

05;11;12

©1995 г.

ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМАМИ РОСТА ВТСП ПЛЕНОК МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИЕЙ

В.В. Мамутин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 14 июня 1994 г.)

Проведен анализ различных моделей роста молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) применительно к получению ВТСП пленок. Выяснены основные критерии управления механизмами роста и определяющее влияние скоростей роста на кристаллическое совершенство пленок и показано, что не существует независимой от скоростей роста температуры эпитаксии. Подтверждено из сравнения с различными теоретическими моделями и экспериментальными данными, что при выращивании МПЭ методом соиспарения со скоростями роста в диапазоне $0.01\text{--}0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в наших условиях осуществляется двумерный механизм роста (layer-by-layer) и исключен термальный (multilayer) механизм. Проведенный анализ и оценки позволяют управлять механизмами роста и делать выбор оптимальных условий роста МПЭ для получения кристаллически совершенных ВТСП пленок при экстремально низких температурах ($400 \text{ }^\circ\text{C}$ и ниже).

Последнее время, начиная с открытия [1], не затухает интерес к пониманию механизма роста высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в частности ВТСП пленок. Получение кристаллически совершенных ВТСП пленок было достигнуто различными методами [2-4], в том числе и *in situ* молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ) [5-7] без понимания механизмов роста, если они не задавались изначально, как, например, в работах [8-10]. Основное внимание обращалось в процессе роста на давление кислорода [2,4,7], вид окислителя, заменяющего кислород и превосходящего его по окислительным свойствам [3,4,6,7], температуру роста, которая обычно лежала в диапазоне $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ [2-7], но совершенно не уделялось внимания влиянию скоростей роста на качество пленок (кристаллическое совершенство или сверхпроводящие свойства). А это, как увидим из дальнейшего, один из основных (наравне с температурой) параметров процесса, определяющих механизмы роста и в конечном счете все свойства пленок. Как правило, скорости роста лежали в диапазоне $0.1\text{--}10 \text{ \AA}/\text{с}$ и ниже не опускались.

Молекулярно пучковая эпитаксия предоставляет уникальные возможности для управления механизмами роста, так как позволяет независимо контролировать все факторы, определяющие процесс: давление паров отдельных элементов, приходящих на подложку (потоки), температуру ее (коэффициенты поверхностной диффузии), количество встраиваемых в растущий слой атомов (скорости роста). Механизмы роста можно приблизительно разделить на следующие: 1) трехмерный островковый рост, он соответствует, как принято считать, низким температурам и большим потокам элементов на подложку (без учета коэффициента прилипания он соответствует большим скоростям роста), так называемый "multilayer" (ML); 2) двумерный островковый рост с последовательным заполнением слоя за слоем путем коалесценции островков, который соответствует более высоким ("средним") температурам и более низким скоростям роста ("layer-by-layer" (LBL)); 3) двумерный безостровковый рост за счет движения ступеней, он соответствует "высоким" температурам или очень низким скоростям роста ("step flow growth mode" (SF)). Кристаллическое совершенство пленок будет расти от первого механизма к последнему. Для роста кристаллически совершенных пленок неприемлемым является трехмерный механизм роста (ML) и нужно стремиться исключить его возможность в процессе роста.

Независимо от конкретного кристалла рост пленок в МПЭ будет происходить, если приходящие на поверхность атомы адсорбируются и обладают достаточной подвижностью, чтобы найти оптимальные для себя связи. Поверхность кристалла при нагреве реконструируется, т.е. формирует поверхностную структуру с более низкой симметрией, чем объем. Поверхностные атомы спариваются или димеризуются и уменьшают таким образом число ненасыщенных или болтающихся связей, порожденных существованием поверхности. Димеры выстраиваются в цепочки, а реальная поверхность всегда имеет ступеньки атомной высоты. В зависимости от вида подложки, ее ориентации и качества приготовления эти ступеньки могут быть разнесены на расстояния в сотни или тысячи ангстрем [11,12]. У адсорбированного на поверхности атома (адатома) есть возможность некоторое время свободно передвигаться по поверхности, прежде чем он будет захвачен другим адатомом или ступенькой или переиспарится. Первый процесс характеризуется временем жизни до захвата (capture) τ_c , второй — временем жизни (пребывания) на поверхности до переиспарения (residence) τ_s . Для осуществления плоскостного эпитаксиального роста должно выполняться условие $a < \lambda_c < \lambda_s$, где a — постоянная решетки в плоскости роста, λ_c и λ_s — длины пробега до захвата и переиспарения, или время жизни до захвата должно быть меньше времени жизни до переиспарения $\tau_c < \tau_s$ [13]. Для передвижения по поверхности адатом должен обладать достаточным коэффициентом поверхностной диффузии D_s . Традиционно считалось, что это достижимо при сравнительно высоких температурах порядка 600–800 °С, типичных для МПЭ и, в частности, для роста ВТСП пленок [2–7]. Значения коэффициента диффузии (температуры) и скорости нанесения (падающего потока атомов) определяют некоторую площадку, которую адатом успевает прозондировать до захвата другим атомом или ступенькой. Только температура или скорость роста не определяют всего процесса, и их нельзя рассматривать изолированно.

