из диэлектрических материалов со структурой перовскита, обладающих при температурах ниже температуры Кюри T_c сегнетоэлектрическими свойствами. В качестве диэлектрических слоев в гетероструктурах сверхпроводник/сегнетоэлектрик были успешно использованы твердые растворы Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (BSTO) ($x = 0–1.0$) [1,2]. Указанные многокомпонентные соединения при температурах, близких к T_c , обладают значительной диэлектрической нелинейностью. T_c зависит от x и может быть фиксирована при температурах, близких к температуре кипения жидкого азота.

Фазовая скорость распространения электромагнитной волны вдоль коммутационного элемента, сформированного на базе эпитаксиальной гетероструктуры YBCO/BSTO, зависит как от параметров слоя сверхпроводника (лондоновская глубина проникновения, геометрические размеры и т. д.), так и от толщины и диэлектрической проницаемости ϵ прослойки BSTO. Значительная диэлектрическая нелинейность

BSTO создает возможность направленного изменения ϵ под воздействием внешнего электрического поля. Данное обстоятельство позволяет использовать указанные гетероструктуры для создания настраиваемых СВЧ-фильтров, линий задержки, фазовращателей и т. д.

Для пленок BSTO ($x > 0.75$) при $T = 300$ К характерны значительные абсолютные значения остаточной поляризации [3] и высокие значения ϵ , что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для использования в ячейках как статической (FRAM), так и динамической (DRAM) памяти.

Особый интерес с точки зрения возможных практических приложений представляют гетероструктуры сверхпроводник/сегнетоэлектрик, сформированные на полупроводниковых подложках, и в первую очередь на кремнии.

1. Эксперимент

Двухслойные YBCO/BSTO и трехслойные YBCO/BSTO/YBCO ($x = 0, 0.75$) эпитаксиальные гетероструктуры были сформированы методом лазерного распыления (KrF, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 30$ ns). В качестве подложек использовались пластины (100)Si/(1102)Al₂O₃ с эпитаксиально выращенным на поверхности кремния двухслойным буфером, состоящим из Y_{0.095}Zr_{0.905}O₂ (YSZ) и CeO₂. Буфер (40 nm/60 nm) формировался на подложке непосредственно перед выращиванием эпитаксиальной системы YBCO/BSTO (240 nm/300 nm); его структура и параметры исследованы в [4]. Пленки YBCO и BSTO выращивались при температуре подложки 750°C и давлении кислорода 0.5 и 0.2 mbar соответственно.

Фазовый состав и структура сформированных гетероструктур контролировались с использованием дифрактометров Philips PW1710 и Siemens 5000. Определение ϵ и $\tan\delta$ для пленок BSTO проводилось с использованием HP LCR meter и моста E7-12. Исследование температурной зависимости сопротивления R и плотности критического тока J_c для пленок YBCO проводилось на мостиках (шириной 4 μ m, длиной 25 μ m), сформированных с использованием ионного (Ar) травления. Температура сверхпроводящего перехода T_c в пленках YBCO определялась как из температурной зависимости R , так и по изменению восприимчивости χ в переменном поле [5].

2. Экспериментальные результаты

Ось c в верхнем и нижнем слоях YBCO в сформированных гетероструктурах YBCO/BSTO/YBCO ($x = 0, 0.75$) была строго параллельна нормали к плоскости подложки. Имела место четкая азимутальная ориентация обоих слоев сверхпроводника — [100]YBCO || [110]CeO₂. Условия формирования трехслойных систем YBCO/BSTO/YBCO были оптимизированы таким образом, чтобы ориентированные по a -оси зерна, для которых направление [001]YBCO параллельно плоскости подложки, составляли порядка 5% объема верхнего и нижнего слоев YBCO. Промежуточный слой BSTO выращивался на

