

На правах рукописи



БЛЕДНОВ АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**Эпитаксиальные пленки CaF_2 и SrF_2 : химическое
осаждение из газовой фазы, текстурно-морфологические
особенности и гетероструктуры с их участием**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук
профессор
Кауль Андрей Рафаилович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Федоров Павел Павлович
Институт общей физики
им. А.Н. Прохорова
Российской академии наук

доктор физико-математических наук
Ломов Андрей Александрович
Институт Кристаллографии
Российской академии наук

Ведущая организация:

Воронежский Государственный Университет

Защита состоится “19” февраля 2010 года в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), Факультет Наук о Материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан “19” января 2010 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук



Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фториды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) проявляют целый ряд уникальных физико-химических свойств, разнообразие которых делает эти материалы чрезвычайно перспективными для применения в самых различных областях науки и техники. Так, фторидные материалы могут являться основой для создания всевозможных оптических элементов, различных химических сенсоров, резонансных туннельных приборов и т.д.

Особый интерес в контексте практического применения представляют тонкопленочные структуры на основе фторидов ЩЗМ. Во-первых, переход от объемных материалов к тонким пленкам позволит улучшить эксплуатационные характеристики целого ряда устройств на основе таких материалов (например, снизить время отклика и рабочую температуру химических сенсоров, а также уменьшить их размеры и стоимость, последнее относится и к тонкопленочным оптическим элементам). Во-вторых, целый ряд областей физики и материаловедения требуют использования фторидов ЩЗМ исключительно в форме тонких пленок. К таким областям относятся, в частности, микро- и оптоэлектроника, сенсорика, фундаментальная физика процессов на границе металл-изолятор. Более того, для ряда практических применений требуются *эпитаксиальные* пленки фторидов ЩЗМ на различных, часто специфических, подложках, причем используемый метод осаждения должен обеспечивать высокое и постоянное качество получаемых пленок, приемлемую скорость их роста и стоимость. Среди таких применений можно выделить использование пленок фторидов ЩЗМ в качестве буферных слоев при создании многослойных пленочных оксидных структур на полупроводниковых и других подложках.

В подавляющем большинстве сообщений о получении эпитаксиальных пленок фторидов ЩЗМ, имеющих в литературе, осаждение пленок проводится на ограниченный ряд монокристаллических полупроводниковых подложек, имеющих параметры элементарной ячейки, близкие к материалу пленки. Осаждение выполняется физическими методами, как правило, молекулярно-лучевой эпитаксией, лазерным осаждением, термическим или электронно-лучевым испарением. Эти методы позволяют получать пленки высокого качества, однако с малой скоростью и высокой стоимостью, поскольку требуют сложного и дорогостоящего оборудования.

Альтернативой может служить метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD), основанный на получении пленок при химическом взаимодействии паров прекурсоров – соединений, содержащих компоненты будущей пленки. Данный метод крайне слабо развит в применении к пленкам фторидов ЩЗМ, кроме того, в литературе отсутствуют сведения об эпитаксиальном росте фторидов химическими методами. Отдельной и до конца не решенной проблемой при осаждении пленок фторидов ЩЗМ является выбор источников для ЩЗМ и фтора, использование которых позволяло бы получать не загрязненные примесями углерода и/или кислорода эпитаксиальные пленки фторидов ЩЗМ на подложках, подверженных окислению.

С учетом этих обстоятельств, несомненно, актуальной является **цель настоящего исследования** – разработка CVD-метода получения эпитаксиальных пленок фторидов ЩЗМ на различных подложках и выявление возможностей этого подхода в применении к реальным практическим приложениям.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- разработка нового способа получения пленок фторидов ЦЗМ, основанного на химическом осаждении из паров металлоорганических соединений (МОСVD);
- исследование кинетики осаждения таких пленок в связи с проблемой получения равномерных по толщине покрытий на большой площади;
- изучение эффектов дополнительной термообработки осаждаемых пленок с целью получения в них текстуры нужного типа;
- установление взаимосвязей между условиями роста и такими характеристиками пленок как: а) химический состав, б) ориентационные соотношения с подложками различной химической природы и с различным рассогласованием на границе пленка-подложка, в) кристаллическое совершенство, г) морфология поверхности;
- изучение возможности применения пленок фторидов ЦЗМ в качестве буферного слоя при создании лент ВТСП 2-го поколения, изучение сверхпроводящих свойств полученных гетероструктур.

В качестве **объектов исследования** в работе выступают пленки CaF_2 и SrF_2 , осажденные на подложки различной химической природы с широким диапазоном параметров кристаллической решетки: монокристаллы Al_2O_3 (1 $\bar{1}$ 02), MgO (001), металлические ленты $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ с двуосной текстурой (00 l)[h 00], а также на гетероэпитаксиальные пленки MgO , нанесенные на такие ленты.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Разработан способ воспроизводимого осаждения эпитаксиальных пленок CaF_2 и SrF_2 из газовой фазы с использованием новой эффективной комбинации источников ЦЗМ и фтора. Установлено, что в выбранных условиях скорость осаждения пленок ограничена диффузией реагентов в газе.

2. Впервые методом газофазного осаждения получены эпитаксиальные пленки CaF_2 и SrF_2 на различных подложках, в том числе на поликристаллических текстурированных металлических лентах без их окисления.

3. Для всех полученных пленок определены эпитаксиальные соотношения пленка-подложка и проанализированы текстурные параметры (ПШПВ пиков на φ - и ω -сканах, полюсные фигуры, карты распределения ориентаций кристаллитов).

4. Предложены оптимальные условия дополнительной термообработки пленок в тех случаях, когда она необходима для получения в них единственной текстуры типа (00 l).

5. Показано, что ориентация пленок определяется не только соотношением параметров решетки подложки и пленки, но и скоростью осаждения, а также толщиной пленок. На основании полученных данных предложены способы управления ориентацией осаждаемых пленок.

6. Установлена однозначная корреляция между скоростью осаждения пленок и разнообразной морфологией их поверхности, наблюдаемая зависимость объяснена с позиций минимизации поверхностной энергии растущих пленок.

7. Впервые эпитаксиальные пленки SrF_2 успешно использованы в качестве элемента буферного слоя при создании ВТСП лент 2-го поколения.

Практическая значимость работы:

1. Предложенный в работе способ получения эпитаксиальных пленок фторидов ЦЗМ имеет большие технологические перспективы, поскольку является простым в

инструментальном исполнении, дешевым, и обеспечивает, в отличие от описанных в литературе методов, высокие скорости роста и химическую чистоту пленок. Кроме того, благодаря новой эффективной комбинации используемых прекурсоров он может быть применен для получения пленок на чувствительных к окислению металлических и полупроводниковых подложках, что является несомненным преимуществом. На предложенный метод получения пленок подана патентная заявка на изобретение.

2. Полученные в работе пленки со структурой нанорешетки представляют большой интерес в качестве ориентирующих темплатов для получения эпитаксиальных пленок других фаз, а также для создания периодических наноструктур.

3. В работе наглядно продемонстрирована возможность создания ВТСП лент 2-го поколения с простой архитектурой буферного слоя благодаря введению в нее эпитаксиального слоя SrF_2 , что способствует значительному снижению стоимости ВТСП лент при сохранении их высоких эксплуатационных качеств.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно соискателем в период 2006-2009 гг. Автор разработал методики осаждения и текстурирующего отжига пленок, самостоятельно осуществил разработку и создание соответствующих экспериментальных установок, и осаждение пленок фторидов Ca и Sr на различные подложки. Автор самостоятельно провел часть экспериментов по исследованию образцов рентгеновскими и микроскопическими методами, а также по изучению свойств ВТСП (измерение температурной зависимости электрического сопротивления и индуктивное измерение плотности критического тока). Автор непосредственно участвовал в экспериментах по исследованию образцов методами АСМ и ДОЭ, а также самостоятельно количественно обрабатывал и интерпретировал все результаты рентгеновской дифракции, РСМА, ДОЭ, СЭМ, АСМ, а также результаты измерений свойств ВТСП. Часть экспериментального материала была получена во время стажировок автора в Институте технологии поверхности Технического Университета Брайншвейга (Германия) при участии к.х.н. Р.Ю. Муйдинова. Многослойные буферные структуры были получены при участии к.х.н. В.А. Амеличева и к.х.н. С.В. Самойленкова, а осаждение ВТСП осуществлялось асп. О.В. Бойцовой и асп. А.В. Маркеловым, при этом автор непосредственно принимал участие в исследовании полученных образцов, а также самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке компании «СуперОкс» (Россия) и программы INTAS (грант YSF-06-1000014-6499).

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликованы 9 работ, в том числе 4 статьи в российских и международных научных журналах и 5 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты работы представлены на школе-семинаре «Актуальные проблемы современного неорганического материаловедения», Звенигород (2007), Конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва (2008), 1-ой Конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль (2008), 1-ом Международном форуме по нанотехнологиям, Москва (2008), 39-ой Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва (2009), Международной конференции «CVD-17/EuroCVD-17», Вена, Австрия (2009).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 127 страницах машинописного текста, иллюстрирована 89 рисунками и 4 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 195 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель, показаны научная новизна и практическая значимость выбранного направления исследования.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В **обзоре литературы** подробно рассмотрены аспекты технологии ВТСП-проводов второго поколения, а также структура и свойства фторидов ЦЗМ. Детально обсуждены некоторые области практического применения этих материалов и показаны преимущества перехода к их использованию в тонкопленочном состоянии. Дан обзор физических и химических методов получения пленок, применявшихся для осаждения пленок фторидов ЦЗМ, указаны их достоинства и недостатки. Показана перспективность использования метода МОСVD для осаждения таких пленок. В заключении сформулированы основные нерешённые проблемы в данной области и поставлены задачи исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этом разделе описаны использованные в работе материалы, оборудование, а также методы синтеза и исследования.