Адсорбированный атом участвует в двух кинетических процессах: блуждание по плоской террасе и взаимодействие со ступенями, включающее встраивание на краю ступени, транспорт вдоль и поперек ступени и десорбция с нее. Первый приводит к нуклеации и в зависимости от условий роста либо к трехмерному, либо к двумерному островковому росту, второй — к безостровковому росту кристалла путем передвижения ступеней. Именно этот механизм приводит к получению наиболее кристаллически совершенных пленок [11]. Если ступени разнесены на такое расстояние, что не все наносимые атомы достигают их при данных условиях роста, то будут образовываться островки на террасах и новые ступени, на которых тоже возможен рост. Вблизи ступеней будет существовать зона захвата, из которой все атомы будут достигать ступеньки и захватываться ею. Для данной скорости роста эта “оголенная” зона тем больше, чем больше коэффициент диффузии адатомов (температура), а для данной температуры тем больше, чем меньше падающий поток и/или скорость роста. И когда зона захвата становится равной ширине террасы, почти все адатомы попадают на ступеньку до встречи с другими адатомами, вероятность нуклеации становится очень малой и кристалл растет постоянным перемещением ступеней. Таким образом, ставя задачу получения качественных пленок с предельным кристаллическим совершенством, надо стремиться осуществить последний механизм (“step flow”) и исключить возможности осуществления трехмерного механизма роста. Рассмотрим, что для этого необходимо в самом общем виде (независимо от конкретных условий, подложек и материалов), и попытаемся определить основные критерии для управления механизмами роста в МПЭ.

Время жизни до захвата есть $\tau_c = 1/D_s N_a$, где N_a — плотность адатомов, время жизни до переиспарения $\tau_s = 1/\nu \exp(E_s/kT)$, где $\nu = 2kT/h$ — частота скачков, E_s — энергия адсорбции (десорбции) [13] ($\tau_s < 10^{-3}$ с для 400 °C). Длина пробега до переиспарения: $\lambda_s = a \exp[(E_s - E_{sd})/kT]$, где a — постоянная решетки в плоскости роста, E_s — энергия десорбции, E_{sd} — энергия активации поверхностной диффузии (~ 0.25 эВ) [14]. Однако не существует надежных экспериментов для измерения времени пребывания (residence time) на поверхности τ_s и можно измерить только $D_s \tau_s = \lambda_s^2$ [15]. При этом длина диффузии с уменьшением температуры может (должна) возрастать, что означает превышение энергии десорбции над энергией активации поверхностной диффузии [15] (а это почти всегда так, потому что энергия десорбции обычно порядка 1 эВ). Это означает, что D_s при понижении температуры уменьшается медленнее, чем растет τ_s . Таким образом, уменьшение температуры увеличивает время пребывания на поверхности τ_s и адатомы имеют возможность мигрировать по поверхности больший путь до нахождения оптимальных для встраивания связей, что может существенно улучшить качество кристалла [16]. Вывод об улучшении “эпитаксиальности” роста (переход к более совершенному двумерному послыонному росту LBL) был сделан в [16] именно при уменьшении температуры.