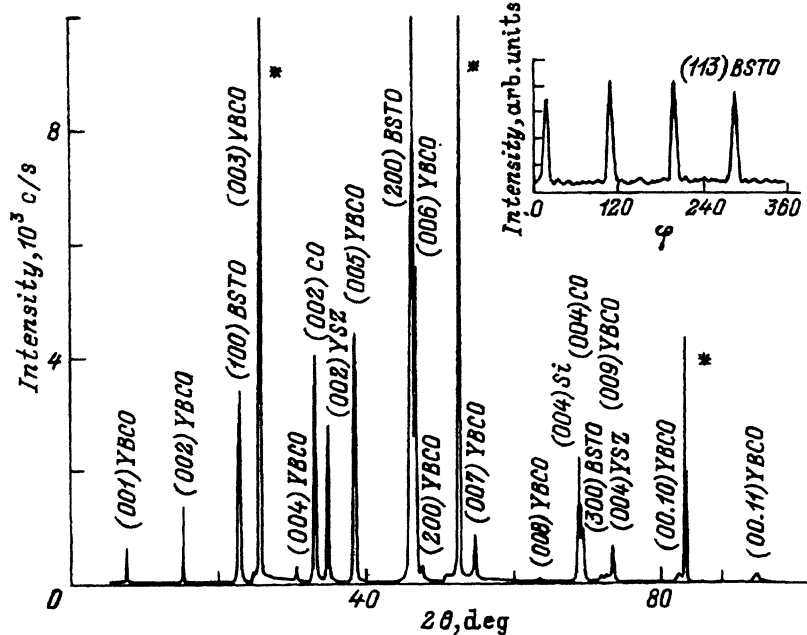


Рис. 1. Дифрактограмма $\theta/2\theta$ для трехслойной системы YBCO/BSTO/YBCO. Звездочка соответствует рефлексам от подложки Al_2O_3 . На вставке — рентгеновский ϕ -скан для (113)BSTO-рефлекса.

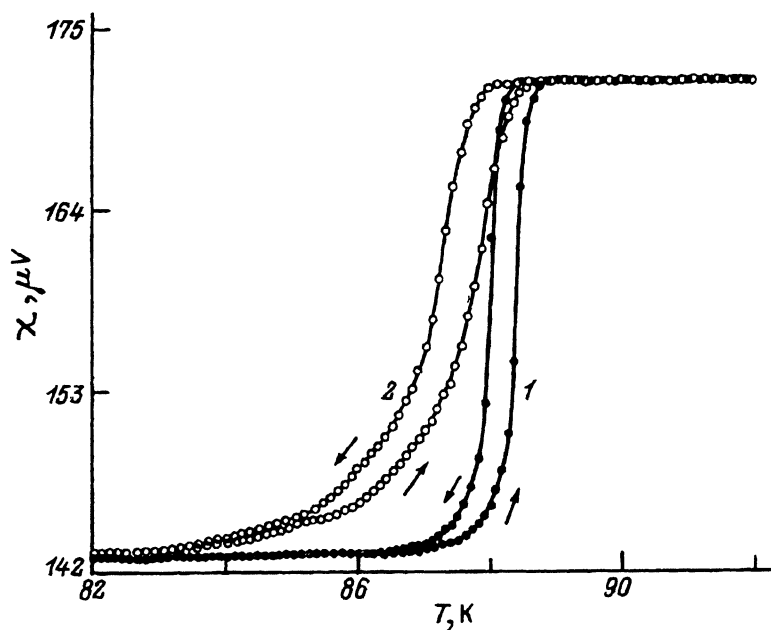


Рис. 2. Изменение с температурой восприимчивости в переменном поле χ для пленки YBCO до (1) и после (2) формирования на ее свободной поверхности слоя BSTO ($x=0$). $f=20$ kHz.

поверхности нижнего слоя YBCO эпитаксиально: $(100)[010]$ BSTO $\parallel (001)[010]$ YBCO. Дифрактограмма ($\theta \sim 2\theta$) для трехслойной гетероструктуры YBCO/BSTO/YBCO ($x = 0.75$) приведена на рис. 1, на вставке показан рентгеновский ϕ -скан, полученный для (113) BSTO-рефлекса.

Переход в сверхпроводящее состояние в пленках YBCO, выращенных на поверхности буферного слоя CeO_2/YSZ , наблюдался при температурах 88–91 К, J_c при 77 К была равна $2 \cdot 10^6$ А/см² [4]. После формирования прослойки BSTO ($x = 0$) на поверхности пленки YBCO T_c снижалась на 2–5 К (рис. 2). T_c оставалась практически неизменной в случае BSTO ($x = 0.75$).

T_c для верхней пленки YBCO в трехслойной системе YBCO/BSTO/YBCO определялась из зависимости $R(T)$ и находилась в пределах 88–90 К.