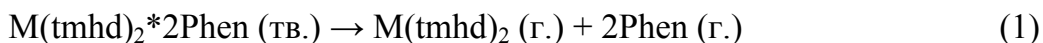
Использованные подложки

В качестве подложек использовались монокристаллы сапфира Al_2O_3 с полированной r -плоскостью реза ($1\bar{1}02$) и MgO (001), а также металлические ленты толщиной 80-100 мкм из сплавов на основе никеля ($Ni_{0.95}W_{0.05}$ и $Ni_{0.89}Cr_{0.08}W_{0.03}$) с двуосной текстурой кубического типа $(00l)[h00]$. Многослойные буферные структуры создавались на основе пленок MgO и SeO_2 , осажденных методом МОСVD на текстурированные ленты из никелевых сплавов.

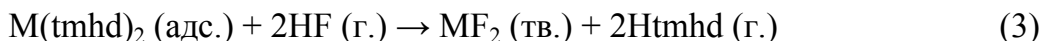
Синтез тонкопленочных образцов

Осаждения пленок фторидов ЦЗМ проводили в оригинальной установке МОСVD со встречной геометрией потоков прекурсоров (Рис. 1). Установка включала в себя реактор с горячими стенками и два испарителя для прекурсоров, в качестве которых использовались аддукты дипивалоилметанатов ЦЗМ с *o*-фенантролином и гидрофторид аммония NH_4HF_2 . Подача ЦЗМ-прекурсора в испаритель осуществлялась с помощью питателя вибрационного типа, который представлял собой емкость с прекурсором и закрепленным на ней постоянным магнитом. Вибрация сообщалась питателю посредством электромагнита, на обмотку которого подавались импульсы переменного тока необходимой длительности. Поток фтороводорода вводился в реактор по тонкой трубке из нержавеющей стали, и смешивался с потоком прекурсора ЦЗМ в непосредственной близости от подложки.

В качестве газа-носителя использовался аргон. При отдельном нагреве прекурсоров проходили следующие реакции:



а при смешении их паров в зоне осаждения пленки реакция



Осаждение осуществляли в интервале температур 250-400°C и общем давлении 16 мбар. Толщину получаемых пленок изменяли, варьируя скорость осаждения (скорость подачи прекурсора ЦЗМ в испаритель), либо время осаждения.

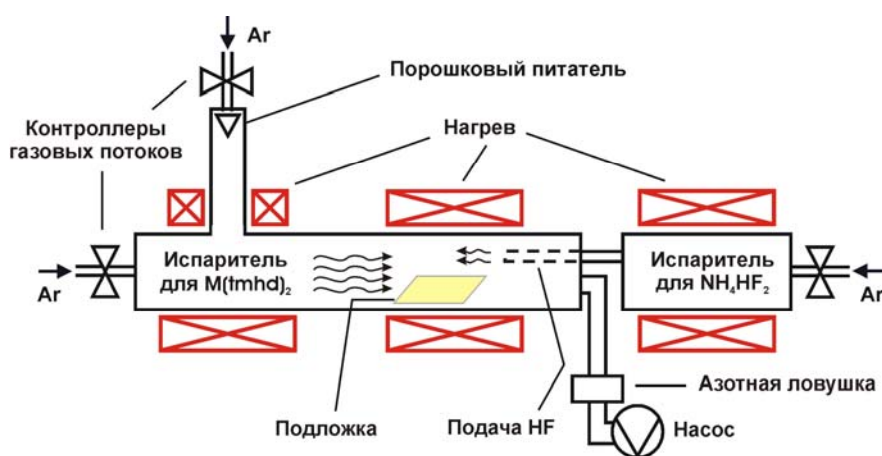


Рис. 1. Схема установки MOCVD для осаждения тонких пленок фторидов ЦЗМ

Синтез летучих прекурсоров ЦЗМ

Синтез прекурсоров ЦЗМ, аддуктов состава $M(tmhd)_2 \cdot 2Phen$, где $tmhd$ – дипивалоилметанат-ион, $Phen$ – *o*-фенантролин, проводили в две стадии. На первой синтезировались комплексы состава $M(tmhd)_2$ по стандартной методике, описанной в литературе. На второй стадии полученные комплексы смешивали со стехиометрическим количеством *o*-фенантролина в минимальном количестве горячего *n*-ксилола. Полученный раствор нагревали до температуры кипения азеотропа ксилол-вода ($T=94.5^\circ C$), вследствие чего остатки воды удалялись из раствора. Из полученного раствора охлаждением до комнатной температуры получали комплексы $M(tmhd)_2 \cdot 2Phen$ в хорошо закристаллизованном виде и с высоким (до 90%) выходом.

Текстурирующий отжиг образцов

В ряде случаев полученные пленки фторидов ЦЗМ были подвергнуты рекристаллизационному отжигу с целью изменить их кристаллографическую ориентацию. Отжиги проводили в трубчатой печи в интервале температур 500-900°C, при давлении 3-1000 мбар, в проточных атмосферах различного состава – Ar, Ar+H₂, Ar+HF, Ar+H₂+HF. Длительность отжигов варьировали в интервале 5-60 минут.

Методы исследования

Химический состав прекурсоров определяли методами C,H,N-элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Анализ **химического состава пленок** и оценку их однородности по толщине проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе LEO Supra 50 VP с системой анализа INCA Energy+. Спектры получали при ускоряющем напряжении 20 кВ в трех точках с последующим усреднением. Количественные данные о содержании элементов в образцах были получены посредством обсчета полученных спектров по процедуре ZAF-коррекции.

Для **определения толщины пленок** использовали метод спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (РОР). Эксперименты проводились с использованием пучка He^+ с энергией 1.5 МэВ, обработку результатов осуществляли с помощью пакета программного обеспечения SIMNRA 6.03. Этот же метод использовали в режиме ионного каналирования для оценки монокристалличности эпитаксиальных пленок. Эксперименты выполнялись на установке ЭГ-8 с полупроводниковым детектором альфа-частиц в НИИЯФ МГУ (совместно с к.ф.-м.н. В.С. Куликаускасом).

Определение фазового состава пленок и порошков смесей фторидов ЦЗМ и ВТСП проводили методом рентгеновской дифракции в режиме θ - 2θ сканирования. Исследования проводили на дифрактометрах Rigaku D/MAX 2500, Siemens D5000 и Rigaku SmartLab с гониометром в геометрии Брэгга-Брентано. Идентификацию фаз проводили с использованием базы дифрактометрических данных ICDD PDF2. Эксперименты по высокотемпературной дифракции проводили в динамическом вакууме, с подачей в камеру дифрактометра газовой смеси Ar-H_2 . **Исследование ориентации пленок** в плоскости подложки и вне ее, а также их **текстурного совершенства** проводили методами рентгеновского φ - и ω -сканирования, а также съемки полюсных фигур. **Распределение фаз по толщине пленок** при частичном окислении пленок и металлических подложек в ходе некоторых отжигов осуществляли методом $2\theta\chi$ - φ сканирования (съемка под скользящим углом).

Изучение **текстуры поверхностного слоя пленок** проводили методом дифракции обратных электронов (ДОЭ) на микроскопе JEOL JSM-840A, оборудованном приставкой для ДОЭ HKL Channel 5 (Oxford Instruments). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Область формирования дифракционной картины составляла около 50 нм. В ходе анализа снимали карты распределения ориентаций кристаллитов с растром от 30×30 мкм² до 100×100 мкм² с шагом от 1 до 10 мкм. Полученные данные были использованы для построения полюсных фигур и гистограмм разориентации зерен в исследуемых пленках.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO Supra 50 VP с увеличением до 400000. На поверхность образцов перед анализом напыляли тонкий слой углерода с помощью установки Edwards Scancoat. Для пленок на монокристаллических подложках метод СЭМ использовался также для прямого определения толщины пленок. Для этого подложку надрезали с обратной стороны, а затем раскалывали. Поверхность скола изучали в микроскопе, при этом удавалось наблюдать границу раздела пленки и подложки.