Следуя обозначениям работы [13], можно вывести основные формулы для оценки происходящего на поверхности, отвлекаясь от деталей взаимодействия адатомов со ступенями. Плотность адатомов в стационарных условиях (что соответствует установившемуся потоку атомов

по поверхности коэффициента прилипания $k \sim 1$) $N_a = (J/D_s)^{1/2}$, где J — плотность падающего потока. Через объем элементарной ячейки Ω ($\Omega \sim a^3$) и поток J можно выразить скорость роста $v = J\Omega$. Степень заполнения (покрытия) поверхности, равная отношению числа адсорбированных атомов к числу болтающихся связей $N_s (\sim 1/a^2)$ есть $\Theta = N_a/N_s = a^2(J/D_s)^{1/2} = (av/D_s)^{1/2} = v\tau_c/a$. Из общих соображений ясно, что при $\Theta = 0$ не происходит никакого роста (все атомы переиспаряются), при $0 < \Theta < 1$ происходит двумерный эпитаксиальный рост (отвлекаемся пока от конкретного его вида), а при $\Theta > 1$ — заведомо трехмерный рост. Таким образом, величина Θ задает в первом приближении механизм роста, а управлять ею очень просто. При этом мы не вводим в явном виде в рассмотрение температуру (она присутствует только в D_s) и можем получить критерии, зависящие только от скорости роста v , для попадания в тот или иной механизм. Поскольку изначально мы ставили задачу исключить трехмерный механизм роста, то получаем простой критерий $\Theta < 1$ или $av < D_s$, или $v\tau_c < a$. Физический смысл последнего выражения в том, что за время захвата не должно вырастать больше одного монослоя, иначе мы уходим в трехмерный рост. Таким образом, уменьшить степень заполнения поверхности (улучшить качество кристалла) можно либо увеличивая температуру (D_s), как это было общепринято, либо уменьшая скорости роста. Поскольку для уменьшения взаимодействия ВТСП фазы с подложками и уменьшения размытия границ существует необходимость снижения температуры, то мы пошли этим путем при одновременном существенном (на порядки) снижении скоростей роста.

Исследовались скорости в диапазоне 0.01 – $0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ при температурах 400 – $440 \text{ }^\circ\text{C}$. И хотя подробное исследование механизмов роста требует большего накопления данных, уже можно говорить об определяющем влиянии скоростей роста на получение кристаллически совершенных эпитаксиальных пленок ВТСП. Сначала мы добились получения пленок окиси меди CuO (Cu^{2+}). Как следовало из работ [17,18], основным условием для этого является использование ионизованного кислорода. Но оказалось при этом, что чистая пленка CuO (без примесей Cu_2O или Cu) получается только при скоростях роста ниже $0.4 \text{ \AA}/\text{с}$ [19]. В работе [17] эта граница была $\sim 0.5 \text{ \AA}/\text{с}$. Это дало нам направление поиска оптимальных условий для получения ВТСП пленок. Снижение скоростей роста до величин ~ 0.01 – $0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ немедленно привело к получению монокристаллических пленок $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $T_c = 88 \text{ K}$ при температуре роста $400 \text{ }^\circ\text{C}$ на подложках NdGaO_3 (001) и (110) с осью c , перпендикулярной поверхности, с полосчатой картиной (streaky pattern) дифракции быстрых электронов (ДБЭ) во время и после роста (узкие интенсивные полосы, соответствующие атомно гладкой поверхности) [20,21]. Коэффициенты поверхностной диффузии при этом $D_s > av \sim 4.10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ должны обеспечивать достаточный массовый транспорт (этим же объяснялось в работе [10] получение c -ориентированных пленок при $420 \text{ }^\circ\text{C}$). Минимальное время до захвата $\tau_c^{\text{min}} \sim a^2/D_s \sim 40 \text{ с}$ дает порядок времени роста одного монослоя. Другие оценки дают $N_a = (J/D_s)^{1/2} = v\tau_c/a^3 \sim 0.6$ – $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\tau_c = (JD_s)^{-1/2} = (a^3 \sim vD_s)^{1/2} = a\Theta/v \sim (40$ – $400) \text{ с}$ при суммарном по-