Диэлектрическая проницаемость слоя BSTO рассчитывалась с использованием данных по емкости C конденсаторных структур Ag/BSTO/YBCO (вставка на рис. 3). Серебряные контакты (80×80 мкм) наносились на свободную поверхность слоя BSTO методом термического испарения. Измерение C и $\tan \delta$ конденсаторных структур проводилось на частотах 1 кГц, 100 кГц, 1 МГц.

Изменение емкости конденсаторной структуры Ag/BSTO/YBCO ($x = 0$) с температурой при внешнем постоянном напряжении смещения $V_b = 0, +2$ В, -2 В показано на рис. 3. Положительным V_b считалось в том случае, когда плюс прикладывался к серебряному электроду.

На зависимостях $\epsilon(V_b)$ для BSTO ($x = 0.75$) при изменении V_b в интервале ± 8 В наблюдался четко выраженный гистерезис, в то время как при $x = 0$ он отсутствовал (рис. 4). Для пленок BSTO ($x = 0.75$) при

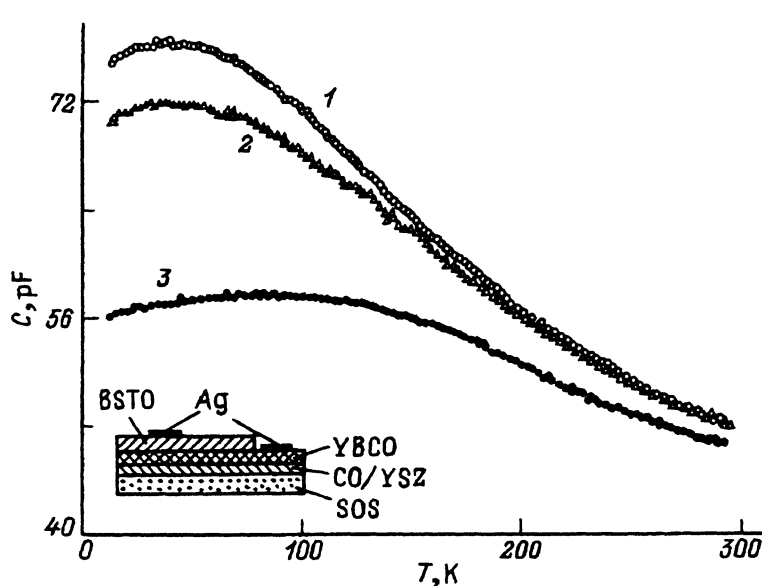


Рис. 3. Температурная зависимость емкости конденсаторной структуры Ag/BSTO/YBCO ($x = 0$). $f = 100$ кГц.

V_b (В): 1 — 0, 2 — -2 , 3 — $+2$. На вставке схема конденсаторной структуры: CO/YSZ соответствует $\text{CeO}_2/(\text{Y,Zr})\text{O}_2$, а SOS — $(100)\text{Si}/(1\bar{1}02)\text{Al}_2\text{O}_3$.

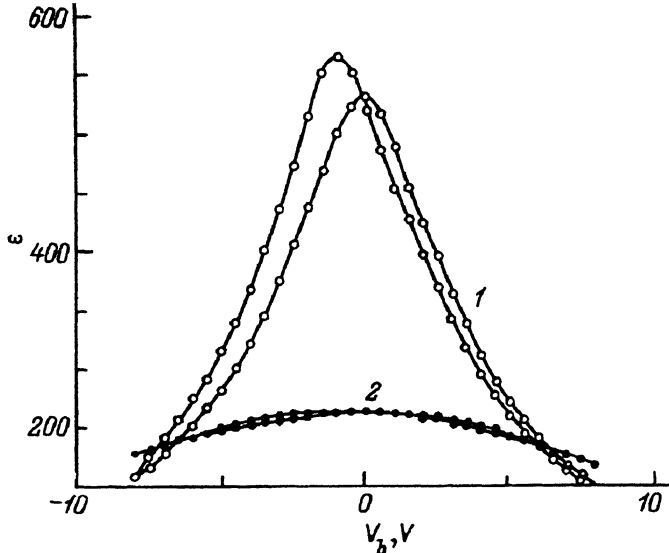


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для слоя BSTO от напряжения смещения.

x : 1 — 0.75, 2 — 0. $f = 1$ MHz, $T = 300$ K.

$T = 300$ K характерны как значительная нелинейность в зависимости поляризации от электрического поля, так и наличие петли гистерезиса (рис. 5).