Шероховатость и морфологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе NTEGRA Aura производства НТ-МДТ. Измерения проводили с использованием кремниевых кантилеверов или кантилеверов с алмазным зондом (Single Crystal Diamond, SCD) производства MikroMasch. Область сканирования варьировали от 40×40 мкм² до 0.5×0.5 мкм²,

каждый кадр содержал 512×512 точек. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре, при частоте строчной развертки 0.1-1 Гц. Обработка изображений (построение топографических поверхностей и сечений, определение статистических параметров) производилась при помощи комплекта программного обеспечения NOVA версии 1.0.26 (НТ-МДТ). Шероховатость поверхности характеризовалась тремя количественными параметрами: R_{\max} – наибольшая высота профиля, R_a – средняя шероховатость, R_s – среднеквадратичная шероховатость

Измерения температурной зависимости электрического сопротивления пленок ВТСП проводили четырехконтактным методом. Образец охлаждали от комнатной температуры до 20-30 К в гелиевом криостате ARS 8200 (Advanced Research Systems, Inc.). Температуру образца измеряли термопарой, расположенной непосредственно под столиком с образцом, подключенной к термоконтроллеру Lakeshore 331. Значения сопротивления фиксировались прецизионным мультиметром Keithley 2700. Ход кривой сопротивления записывали как при охлаждении образца, так и при его обратном нагреве до комнатной температуры.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в интервале температур 18-100 К измерялась на установке комплексной магнитной восприимчивости SCC APD Cryogenics A. Васильевым (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

Плотность критического тока в пленках ВТСП измеряли бесконтактным индуктивным методом на установке CryoScan производства компании THEVA (Германия) в Институте технологии поверхности Технического Университета г. Брауншвейга (Германия). Принцип измерений состоит в том, что охлажденный до температуры жидкого азота образец экранирует магнитное поле катушки с током до тех пор, пока амплитуда тока не превысит критическое значение, после чего форма сигнала, подаваемого на катушку, искажается, что фиксируется прибором. В ходе измерений образец разбивается на участки размером $2 \times 5 \text{ мм}^2$, для каждого из которых определяется среднее значение J_c . Результат измерений представляет собой карту распределения токов в образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика осаждения пленок MF_2

При исследовании кинетики осаждения прекурсора ЩЗМ – $\text{M}(\text{tmhd})_2$ – испаряли при постоянной температуре из никелевой лодочки. При такой схеме питания наблюдался некоторый разброс величин потери массы прекурсора в различных экспериментах, несмотря на то, что все параметры процесса поддерживались постоянными, за исключением температуры реактора, которая была варьируемым параметром в различных экспериментах. Этот разброс не превышал 20% (так, средняя потеря массы Са – прекурсора в серии кинетических экспериментов составила 92 мг при стандартном отклонении 18 мг) и был связан с неполной воспроизводимостью поверхности испарения при использовании описанного выше испарителя, однако для точности расчетов его следовало учитывать. С учетом этого разброса кинетические кривые строились в координатах $v(\text{MF}_2)/v(\text{M}(\text{tmhd})_2) - T$, где $v(\text{MF}_2)$, $v(\text{M}(\text{tmhd})_2)$ – количество фторида ЩЗМ в пленке и количество испаренного прекурсора, соответственно, T – температура осаждения. Значения $n(\text{MF}_2)$ рассчитывались исходя

из площади пленки и ее толщины (плотность пленки принималась равной объемной плотности CaF_2 или SrF_2 , соответствующего), значения $n(\text{M}(\text{tmhd})_2)$ – по изменению массы емкости с прекурсором. Отношение этих двух величин фактически характеризует эффективность использования прекурсора при осаждении и, следовательно, может служить прямой и надежной характеристикой скорости роста пленки.

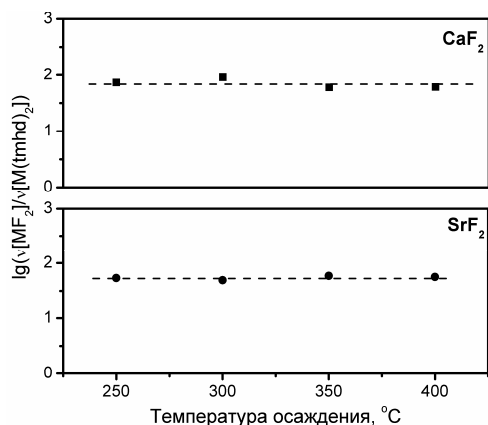


Рис. 2. Температурная зависимость эффективности использования прекурсора при осаждении пленок CaF_2 и SrF_2 .

способствовать дополнительному ускорению химической реакции между прекурсорами. Таким образом, скорость этого взаимодействия, очевидно, достаточно велика в изучаемом интервале температур, и, следовательно, лимитирующей стадией данной реакции является диффузия прекурсоров к поверхности подложки. Кроме того, движущая сила такого процесса проявляет слабую зависимость от температуры, поскольку определяется, безусловно, его сильно отрицательной энтальпией, в то время как энтропийный вклад оказывается незначительным, особенно при умеренных температурах осаждения. Наконец, встречная схема потоков прекурсоров, реализованная в нашей установке МОСVD, предполагает встречную диффузию компонентов реакции и представляет собой очевидный диффузионный барьер, который, вероятно, также может определять лимитирующую стадию осаждения.

Состав и толщина пленок

Все пленки после осаждения содержали только ионы ЩЗМ и фтора. По данным РСМА, в пленках не было выявлено заметного содержания кислорода, углерода, либо катионов примесных металлов. Кроме того, тонкий (<10 нм) поверхностный слой всех пленок был идентифицирован методом ДООЭ как фторид соответствующего ЩЗМ. Эти наблюдения позволяют заключить, что в ходе осаждения не происходило заметного загрязнения пленок. Это обстоятельство выгодно отличает предложенный в работе способ осаждения пленок от термолитического CVD, использование которого при низком парциальном давлении кислорода приводит к загрязнению пленок углеродом – продуктом термолитического разложения металлоорганических прекурсоров [1], избежать которого возможно лишь добавлением значительных количеств (до 50%) кислорода в реакционную атмосферу.

Толщина осажденных пленок составляла 10-800 нм, в зависимости от скорости подачи прекурсора и времени осаждения. Поскольку подача паров прекурсоров в реактор осуществлялась во встречной геометрии, а осаждение протекало в диффузионном режиме, толщина получаемых пленок по направлению газовых потоков была неравномерной: она достигала максимума примерно в середине образцов и уменьшалась к правому и левому краям. Однако, изменяя соотношения величин потоков газа-носителя, приносящих пары ЩЗМ и пары HF, соответственно, было возможно добиться равномерной толщины пленки по всей ее длине.

Ориентация пленок

Все пленки после осаждения (даже при минимальной температуре 250°C) были кристаллическими, однако степень кристалличности уменьшалась при понижении температуры осаждения, что выражалось в уменьшении интенсивности пиков на их рентгенограммах. Во всех случаях наиболее интенсивными рефлексами на θ - 2θ рентгенограммах пленок были рефлексы семейств (hhh) и (00 l), в то время как прочие рефлексы отсутствовали, либо имели очень малую интенсивность.

Пленки на подложках Al_2O_3

А. Пленки CaF_2/Al_2O_3

По данным рентгеновской дифракции (θ - 2θ сканирование), все пленки CaF_2 , осажденные на сапфировые подложки, имели 100% ориентацию типа (00 l), которая не зависела от толщины пленки и скорости ее роста (в пределах изученных интервалов). На φ -сканах отражения (111) CaF_2 таких пленок присутствуют 4 пика равной интенсивности, отстоящие ровно на 90° друг от друга (Рис. 3). Такая картина соответствует совершенной ориентации в плоскости единственного типа. Соответствующие эпитаксиальные соотношения могут быть записаны как $CaF_2(001)[100]||Al_2O_3(1\bar{1}02)[11\bar{2}0]$. Значения полной ширины на половине высоты (ПШПВ) пиков φ -скана для пленок сразу после осаждения составили порядка $\Delta\varphi = 1.6^\circ$, что, на первый взгляд, сильно превосходит таковое для подложки ($\Delta\varphi < 0.1^\circ$). При сравнении этих величин, однако, необходимо учитывать, во-первых, низкую температуру осаждения пленок ($\leq 400^\circ C$), во-вторых, значительное рассогласование параметров решетки фторида кальция ($a = 5.46 \text{ \AA}$) и сапфира (размеры прямоугольной элементарной ячейки в r -плоскости: $4.76 \text{ \AA} \times 5.13 \text{ \AA}$). С учетом этих факторов полученные значения $\Delta\varphi$ свидетельствуют о высокой степени кристаллического совершенства пленок.

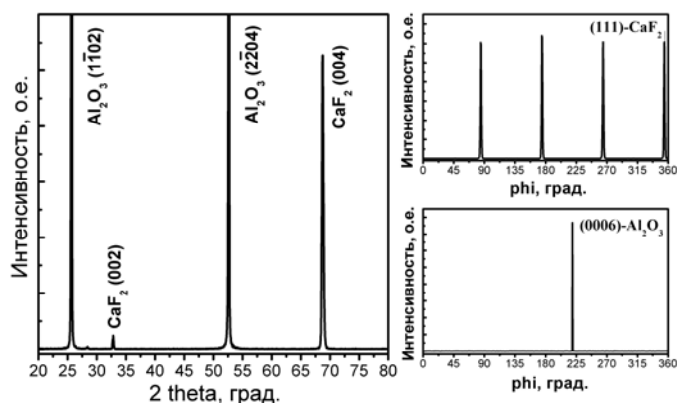


Рис. 3. Данные рентгеновской дифракции пленок $CaF_2/r-Al_2O_3$: θ - 2θ и φ -сканирование

Метод POP в режиме ионного каналирования на этих пленках показал минимальный выход каналирования $\chi_{\min} = 52\%$, что, с учетом высказанных выше соображений, подтверждает высокую степень кристаллического совершенства пленок.

Б. Пленки SrF₂/Al₂O₃

По данным θ -2 θ сканирования, пленки SrF₂ на подложках *r*-Al₂O₃ были получены в различных ориентациях – от чистой (111) до чистой (001), в зависимости от скорости осаждения.