$\text{от } (c k \sim 1) \quad J = 1/\tau_c^2 D_s = \Theta/a^2 \tau_c = v/a^3 \sim 1-10 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,
 $\lambda_c = (D_s/J)^{1/4} = (\Theta D_s/a^2 J)^{1/2} = (a\Theta D_s/v)^{1/2} \sim 6-13 \text{ \AA}$. Это уклады-
 [13] дывается в условие двумерного эпитаксиального роста $a < \lambda_c < \lambda_s$
 сти роста $\sim 4 \text{ \AA}$. Критическая скорость роста, при которой $\Theta = 1$,
 $v = a\Theta(JD_s)^{1/2} = a/\tau_c^{\text{min}} = 0.1 \text{ \AA/с}$. Это — граница, выше которой воз-
 может трехмерный островковый рост в наших условиях. Как видим,
 скорость роста оказывается основной характеристикой, входящей во
 все формулы и позволяющей оценить важнейшие параметры процес-
 са МПЭ и управлять механизмами роста, не вводя дополнительных
 предположений о виде материалов (и их констант) и температур про-
 цесса. Сходный подход был применен в теоретической работе [22] для
 выяснения природы осцилляций плотности ступеней и их возможной
 связи с осцилляциями интенсивности ДБЭ. Наши оценки доказывают,
 что эпитаксиальный рост возможен при значительно более низких, чем
 традиционные (600–800 °С), температурах. Это совпадает с выводами
 работ [14–16]. Расхождение с теоретическими оценками говорит о су-
 щественном отличии механизмов МПЭ роста ВТСП от полупроводни-
 ков. Это естественно, так как рост ВТСП происходит не в высоком
 вакууме, а в потоке кислорода, что резко меняет кинетику и динамику
 поверхностных взаимодействий. Это необходимо учитывать в МПЭ
 технологии, на чем остановимся далее.

Важно отметить, что нигде в наших оценках границ эпитаксиаль-
 ного роста нет зависимости в явном виде от температуры, т. е. она
 может быть любой в пределах существования диффузии атомов на по-
 верхности, так как в формулах присутствует коэффициент диффузии
 D_s . А диффузия может существовать и до температур ниже комнат-
 ной [23,24] где, например, наблюдался гомоэпитаксиальный рост ме-
 ди на поверхности Cu(100) и трансформация ее из сингулярной в ви-
 цинальную с пирамидами, ограниченными поверхностями (113) и (115)
 при 160 и 200 К. Привлекалась модель роста с учетом асимметрии
 вертикальной и горизонтальной диффузии по поверхности, возника-
 ющей из-за избыточного энергетического барьера на краях ступеней.
 Подвижность атомов Cu на Cu(100) замораживалась при $\sim 150 \text{ К}$, а
 пирамидальная структура поверхности (трехмерность) устанавлива-
 лась после нанесения первых пятидесяти монослоев. Но и после этого
 вдоль плотно упакованных направлений (100) продолжалось движение
 ступеней. При более низких температурах пирамидальная структу-
 ра поверхности была менее развита из-за меньшего подавления меж-
 слоевого (вертикального) транспорта [23–26]. Это говорит в пользу
 снижения температур для подавления трехмерного (пирамидального)
 роста. Эпитаксиальный рост платины на Pt(111) (причем двумерный
 рост layer-by-layer) осуществлялся даже при 100 К, и атомы платины со-
 хранили подвижность до 70 К [27]! По расчетам работы [16] трехмерный
 эпитаксиальный рост осуществлялся ниже 500 К, переходил в двумер-
 ный послойный при 600 К, но при существенном уменьшении скоростей
 роста (на несколько порядков) и при 500 К восстанавливался двумер-
 ный эпитаксиальный рост LBL. Отсюда следует, что нет какой-то аб-
 солютной температуры подавления диффузии и в принципе не суще-
 ствует универсального нижнего предела температуры эпитаксиально-

го роста, для каждой скорости роста он свой [16] и тут уже все зависит от экспериментальных условий и конкретных материалов.

Среди последних работ по физике роста появилась устойчивая тенденция рассматривать изменения в механизмах роста при наличии на поверхности чужеродных атомов, почти или совсем не встраивающихся в растущий кристалл, но изменяющих состояние поверхности в направлении увеличения подвижности наносимых атомов или снижения барьера на ступенях [26]. Эти атомы образуют некий поверхностный агент, так называемый "surfactant". Он определяется как субстанция, которая снижает поверхностное натяжение, посредством чего увеличивает покрывающие (spreading) и смачивающие (wetting) свойства [28]. Это может быть, например, Sb на Ag [29]. Важно, что эти атомы должны эффективно переиспаряться, сделав свое дело, и не встраиваясь в растущий слой. Сразу возникает мысль использовать для этого какой-нибудь газ — аргон, азот или кислород. И действительно, в работе [30] в таком качестве был использован кислород. Его присутствие на поверхности платины настолько увеличивало подвижность наносимых атомов платины, что оказалось возможным осуществить LBL — механизм роста при неправдоподобно низких с точки зрения общепринятых температурах — 300–400 К при соответствующих скоростях нанесения ($\sim 10^{-3}$ монослоя в секунду). Объяснением эффекта было снижение высоты барьера для диффузии атомов поперек ступеней [26,30]. Уместно вспомнить, что рост ВТСП пленок всегда происходит при участии наносимых атомов меди (подвижность которых сохраняется до ~ 150 К) [23,24] и производится в избыточном потоке кислорода, являющегося доказанным активатором поверхностной диффузии [30]. Все это выдвигает дополнительные аргументы для использования низкотемпературного роста с целью получения качественных ВТСП пленок.