Изменение величины $\tan\delta$ для слоя BSTO ($x = 0$) при повышении частоты от 1 kHz до 1 MHz не превышало 20%. При 77 K и $f = 100$ kHz значения $\tan\delta$ находились в пределах $8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$, при повышении температуры в интервале 70–300 K потери возрастали в два-три раза. Абсолютные значения $\tan\delta$ для слоев BSTO ($x = 0.75$) на 50–200% превышали соответствующие данные для $x = 0$.

3. Обсуждение полученных результатов

Среди серьезных проблем, возникающих при выращивании пленок YBCO на поверхности кремния, следует отметить следующие: 1) активное химическое взаимодействие YBCO и Si при температурах, используемых для формирования эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников ($\sim 700^\circ\text{C}$); 2) формирование микротрещин

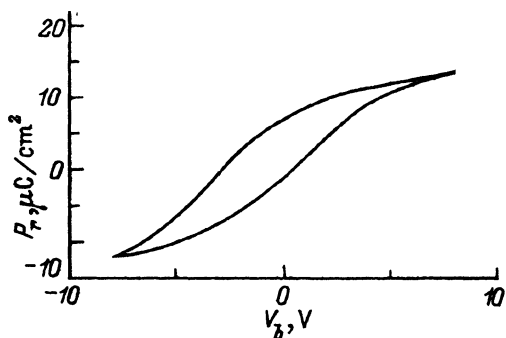


Рис. 5. Зависимость поляризации P_r в слое BSTO ($x = 0.75$) от приложенного внешнего напряжения смещения. $T = 300$ K.

в слое сверхпроводника вследствие значительной разницы в величине линейных коэффициентов термического расширения пленки и подложки и т. д.

Тонкий антидиффузионный буферный слой YSZ [6] или CeO_2/YSZ [4], выращенный эпитаксиально на поверхности Si, позволяет резко снизить химическое взаимодействие между пленкой сверхпроводника и кремниевой подложкой.

Использование кремния на сапфире вместо $(100)\text{Si}$ в качестве подложки приводит к снижению уровня механических напряжений в слое сверхпроводника, однако и в этом случае проблема формирования микротрещин в слое YBCO ($d > 1000 \text{ \AA}$) остается весьма актуальной.

Проведенные в данной работе исследования показали, что образования микротрещин в пленке YBCO ($d = 240 \text{ nm}$), сформированной на подложке кремний на сапфире, не происходит, если 5% (или более) объема YBCO составляют зерна, ориентированные по a -оси. Для YBCO характерна существенная анизотропия химических связей. Связи в направлении вдоль оси c в YBCO существенно более слабые, чем те, которые действуют в плоскостях (001) . В случае YBCO пленок, сформированных на $(100)\text{Si}$, зерна, ориентированные по a -оси, легко деформируются под действием растягивающих напряжений и тем самым способствуют снижению их уровня в остальном объеме пленки.

T_c и J_c для пленок YBCO, сформированных на поверхности $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$, были близки к соответствующим данным для эпитаксиальных слоев, выращенных на монокристаллических подложках из галлатов и алюминатов редких земель.

Снижение T_c в пленке YBCO после нанесения на ее поверхность слоя BSTO ($x = 0$) может быть обусловлено дефицитом кислорода в объеме сверхпроводника. Диффузия бария из BSTO ($x = 0.75$) способствует, по-видимому, снижению концентрации дефектов (вакансии Ba) в катионной подрешетке YBCO, что имеет существенное влияние на кинетику насыщения кислородом слоя сверхпроводника [2] и как следствие на T_c .

Параметр элементарной ячейки BSTO, рассчитанный из рентгеновских данных, был равен 3.91 и 3.97 \AA для $x = 0$ и 0.75 соответственно.

Измерение емкости было проведено на 50 конденсаторных структурах Ag/BSTO/YBCO ($x = 0$) и на таком же количестве структур с $x = 0.75$. Разброс в абсолютной величине C ($T = 300 \text{ K}$) не превышал 15%, электрически закороченных структур выявлено не было. Значения диэлектрической проницаемости при $T = 300 \text{ K}$ были равны 280 и 530 для слоев BSTO $x = 0$ и 0.75 соответственно.