По данным φ -сканирования, в (111) ориентированных пленках наблюдалось образование вариантных структур. φ -сканы таких пленок содержат 4 серии пиков, расположенных через $\pm 13.5^\circ \pm 120^\circ$ и $\pm 73.5^\circ \pm 120^\circ$ от пика подложки (Рис. 4а). Такая картина соответствует схеме роста, проиллюстрированной на Рис. 4б, а отвечающие ей эпитаксиальные соотношения для четырех эквивалентных вариантов ориентации вне и в плоскости пленки могут быть записаны в следующем виде: SrF₂(111)||Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02), SrF₂[11 $\bar{2}$ 0]||Al₂O₃[$\bar{2}$ 02 $\bar{1}$], [20 $\bar{2}$ 1], [$\bar{2}$ 20 $\bar{1}$], [2 $\bar{2}$ 0 $\bar{1}$]. Пики на φ -скане имеют асимметричную форму, которая, вероятно, объясняется слабым наклоном оси (111) SrF₂ относительно нормали к поверхности подложки. Пики, соответствующие отражениям от различно ориентированных в плоскости кристаллитов (А и В, С и D на Рис. 4б, соответственно), имеют «плечи» на противоположных сторонах, что объясняется несимметричностью направлений (11 $\bar{2}$ 0) и (1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$) подложки. Тем не менее, все 12 пиков имеют одинаковые ПШПВ со средним значением $\Delta\varphi = 1.8^\circ$, свидетельствующим о высоком кристаллическом совершенстве пленок.

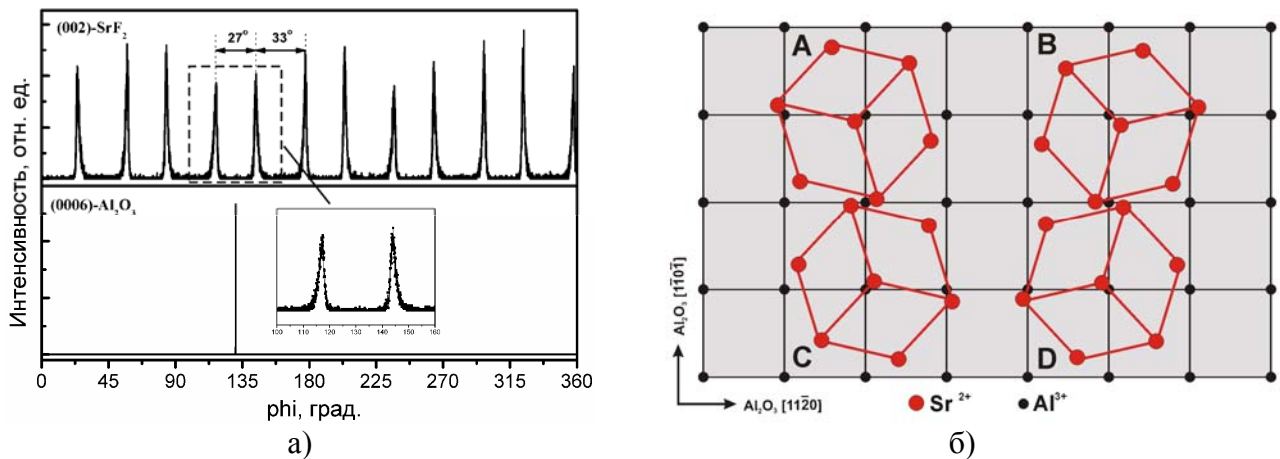


Рис. 4. Данные φ -сканирования (111)-ориентированной пленки SrF₂/*r*-Al₂O₃ (а) и соответствующая схема роста эквивалентных эпитаксиальных вариантов SrF₂ на *r*-плоскости сапфира (б).

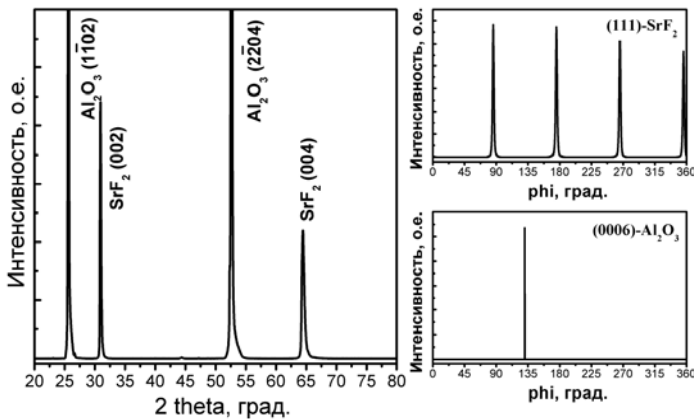


Рис. 5. Данные рентгеновской дифракции пленок SrF₂/*r*-Al₂O₃ с (001) ориентацией: θ -2 θ и φ -сканирование

В пленках, имеющих (001) ориентацию, наблюдается, по данным φ -сканирования, единственный тип ориентации в плоскости, описываемый эпитаксиальными соотношениями SrF₂(001)[100]||Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02)[11 $\bar{2}$ 0] (Рис. 5). Среднее значение ПШПВ пиков составило $\Delta\varphi = 2,3^\circ$. Эта величина заметно превосходит таковую для пленок CaF₂ вследствие большего рассогласования параметров

решетки подложки и пленки (элементарная ячейка сапфира в r -плоскости: $4.76 \text{ \AA} \times 5.46 \text{ \AA}$; $a(\text{SrF}_2) = 5.80 \text{ \AA}$, $\Delta\varphi = 2.3^\circ$; $a(\text{CaF}_2) = 5.46 \text{ \AA}$, $\Delta\varphi = 1.6^\circ$).

Пленки на MgO и Ni-W

Пленки фторидов Ca и Sr, осажденные на подложки MgO, демонстрировали наличие нескольких типов ориентации, основной из которых была (001), а главной примесной (111)-ориентация. Схожая ситуация наблюдалась для пленок на подложках Ni-W.

Для получения пленок с чистой c -осевой текстурой они были подвергнуты рекристаллизационным отжигам в различных условиях. Критерием оптимальности условий отжига являлось формирование в пленках чистой (00 l) ориентации без примесей других ориентаций. Отжиги в оптимальных условиях вызывали полную рекристаллизацию пленок и формирование в них чистой биаксиальной текстуры (00 l)[$h00$], соответствующей текстуре подложки. Отжиг пленок при температуре выше оптимальной приводил к их вторичной рекристаллизации и нарушению единого типа текстуры (Рис. 6). Оптимальные значения температур отжига для пленок CaF_2 и SrF_2 составили 700°C и 800°C , соответственно, что коррелирует с температурами Таммана (T_t)^{*} для этих соединений.

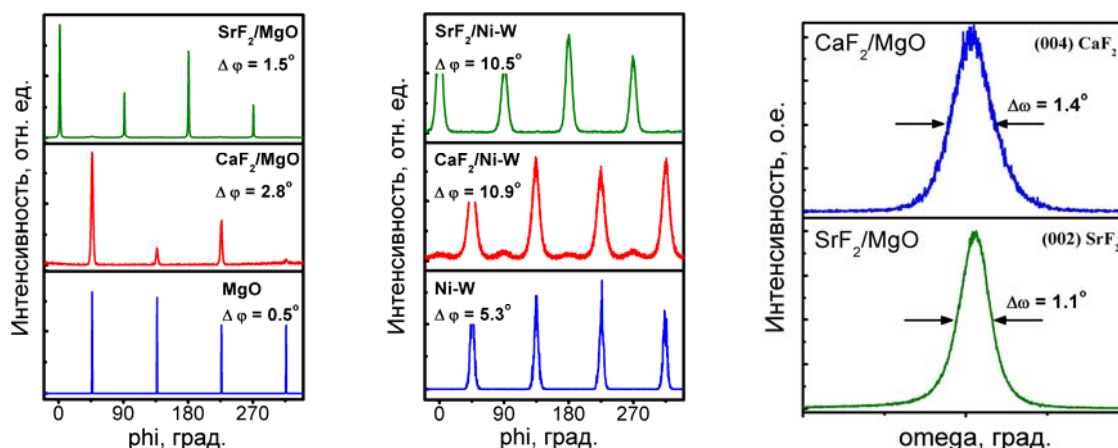


Рис. 6. Данные φ -сканирования рефлекса (111) подложек MgO, Ni-W и пленок CaF_2 и SrF_2 на этих подложках, а также кривые качания рефлексов (004) CaF_2 и (002) SrF_2 пленок на MgO

Наряду с чистой c -осевой текстурой, отожженные в оптимальных условиях образцы демонстрировали, по данным φ -сканирования (Рис. 6) и ДОЭ, наличие острой текстуры в плоскости единственного типа.

Ориентационные соотношения для пленок фторида кальция были

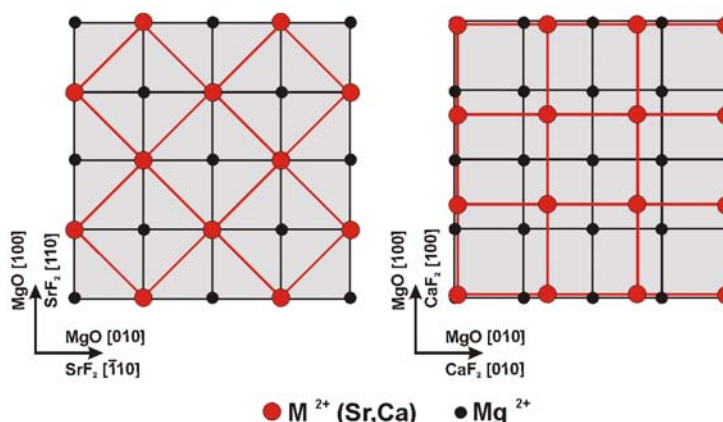


Рис. 7. Схемы роста пленок SrF_2 (слева) и CaF_2 (справа) на подложке MgO

^{*} $T_t \approx 0.6 \times T_{\text{пл.}}$; $T_t(\text{CaF}_2) = 0.6 \times T_{\text{пл.}}(\text{CaF}_2) = 707^\circ\text{C}$; $T_t(\text{SrF}_2) = 0.6 \times T_{\text{пл.}}(\text{SrF}_2) = 767^\circ\text{C}$

определены нами как $\text{CaF}_2(001)[100]||\text{sub}(001)[100]$ (где sub – подложка), т.е. рост пленки происходит в ориентации «куб-на-куб». Для фторида стронция соответствующие соотношения записываются как $\text{SrF}_2(001)[100]||\text{sub}(001)[110]$, т.е. рост пленки осуществляется с поворотом решетки фторида на 45° по отношению к подложке. Соответствующие схемы эпитаксии приведены на Рис. 7 на примере подложек MgO.