Теперь посмотрим, к чему приводят следствия из наших самых общих оценок (с единственным конкретным допущением, что происходит рост, т.е. конденсация атомов, а не переиспарение), и сравним их с различными моделями роста. По работе [29] двумерный рост (LBL) осуществляется, если критический радиус нуклеации $R_c \cong (a^2 4D/J)^{1/6}$ больше радиуса минимального острова L_n (во всех практических случаях количество атомов в таком минимальном острове равно 2, т.е. $L_n \sim a$), и трехмерный (ML), если $R_c < L_n$. Для наших потоков в интервале $1-10 \cdot 10^{12}$ получаем $R_c \sim 5-8 \text{ \AA}$. Это больше постоянной решетки ВТСП в плоскости $ab \sim 4 \text{ \AA}$ наших пленок с осью c , перпендикулярной поверхности, т.е. соответствует условию $R_c > L_n$ осуществления двумерного (LBL) механизма роста. В работе [29] было также показано, что осуществление трехмерного или двумерного механизма роста зависит от того, велико или нет расстояние между островками по сравнению с их радиусами. Если оно велико ($L_n \gg R_n \sim R_c$), то осуществляется трехмерный (ML) рост и поверхностный агент ("surfactant") уменьшает расстояние между островками, приводя к двумерному росту [30]. В нашем случае расстояние между островками уменьшено до критического радиуса R_c и примерно совпадает с ним (т.е. $L_n \sim R_c$, но не $L_n \gg R_c$), что говорит об отсутствии условий для трехмерного роста. Плотность центров нуклеации, оцененная отсюда, равна $N_n \sim 1/\pi R_c^2 \sim 0.1-1.3 \cdot 10^{14}/\text{см}^2$, что близко к независимой оценке плотности адсорбированных атомов. Таким образом, сделанные из разных

допущений и совершенно независимые наши оценки и теоретические работы [29] приводят к выводу об осуществлении двумерного (по крайней мере LBL) механизма роста в наших условиях. Механизм ступенчатого (SF) роста наступает, когда расстояние между островками L_n становится больше расстояния между ступенями L_s [23,24,29]. У нас $L_n \sim R_c \sim 10 \text{ \AA}$, а расстояние L_s по крайней мере на порядок больше [11], т.е. $L_n < L_s$. По работе [13] SF-механизм осуществляется, если $2\lambda_c > L_s$. У нас $2\lambda_c \sim 26 \text{ \AA}$ и опять условия для SF-механизма не выполнены.

Таким образом, в наших условиях реализуется послойный двумерный рост LBL и не осуществлены условия для механизма Step Flow. Но главная цель — исключение трехмерного механизма роста достигнута. Отсутствие трехмерного (ML) роста доказывается проведенными оценками, резкими интенсивными полосами на картине ЛБЭ, аналогичной работам [5,8,10], и качеством кристалла, очевидным из полуширины (005) — пика рентгеновской дифракции (0.12°) и из полуширины кривой качания (0.05) — пика (0.35°) [20,21]. Такие характеристики не достижимы при трехмерном механизме роста. В результате методом соиспарения (coevaporation) МПЭ были получены *in situ* при 400°C пленки ВТСП $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ орторомбической-I фазы с постоянной решетки $c = 11.72 \text{ \AA}$, содержанием кислорода $x = 6.8$ и $T_c \sim 70 \text{ K}$ [21], возможность чего была показана позже только для 700°C в работе [31]. При близких к нашим температурам роста (420°C) была достигнута МПЭ только орто-II (orthorhombic II) фаза 1–2–3 с $T_c \sim 50 \text{ K}$ и содержанием кислорода $x = 6.5$ (параметр $c = 11.75 \text{ \AA}$), несмотря на использование метода последовательного (sequential) нанесения монослоев окислов [32]. Метод соиспарения (аналогичный нашему) при 600°C и скорости роста $\sim 0.19 \text{ \AA/с}$ также давал двумерный рост [33].