Диэлектрическая проницаемость слоя BSTO ($x = 0.75$) возрастала с температурой примерно вдвое в интервале температур 15–300 K, а на зависимости $\epsilon(T)$ для $x = 0$ имел место максимум при температуре порядка 55 K (рис. 3). Температура Кюри для объемных кристаллов BSTO $x = 0, 0.75$ равна соответственно 30, 300 K [7]. Максимум на зависимостях $\epsilon(T)$ для слоя BSTO ($x = 0$) был менее ярко выражен по сравнению с соответствующими объемными монокристаллами. Данное обстоятельство обусловлено, по-видимому, высокой концентрацией дефектов структуры и действующими напряжениями в слое BSTO. С дефектностью сформированных слоев связаны и высокие по сравнению с данными для объемных кристаллов значения $\tan\delta$.

При $T = 300$ К диэлектрическая проницаемость слоя BSTO ($x = 0$) изменялась лишь на 10–25% при приложении к конденсаторной структуре постоянного напряжения смещения $V_b = \pm 8$ В. Существенная зависимость ϵ от V_b наблюдалась при $T = 50$ – 80 К. В случае $x = 0.75$ резкая зависимость ϵ от V_b имела место во всем исследованном интервале температур 15–300 К, однако наиболее высокие значения $d\epsilon/dV_b$ наблюдались при температурах, близких к комнатной. Максимум на зависимости $\epsilon(V_b)$ для исследованных слоев BSTO наблюдался при отрицательных значениях V_b . Смещение максимума связано с внутренним электрическим полем, возникновение которого обусловлено различиями в работе выхода материалов, использованных в качестве электродов: Ag и YBCO.

Каких-либо проявлений остаточной поляризации при исследовании слоев BSTO ($x = 0$) при $T = 50$ – 300 К выявлено не было. При $x = 0.75$ гистерезис на зависимостях $\epsilon - V_b$ четко прослеживался во всем исследованном интервале температур. Снятые при $T = 300^\circ\text{C}$ петли гистерезиса (рис. 5) позволили оценить величину остаточной поляризации $P_r = 5.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и коэрцитивного поля $E_c = 80 \text{ kV}/\text{cm}$ для слоя BSTO ($x = 0.75$). Сдвиг петли в область отрицательных напряжений обусловлен, как и в случае зависимости $\epsilon - V_b$, встроенным внутренним полем в слое диэлектрика.

В результате проведенного исследования было показано, что эпитаксиальные трехслойные системы YBCO/BSTO/YBCO ($x = 0, 0.75$) могут быть сформированы на подложке (100)Si/(1 $\bar{1}$ 02)Al₂O₃. Температура сверхпроводящего перехода для верхнего и нижнего слоев YBCO имела значения 88–91 К.

Значительная диэлектрическая нелинейность наблюдалась для пленок BSTO ($x = 0$) при температурах 50–80 К. Для сформированных пленок BSTO характерны высокие абсолютные значения $\tan\delta$ по сравнению с соответствующими объемными монокристаллами.

Трехслойные эпитаксиальные системы YBCO/BSTO/YBCO при соответствующем подборе состава промежуточного слоя перспективны как для создания настраиваемых элементов микроволновой техники, так и для создания сегнетоэлектрических ячеек памяти.

Финансовая поддержка для проведения данных исследований была получена от Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-02-04186-а).

Список литературы

- [1] Tidjani M.E., Gronsky R., Kingston J.J., Wellstood F.C., Clarke J. Appl. Phys. Lett. **58**, 7, 765 (1991).
- [2] Boikov Yu.A., Ivanov Z.C., Kiselev A.N., Olsson E., Claeson T. J. Appl. Phys. To be published (1995).
- [3] Власенко Е.В., Журавлев И.Л., Лавренов И.Л., Филачев А.М. Электрон. пром-сть **8**, 125, 58 (1983).
- [4] Boikov Yu.A., Ivanov Z.G., Vasiliev A.L., Claeson T. J. Appl. Phys. **77**, 4, 1654 (1995).
- [5] Fiory A.T., Hebard A.F., Mankievich P.M., Howard R.E. Appl. Phys. Lett. **52**, 2165 (1988).
- [6] Fork D.K., Fenner D.B., Barton R.W., Phillips J.M., Connell G.N.A., Boyce J.B., Geballe T.H. Appl. Phys. Lett. **57**, 11, 1161 (1990).
- [7] Vendik O.G. Ferroelectrics **12**, 85 (1976).