Как видно из Рис. 6, ПШПВ пиков на φ - и ω -сканах пленок CaF_2 , осажденных на подложки MgO (100), значительно больше, чем для SrF_2 . Это говорит о более острой текстуре последних вследствие лучшего совпадения узлов кристаллических решеток пленки и подложки уже при малых размерах решетки совпадающих узлов, таким образом, в данном случае большее рассогласование параметров решетки приводит к развороту пленки на 45° в плоскости подложки. Этот разворот обеспечивает гораздо меньшее рассогласование параметров и, соответственно, более острую текстуру пленок. В пленках, осажденных на ленты Ni-W, данный эффект проявляется гораздо слабее, потому что в случае лент значительное влияние на качество пленки оказывает шероховатость ее поверхности. В случае поликристаллической металлической ленты она, очевидно, значительно выше, чем в случае монокристалла MgO, поэтому эффект соответствия параметров решетки пленки и подложки в случае лент выражен слабее.

Эффект атмосферы рекристаллизационного отжига

Нами был обнаружен эффект влияния состава газовой атмосферы, в которой проводился отжиг, на свойства получаемых пленок.

Так, отжиг в атмосфере состава Ar+HF пленок CaF_2 и SrF_2 , осажденных на подложки MgO, приводил к появлению в рентгенограммах этих пленок рефлексов фазы MgF_2 , что свидетельствует о нецелесообразности использования HF в качестве компонента газовой атмосферы для отжига, поскольку он взаимодействует с материалом подложки при температуре отжига.

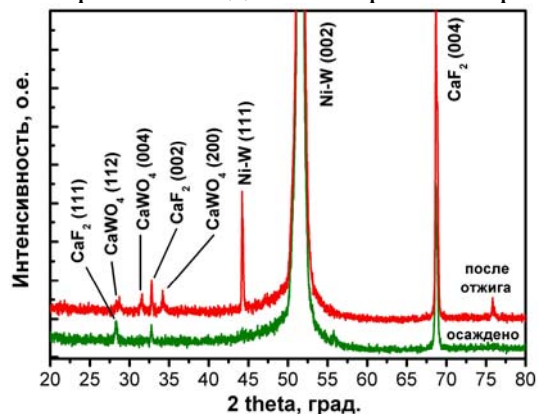


Рис. 8. Рентгенограмма пленки $\text{CaF}_2/\text{Ni-W}$ после осаждения и после отжига при 700°C в атмосфере Ar

При проведении рекристаллизационных отжигов в атмосфере аргона пленок, осажденных на подложки Ni-W, наблюдалось формирование в пленках оксидных фаз состава MWO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) вследствие частичного окисления материалов подложки и пленки (Рис. 8). Данные рентгеновской дифракции под скользящим углом свидетельствуют об образовании фазы сложного оксида преимущественно на интерфейсе пленка-подложка, в то время как в толще пленки фаза MWO_4 отсутствует (Рис. 9). В таких пленках наблюдалось также изменение типа их ориентации в плоскости с чистой $(001)[100]||\text{sub}(001)[100]$ для пленок CaF_2 или $(001)[100]||\text{sub}(001)[110]$ для SrF_2 на смесь этих ориентаций, вследствие того, что имеет место

ориентированный рост фазы MWO_4 на Ni-W, причем реализуются несколько различных вариантов ориентации в плоскости. Дальнейший рост MF_2 происходит в тех же ориентациях вследствие близости параметров решетки фаз фторида и вольфрамата. Проблема нежелательного образования в пленках вольфраматов Ca и Sr в ходе отжига была успешно решена использованием газовой смеси $Ar+5\%H_2$ при отжиге. Полученные при отжиге в этой атмосфере пленки обладали ориентацией в плоскости единого типа.

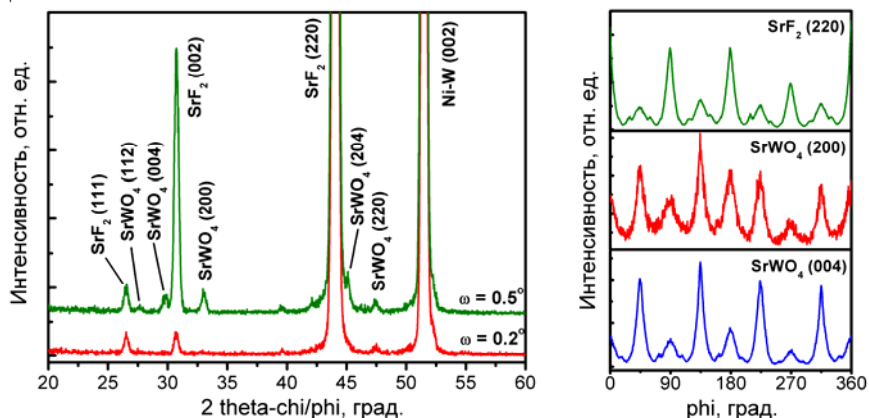


Рис. 9. Данные рентгеновской дифракции под скользящим углом пленки $SrF_2/Ni-W$, отожженной в атмосфере аргона и содержащей фазу $SrWO_4$. ω – угол падения пучка. Данные ϕ -сканирования даны для отражений (004) и (200) $SrWO_4$, а также (220) SrF_2 . На ϕ -сканах отражений фазы $SrWO_4$ наблюдаются несколько серий рефлексов различной интенсивности, каждая из которых содержит 4 пика и соответствует определенной ориентации в плоскости пленки (004)- или (200)-ориентированной тетрагональной ячейки $SrWO_4$. Аналогичная картина наблюдается на ϕ -скане SrF_2 .

Эффект толщины пленок

В работе было показано, что тонкие (10-30 нм) пленки фторидов Ca и Sr при осаждении на текстурированные металлические ленты растут в чистой (111) ориентации. Методом ϕ -сканирования было обнаружено образование в таких пленках вариантных структур, представленных четырьмя эквивалентными вариантами, при этом каждый из пиков на ϕ -скане отстоит на 15° или 45° от пика подложки (Рис. 10а), что соответствует схеме

роста, приведенной на Рис. 10б. Соответствующие эпитаксиальные соотношения записываются в виде $MF_2(111)[\bar{2}11]||Ni-W(100)[110], [1\bar{1}0], [\bar{1}10], [\bar{1}\bar{1}0]$. При этом чистая (111) ориентация таких пленок не изменялась отжигом, в том числе длительным и даже при температурах выше оптимальных. Причиной этого является то, что рекристаллизация в таких

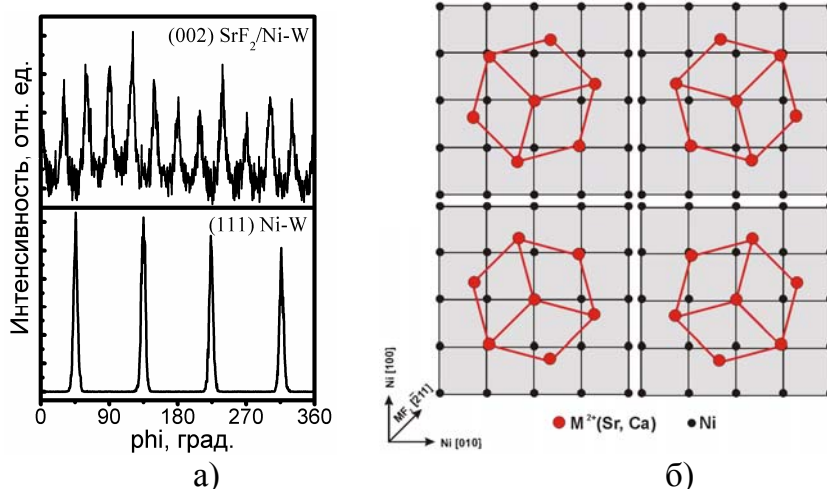


Рис. 10. а) Данные ϕ -сканирования пленки $SrF_2/Ni-W$ с (111) ориентацией; б) схема роста пленок MF_2 на лентах Ni-W в ориентации (111).

пленках не может протекать, поскольку они однородно кристаллизовались с единственным типом ориентации, т.е. в пленках отсутствовали кристаллиты иной ориентации, которые могли бы служить зародышами для новых зерен при рекристаллизации

Морфология поверхности пленок MF₂

Морфология поверхности пленок MF₂ зависела от их кристаллографической ориентации и скорости роста.