Кардинальное отличие кристаллов ВТСП от полупроводников состоит в том, что кристаллы ВТСП преимущественно ионные, а полупроводниковые — ковалентные. Поэтому при формировании кристалла ВТСП возникает необходимость удовлетворения требования электронейтральности. Это ведет при росте к последовательному заполнению одной элементарной ячейки за другой, каждая из которых удовлетворяет требованию электронейтральности. При этом подвижности атомов и скорости роста в плоскости ab гораздо больше, чем в направлении оси c , и им легче заполнять слои в плоскости ab , т.е. осуществлять двумерный рост в этой плоскости (что приводит к ВТСП пленкам с осью c , перпендикулярной поверхности подложки). Во многих работах на поверхности ВТСП пленок наблюдались ступени именно высотой в одну элементарную ячейку вдоль оси c , перпендикулярной поверхности [4,8,10,12,34,35], что говорит именно о таком (“unit-by-unit”) механизме роста. Возможно, именно поэтому у нас получались c -ориентированные пленки и на (001), и на (110) ориентациях подложек NdGaO_3 . Во многих работах указывалось также на переход в росте от c - к a -ориентированным пленкам только за счет снижения температуры роста [36,37] или при увеличении скоростей роста [38], что укладывается в общую картину, так как и то, другое могло приводить к переходу от двумерного к трехмерному механизму роста и ось c заваливались в плоскость подложки. Механизмы роста пыта-

лишь выяснить, задавая их методикой нанесения, в работах [8-10,32]. В последней работе [10] были получены МПЭ с-ориентированные пленки путем последовательного нанесения монослоев окислов BaO (2 ML), DyO (1 ML), CuO (3 ML) для набора состава элементарной ячейки. Считалось, что в этом случае подавлено кластерообразование. Фаза 123 начинала формироваться только после последнего шага нанесения. Причем другие последовательности шагов, хотя и образовывали 123, но давали худшие результаты, приводя к образованию переходных кластеров и шероховатостей, особенно это касается последовательности CuO-DyO-BaO, которая давала выпадение больших преципитатов Cu₂O на поверхности уже сформированного с-ориентированного слоя 123. Неоднородность по высоте составляла ± одну элементарную ячейку вдоль оси с [10]. Такая техника роста (block-by-block deposition) давала пленки DyBa₂Cu₃O_x с T_c ~ 86 К и ΔT_c ~ 2 К. Нашим методом соиспарения получены такие же пленки с близкими параметрами. Преципитаты Cu₂O образуются в богатых медью пленках, они немедленно реагируют с Ba и Dy, давая BaCu₂O₂ и DyCuO₂ [10]. Во время роста 123 такие поверхностные реакции очень существенно меняют стехиометрию и соотношение фаз. Судя по отсутствию дополнительных фаз в спектрах рентгеновской дифракции и лауэграммах, а также зерен на микрофотографиях поверхности наших пленок в электронном микроскопе (Сameбах Microbeam) [21], мы создали при наших температурах и потоках металлов режим подавления образования преципитатов, сходный с [10]. При этом не создавалось избытка меди или других элементов и все приходящие на поверхность атомы были полностью задействованы в образовании только 123 фазы, не давая кластеров других фаз.

ДБЭ (RHEED) в применении к выяснению механизмов роста ВТСП пленок и управления ими стоит коснуться подробнее, так как это — наиболее прямой метод наблюдения in situ механизмов роста. В одной из работ на эту тему [39] увеличение температуры роста приводило к уменьшению амплитуды осцилляций ДБЭ и к спаду интенсивности рефлексов, что свидетельствовало о переходе к трехмерному (ML) механизму роста. Из увеличения периода осцилляций ДБЭ при уменьшении температуры (D_s падает, τ_s растет) делался вывод о диффузионно контролируемой эволюции поверхности при росте. Осцилляции интенсивности не обязательно соответствуют заполнению монослоев, а могут отражать период движения ступеней по поверхности и быть результатом интерференции диффузного рассеяния электронов от краев ступеней. В работе [38] анализировался рост DyBa₂Cu₃O_{7-x} пленок МПЭ на ступенчатых поверхностях. Применялись классические модели роста к МПЭ. Дифракционные данные говорили о наличии предшественника 1-2-3-фазы (переходной слой) на подложке SrTiO₃ — нестабильной фазы, кинетика формирования которой управляется аддитивностью катионных потоков (металлов). Именно эти потоки и определяют скорость роста ВТСП пленок, в МПЭ, что подтверждает наш вывод об определяющем значении скорости роста для процесса.

У нас в установке не исследовались осцилляции интенсивности ДБЭ, так как наличие осцилляций еще не гарантирует монослойного заполнения поверхности и может интерпретироваться (особенно в случае роста ВТСП пленок) по-разному [39]. Регистрировалась только

картина дифракции в начале, во время и в конце роста (после охлаждения образца в потоке ионизованного кислорода) аналогично работе [39], где методика роста совпадала с нашей (соиспарение). Резкие, узкие, параллельные (эквидистантные) полосы на картине ДБЭ соответствовали атомно гладкой поверхности, доказывая отсутствие трехмерного роста и двумерное заполнение поверхности [21], совпадая с изменением ДБЭ в [40], где такая картина считалась доказательством двумерного роста *layer-by-layer*, и отсутствием трехмерной нуклеации. В процессе роста менялось только расстояние между полосами, соответствующее переходу от подложки к промежуточному слою и затем к 1–2–3-фазе. Картина была довольно характерной для качественных ВТСП пленок и совпадала со многими работами [5–7,10,34–40].

Из предыдущего следует, что не существует независимой от скорости роста температуры эпитаксии. Можно оценить “эквивалентную” с точки зрения механизмов скорость роста для разных температур [14] $v_2 = v_1(T_2/T_1) \exp[-E_{sd}/k(1/T_2 - 1/T_1)]$. Известно, что кристаллически совершенные пленки ВТСП получались обычно при $T_1 \sim 600^\circ\text{C}$ и $v_1 \sim 0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ [1–6]. При $T_2 \sim 400^\circ\text{C}$ получаем $v_2 \sim 0.03 \text{ \AA}/\text{с}$, что прекрасно согласуется с нашим диапазоном скоростей $0.01\text{--}0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ для роста монокристаллических пленок. Для температуры 300°C это будет $v \sim 0.01 \text{ \AA}/\text{с}$, а при 20°C (300 K) $v \sim 6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}/\text{с}$. Для того чтобы вырастить пленку толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$, потребуется ~ 20 сут непрерывного роста, но принципиально такая возможность не исключается, так как нет никакого теоретического запрета для осуществления роста. Одна из последних японских работ подтверждает наши результаты и выводы о возможности выращивания качественных ВТСП пленок низкотемпературной МПЭ в области скоростей роста ниже $0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ [32].

Таким образом, в работе показано, что в наших условиях роста МПЭ методом соиспарения при 400°C и скоростях роста в диапазоне $0.01\text{--}0.1 \text{ \AA}/\text{с}$ осуществляется двумерный островковый рост (*layer-by-layer*) и исключен трехмерный (*multilayer*) механизм роста. Это подтверждается как проделанными оценками и сравнениями с различными моделями роста и работами других авторов, так и картиной ДБЭ и спектрами рентгеновской дифракции. Результаты работы позволяют управлять механизмами роста и делать выбор оптимальных условий для получения кристаллически совершенных ВТСП пленок при низких температурах (400°C и ниже). Они говорят об определяющем влиянии скоростей роста на получение монокристаллических эпитаксиальных ВТСП пленок. Не существует независимой от скорости роста температуры эпитаксии, как и не существует принципиального запрета (кроме очень большого времени роста) на получение таких же качественных пленок и при более низких, чем 400°C , температурах.

Список литературы

- [1] *Bednorz J.G., Müller K.A // Z. Phys. B. 1986. Vol. 64. P. 189.*
- [2] *Mukaida M., Miyazawa S., Sasaura M., Kuroda K. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. N 6. P. L936–L939.*
- [3] *Tsukada I., Uchinokura K. // Jap. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. N 8B. P. L1468–L1470.*
- [4] *Nakamura O., Fullerton E.E., Guimpel J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. N 1. P. 120–122.*
- [5] *Nonaka H., Shimizu T., Arai K. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. N 26. P. 2850–2852.*