Пленки с (111) ориентацией

Поверхность пленок с чистой (111) ориентацией (характерна только для пленок SrF₂ на подложках из *r*-сапфира при скорости роста < 1.5 Å/сек) представлена характерными плоскими треугольниками высотой 8-15 нм (Рис. 11). Их рост наблюдается в двух ориентациях, повернутых на 27° и 33° друг относительно друга, также для каждой ориентации наблюдаются зеркально отраженные двойники, что полностью соответствует данным φ -сканирования. Полученные пленки не имеют пор, являются плотными и достаточно гладкими: среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок (R_s) не превышает 6 нм (на скане 1×1 мкм²), а поверхность отдельно взятого треугольника оказывается еще более гладкой ($R_s = 2$ нм на скане 0.3×0.3 мкм²).

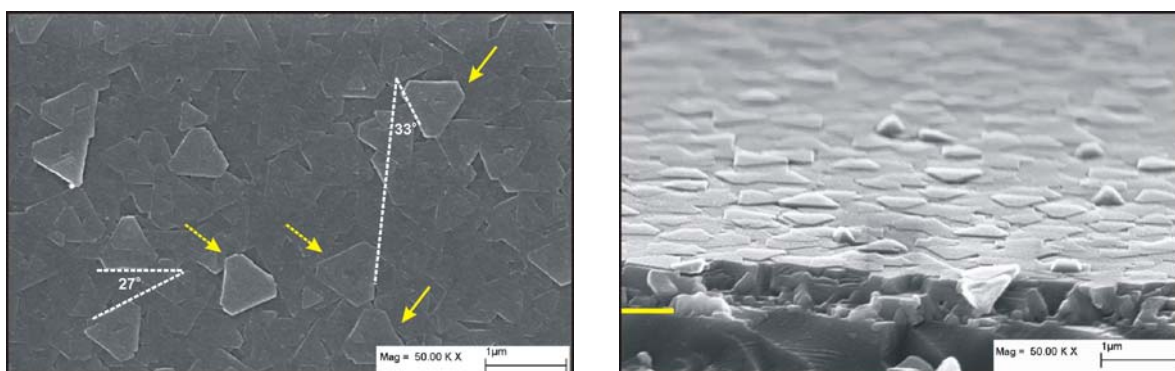


Рис. 11. Микрофотографии поверхности и поперечного среза пленки SrF₂/*r*-Al₂O₃ с чистой (111) ориентацией. Сплошными и пунктирными стрелками показаны треугольные кристаллиты различной ориентации и их зеркальные двойники.

Образование в (111) ориентированных пленках SrF₂ треугольных кристаллитов с плоской поверхностью объясняется самой низкой поверхностной энергией плоскости (111) среди всех кристаллографических плоскостей в структуре флюорита [2]. Поэтому наблюдаемая форма кристаллитов соответствует глобальному минимуму поверхностной энергии, который достижим в данной системе пленка-подложка.

Пленки с (001) ориентацией

Приведенные экспериментальные данные получены на образцах пленок на подложках *r*-Al₂O₃, однако описанные закономерности справедливы и для пленок на других использованных подложках.

Морфология пленок с (001) ориентацией, определялась скоростью их роста. В то время как осажденные с низкой скоростью пленки SrF₂/*r*-Al₂O₃ имели чистую (111) ориентацию, увеличение скорости роста приводило к появлению в них ориентации (001). Поверхность пленок со смешанной ориентацией, осажденных со скоростью 1.5-

2 Å/сек, представлена растущими поверх слоя плоских треугольников пирамидами с прямоугольным основанием, чьи боковые грани фасетированы плоскостями (111) (Рис. 12).

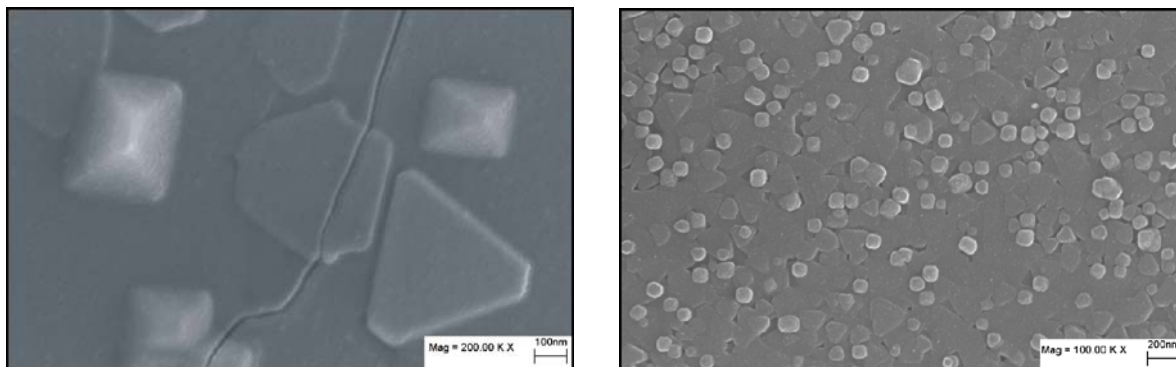


Рис. 12. Микрофотографии с различным увеличением поверхности пленок $\text{SrF}_2/r\text{-Al}_2\text{O}_3$ со смешанной (111) + (001) ориентацией.

Причиной роста кристаллитов такой формы являются также соотношения между значениями поверхностной энергии различных кристаллографических плоскостей в кристалле флюорита. Максимальную энергию имеет поверхность (001), поскольку в структуре флюорита существует перпендикулярный ей нескомпенсированный дипольный момент [3], поэтому гладкая и протяженная свободная (001) поверхность не может быть сформирована. Стоит отметить, что рост кристаллитов пирамидальной формы происходит преимущественно на стыках (111) ориентированных кристаллитов SrF_2 (Рис. 12), очевидно, потому, что в таких структурах имеется гораздо большее по сравнению с исходным гладким монокристаллом число потенциальных центров кристаллизации. Высокая скорость поступления прекурсоров, наряду с наличием большого числа центров кристаллизации, приводят к образованию кристаллитов в ориентации (001), а не (111), вследствие выигрыша в общей энергии поверхности таких кристаллитов: внутренний объем (т.е. количество материала пленки) пирамиды с прямоугольным основанием, фасетированной (111) плоскостями, практически в 2 раза превосходит таковой для плоской треугольной призмы, имеющей ту же площадь поверхности. Кроме того, боковые грани пирамиды представлены только низкоэнергетическими плоскостями (111), в то время как в случае треугольной призмы часть поверхности представлена плоскостями (110), имеющими в 1.5-2 раза большую энергию. Эти энергетические различия объясняют предпочтительность роста (001)-ориентированных кристаллитов при высокой скорости роста пленки. При более низкой скорости подачи прекурсоров поверхностная диффузия компонентов пленки при данной температуре роста (400°C) оказывается достаточной для того, чтобы распределить поступающее вещество по большей поверхности и сформировать плотную и ровную пленку с ориентацией (111). Сходная морфология поверхности наблюдалась и для пленок CaF_2 , осажденных со скоростью менее 2 Å/сек.

Дальнейшее увеличение скорости роста пленок вызывает коалесценцию отдельных (001)-ориентированных кристаллитов вдоль нормали к поверхности подложки. Пленки фторидов ШЗМ, осажденных на *r*-сапфир со скоростью 2-3 Å/сек, имеют колончатую структуру, при этом каждая из колонок составлена из нескольких небольших (001)-ориентированных кристаллитов, соединенных между собой своими нижними и верхними плоскостями (Рис. 13). Боковые грани этих кристаллитов

представлены плоскостями (111) флюорита. Диаметр колонок составляет порядка 120-160 нм для пленок SrF₂ и 30-50 нм для CaF₂.

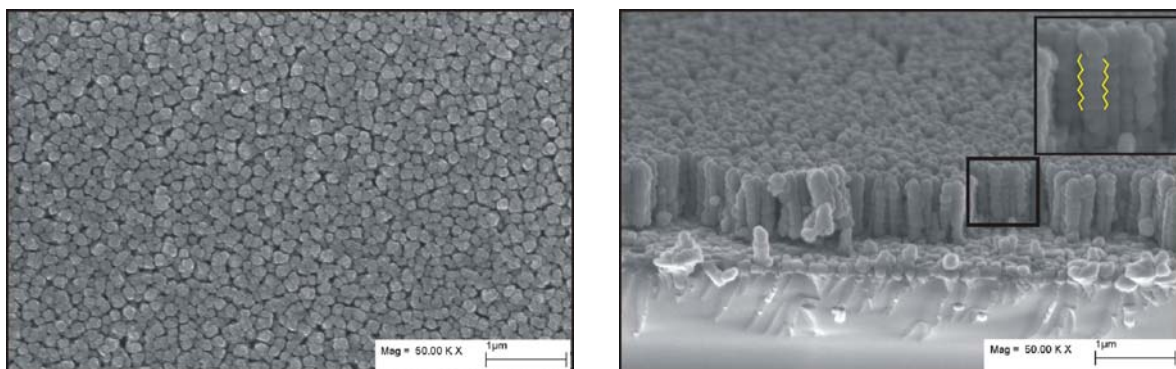


Рис. 13. Микрофотографии поверхности и поперечного скола пленки SrF₂/r-Al₂O₃ с (001) ориентацией. Вставка на фотографии поперечного скола: показано увеличенное изображение выделенного фрагмента снимка, на котором хорошо различима отдельно стоящая колонка, составленная из кристаллитов, фасетированных гранями (111)

Поверхность CaF₂ и SrF₂ на всех использованных в работе подложках, полученных при скорости роста пленок, превышающей 3.5 Å/сек, представлена продолговатыми кристаллитами, пересекающимися под прямыми углами, и образующими единую упорядоченную трехмерную «нанорешетку» (Рис. 14). Каждый кристаллит имеет четкую прямоугольную огранку. Его размеры составляют 100-200 нм в длину и 30-50 нм в ширину, а поверхность имеет тонкую структуру (Рис. 15). Эта уникальная структура образуется путем коалесценции в плоскости пленки (001)-ориентированных кристаллитов посредством их соединения по ребрам оснований. Движущей силой процесса является уменьшение поверхностной энергии пленки вследствие снижения площади поверхности межкристаллитных интерфейсов. Рост продольных элементов нанорешетки происходит вдоль направлений [110] и [1̄10] флюорита. Шероховатость поверхности такой упорядоченной наноструктуры составляет, по данным АСМ, порядка 8 нм на скане 1×1 мкм².