- [6] *Johnson B.R., Beauchamp K.M., Wang T. et al. // Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 56. N 19. P. 1911–1913.
- [7] *Sawa A., Obara H., Kosaka S. // Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. N 5. P. 649–651.
- [8] *Ekstein J.N., Bozovic I., Schlom D.G., Harris J.S., jr. // Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. N 10. P. 1049–1051.
- [9] *Schuhl A., Cabanel R., Lequien S. et al. // Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. N 8. P. 819–821.
- [10] *Locquet J.-P., Catana A., Machler E., Bednorz J.B. // Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. N 3. P. 372–374.
- [11] *Lagally Max G. // Physics Today.* 1993. Vol. 46. N 11. P. 24–31.
- [12] *Mukaiida M., Miyazawa S., Sasaura M. // Jap. J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 30. N 8B. P. L1474–1476.
- [13] *Irisawa T., Arima Y., Kuroda T. // J. Cr. Growth.* 1990. Vol. 99. P. 491–495.
- [14] *Marmorkos I.K., Das Sarma S. // Surf. Sci. Lett.* 1990. Vol. 237. P. L411–L416.
- [15] *Nishinaga T., Shitara T., Mochizuki K., Cho K.I. // J. Cr. Growth.* 1990. Vol. 99. P. 482–490.
- [16] *Das Sarma S. // J. Vac. Sci. Technol.* 1990. Vol. A8. N 3. P. 2714–2726.
- [17] *Luzeau P., Xu X.Z., Lagues M. et al. // J. Vac. Sci. Techn.* 1990. Vol. A8. N 6. P. 3938–3944.
- [18] *Kita R., Hase T., Itti R. et al. // Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 60. N 21. P. 2684–2687.
- [19] *Мамутин В.В., Копьёв П.С., Карпенко Н.Ф. и др. // СФХТ.* 1993. Т. 6. N 4. С. 797–806.
- [20] *Мамутин В.В., Карпенко Н.Ф., Голощанов С.И. // Письма в ЖТФ,* 1993. Т. 6. Вып. 5. С. 48–52.
- [21] *Mamutin V.V., Kartenko N.F., Goloscharov S.I. et al. // Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. N 15. P. 2031–2033.
- [22] *Stoyanov S. and Michailov M. // Surf. Sci.* 1988. Vol. 202. P. 109–124.
- [23] *Ernst H.-J., Fabre F., Folkerts R., Lapujoulade J. // Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. N 1. P. 112–115.
- [24] *Johnson M.D., Orme C., Hunt A.W. et al. // Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 116–118.
- [25] *Schowöbel R.L. // J. Appl. Phys.* 1969. Vol. 44. P. 614.
- [26] *Ehrlich G., Wang S.-C. // Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67. P. 2509–2512.
- [27] *Kunkel R., Poelsema B., Verheij L.K., Comsa G. // Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 65. N 6. P. 733–736.
- [28] *Zhang Z., Lagally Max G. // Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. N 5. P. 693–696.
- [29] *Tersoff J., Denier A.W., Van der Gon, Treomp R.M. // Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. N 2. P. 266–269.
- [30] *Esch S., Hohage M., Michely T., Comsa G. // Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. N 4. P. 518–522.
- [31] *Teshima H., Shimada H., Imafuku M., Tanaka K. // Physica C.* 1993. Vol. 206. P. 103–109.
- [32] *Norimoto K., Sekine R., Mori M. et al. // Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 61. N 16. P. 1971–1973.
- [33] *Nonaka H., Shimizu T., Arai K. // Physica C.* 1993. Vol. 217. P. 280–286.
- [34] *Streiffer S.K., Lairson B.M., Eom C.B. et al. // Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43. P. 13007.
- [35] *Shimizu T., Hirayama F., Oka K. et al. // Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. N 10. P. 1289–1291.
- [36] *Tröger L., Fork D.K., Boyce J.B. // J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 72. N 10. P. 4816–4819.
- [37] *Wu S., Ng K.-W., Robertson J.D., Jacob R.J. // J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 72. N 11. P. 5337–5340.
- [38] *Chandrasekhar N., Agrawal V., Achutharaman V.S., Goldman A.M. // Physica C.* Vol. 205. N 1, 2. P. 161–169.
- [39] *Chandrasekhar N., Achutharaman V.S., Agrawal V., Goldman A.M. // Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46. N 13. P. 8565–8572.
- [40] *Terashima T., Iijima K., Yamamoto K. et al. // Jap. J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 28. N 6. P. L987–L990.