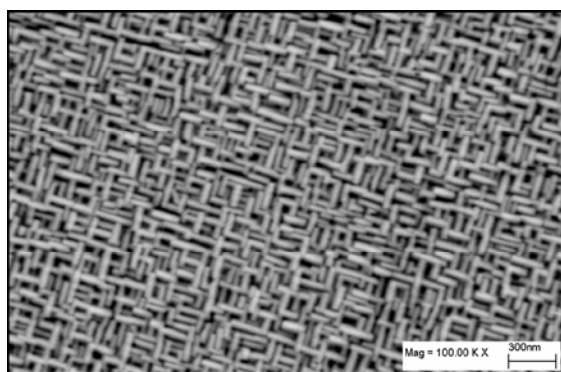


Рис. 14. Микрофотография поверхности полученной при высокой скорости осаждения пленки SrF₂/r-Al₂O₃ с (001) ориентацией.

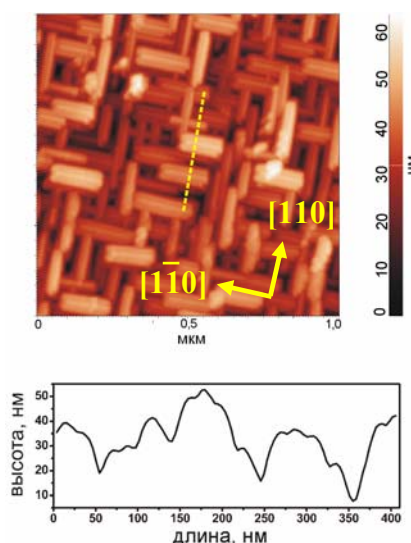


Рис. 15. Изображение АСМ полученной при высокой скорости осаждения пленки SrF₂/r-Al₂O₃ со структурой нанорешетки и его профиль вдоль указанного сечения

В литературе упоминание подобных упорядоченных наноструктур встречается крайне редко, кроме того, пленки со сходной структурой образуются либо веществами с другой кристаллической структурой [4], либо при более высоких температурах [5] (в ряде случаев еще и с использованием катализаторов), либо же в очень тонких слоях [6].

Изучение поперечных сколов пленок, имеющих структуру нанорешетки, показало, что развитую трехмерную структуру имеет преимущественно их поверхность, в то время как слои пленки, расположенные непосредственно около подложки, имеют достаточно плотную структуру (Рис. 16), т.е. пленка «строится», по-видимому, из взаимно-перпендикулярных пластин, плоскость которых перпендикулярна подложке.

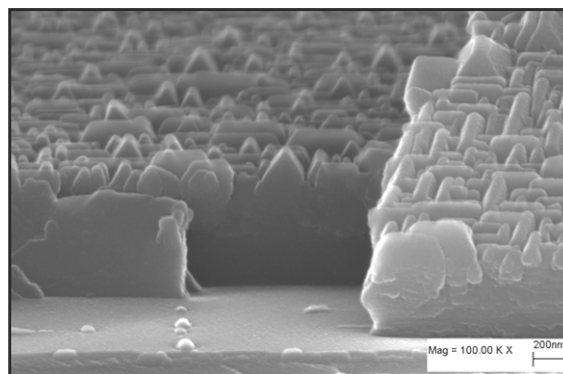


Рис. 16. Фотография поперечного скола пленки $\text{SrF}_2/r\text{-Al}_2\text{O}_3$ с поверхностной структурой нанорешетки

Зависимость наблюдаемых типов морфологии поверхности пленок от скорости их роста и ориентации представлена схематически на Рис. 17.

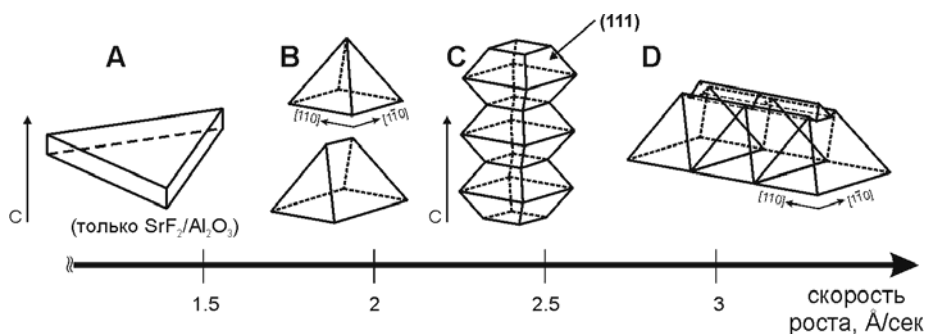


Рис. 17. Схематическое изображение эволюции наблюдаемых форм роста кристаллитов в пленках $\text{MF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от скорости роста.

Текстура поверхности пленок

Особое внимание в работе уделяли изучению степени кристаллического совершенства и ориентации поверхностного слоя пленок, который может выступать в качестве текстурирующего темплата для роста последующих пленочных слоев.

По данным ДОЭ, тонкий поверхностный слой (<10 нм) *c*-ориентированных пленок фторидов ЦЗМ имеет высокое кристаллическое совершенство и острую текстуру в плоскости. Коэффициент индексации составляет 94-100% для пленок на монокристаллических подложках, и несколько меньше (порядка 70%) для пленок на металлических лентах, поскольку поверхность металлической подложки содержит большое число дефектов (например, границ зерен), что затрудняет эпитаксию на этой поверхности и осложняет анализ ориентации методом ДОЭ.

Степень разориентации зерен также в значительной степени определяется природой использованных подложек: она варьируется от 0° для пленок на монокристаллах до $7\text{-}10^\circ$ в случае осаждения пленок на ленты Ni-W. В то же время, степень разориентации зерен пленки в плоскости была, как правило, меньше, чем у поликристаллической текстурированной подложки, вследствие гетероэпитаксии (Рис. 18).

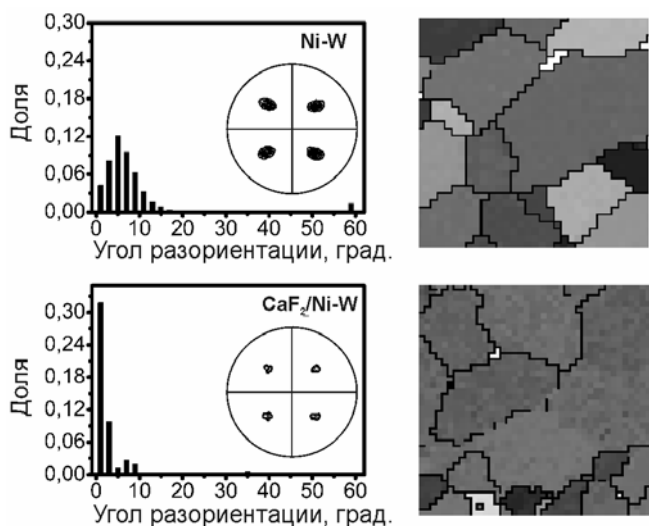
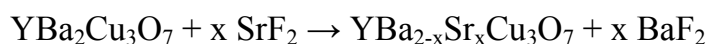


Рис. 18. Данные ДООЭ для пленки CaF₂ на подложке Ni-W: профили разориентации зерен, полюсные фигуры для отражения (111) пленки и подложки и соответствующие карты ориентации зерен. Угол разориентации соответствует цвету пикселей (полная шкала серой палитры соответствует диапазону углов разориентации 60°).

Проверка взаимодействия ВТСП с фторидами ЩЗМ в порошковых смесях проводилась путем отжига смесей MF₂:YBCO в мольном соотношении 2:1 при 1000°C на воздухе в течение 1 часа. Для смеси порошков изучался ее фазовый состав и температурная зависимость магнитной восприимчивости до и после отжига. Оказалось, что фториды Sr и Ca в указанных условиях претерпевают существенное взаимодействие с ВТСП, что отрицательно сказывается на его сверхпроводящих свойствах. Так, в случае SrF₂ происходит частичное замещение атомов бария в структуре ВТСП атомами стронция по реакции



и смесь после отжига проявляет более низкую температуру сверхпроводящего перехода (~60 К).

Сверхпроводимость в смеси YBCO-CaF₂ после отжига полностью исчезает вследствие протекания в смеси порошков реакции



Реакции записаны в соответствии с результатами рентгенофазового анализа, эти схемы подтверждаются также литературными данными. Из полученных результатов, однако, нельзя сделать вывода о взаимодействии тех же фаз в виде пленок, поскольку имеются существенные отличия как в условиях роста и термообработки пленок от условий отжига порошковых смесей, так и отличия, вызванные ориентированным состоянием пленок. Возможность создания соответствующей гетероструктуры требует экспериментальной проверки.

Сверхпроводящие свойства структур YBCO/MF₂/Ni-W

На полученные эпитаксиальные пленки (00*l*) CaF₂ на подложках Ni-W был осажден слой сверхпроводника YBCO с острой *c*-осиальной текстурой. В ходе осаждения происходило взаимодействие CaF₂ с парами H₂O, появляющимися при окислении дипивалоилметанатов Y, Ba и Cu – прекурсоров осаждаемой пленки YBCO, а также диффузия кислорода через слой CaF₂ к поверхности ленты-подложки и ее окисление. Поэтому сверхпроводящий переход в полученной гетероструктуре

наблюдался только при достаточно низкой температуре $T_c \approx 62$ К, а его ширина составила порядка 20 К. Таким образом, осаждение ВТСП непосредственно на слой фторида позволяет получить сверхпроводящий слой, однако его характеристики оказываются неудовлетворительны для практического использования. Улучшения этих характеристик возможно добиться с помощью перехода к более сложным многослойным буферным структурам.

Многослойные пленочные структуры

Реализуемые в настоящей работе многослойные буферные структуры состояли из трех функциональных слоев – MgO, SrF₂ и CeO₂. Пленки MgO были осаждены к.х.н. С.В. Самойленковым и к.х.н. Р.Ю. Муйдиновым методом MOCVD на ленты из никелевых сплавов.

При создании многослойной буферной структуры актуальным оказался вопрос об оптимальной толщине слоя SrF₂ и условиях его термообработки. Для ответа на эти вопросы были исследованы ориентация, качество текстуры и морфология пленок SrF₂/MgO/Ni-W различной толщины и подверженных термообработке в различных режимах.

Пленки SrF₂, осажденные на подложки MgO/Ni-W, имели после осаждения единственную ориентацию с осью (001), перпендикулярной плоскости подложки, и единственный тип ориентации в плоскости, соответствующий эпитаксии с разворотом решетки SrF₂ на 45° относительно слоя MgO (Рис. 19). При анализе пленок методом ДОЭ коэффициент индексации достигал 98%, что говорит о высокой степени кристалличности получаемых покрытий.

С целью дальнейшего улучшения качества текстуры слоя SrF₂ полученные пленки были подвергнуты серии высокотемпературных отжигов. Это позволило существенно уменьшить величину ПШПВ кривой качания рефлекса (002) SrF₂: с 10.8° (после осаждения) до 8.8° (отжиг при 850°C). В то же время, уменьшение толщины слоя SrF₂ до ≤ 50 нм позволило уже после осаждения иметь пленки с ПШПВ кривой качания 9.4°. При этом поверхность подвергшихся термообработке пленок демонстрировала оптимальную для нанесения ВТСП слоя морфологию при промежуточной температуре отжига – между 700°C и 800°C, поскольку при высоких температурах происходит вторичная рекристаллизация материала, сопровождающаяся образованием пор и увеличением шероховатости поверхности пленки (Рис. 20).

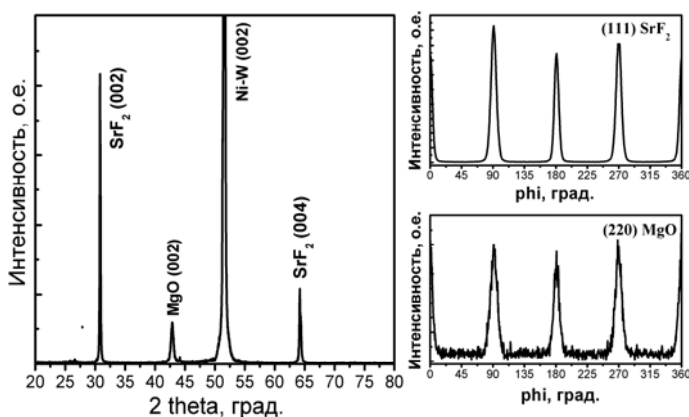


Рис. 19. Данные рентгеновской дифракции пленки SrF₂/MgO/Ni-W: θ - 2θ сканирование (слева), ϕ -сканирование (справа)

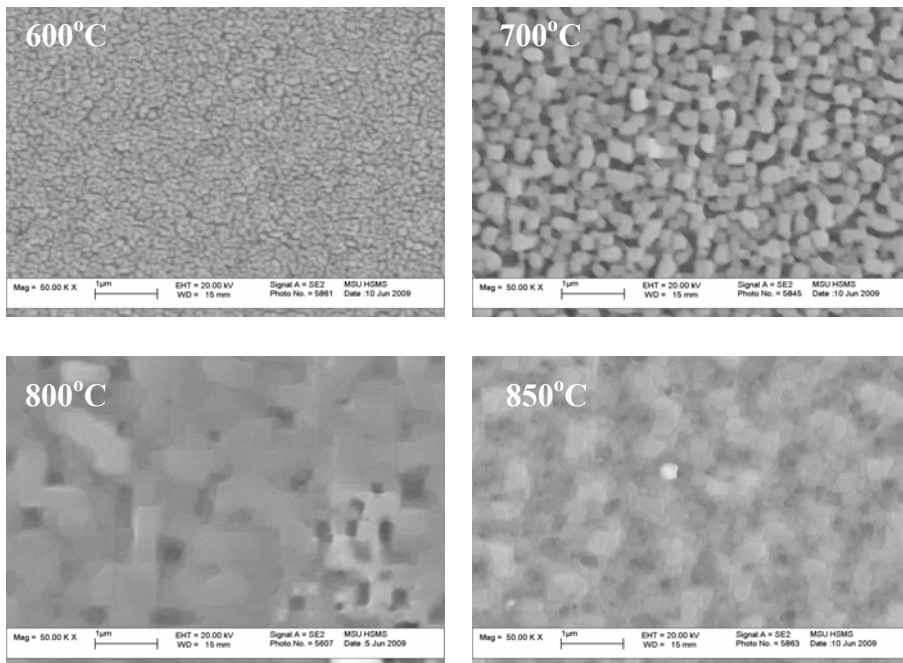


Рис. 20. Морфология поверхности пленки SrF₂/MgO/Ni-W после отжига при 600, 700, 800 и 850°C

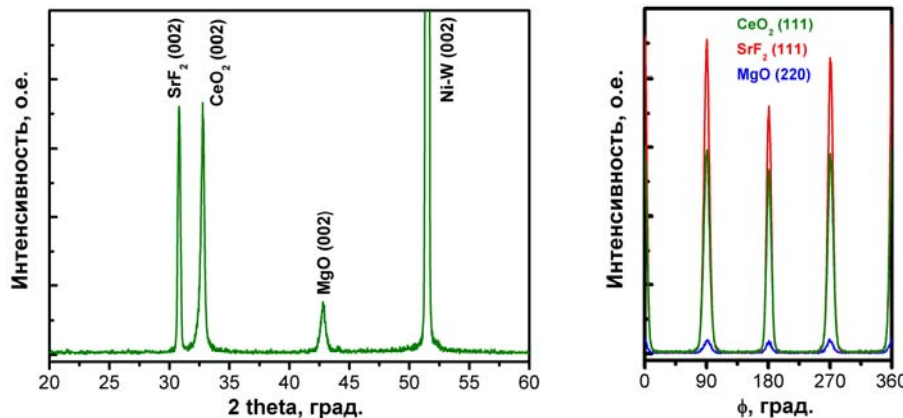


Рис. 21. Данные рентгеновской дифракции пленки CeO₂/SrF₂/MgO/Ni-W: θ -2 θ сканирование (слева), ϕ -сканирование (справа)

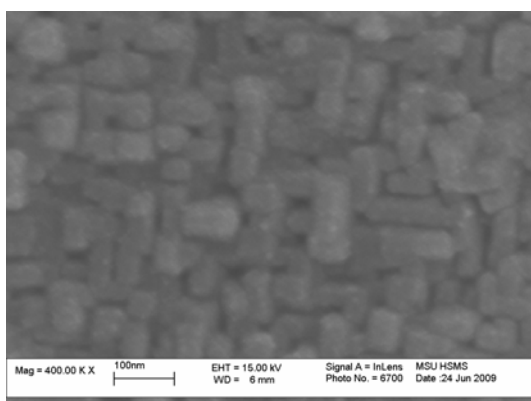


Рис. 22. Морфология поверхности пленки CeO₂, осажденной на подслое SrF₂/MgO/Ni-W со структурой нанорешетки

Пленки CeO₂, осажденные на слой SrF₂, имели уже после осаждения чистую (001) ориентацию, рост в плоскости при этом осуществлялся в ориентации «куб-на-куб», что вполне ожидаемо с учетом близости параметров решетки этих материалов ($a = 5.41 \text{ \AA}$ и 5.80 \AA для CeO₂ и

SrF₂, соответственно) (Рис. 21). Исследование слоя CeO₂ методом ДОО подтвердило наличие острой текстуры также и в поверхностном слое пленки, коэффициент индексации при измерениях достигал 99%.

Морфология поверхности пленки CeO₂ в полной мере повторяла морфологию предыдущего слоя SrF₂. Так, при осаждении CeO₂ на поверхность SrF₂, имеющего структуру нанорешетки, структура слоя CeO₂ также представляла собой нанорешетку (Рис. 22).

Поскольку для создания многослойных структур YBCO/CeO₂/MF₂/MgO/Ni-W

необходимы хорошая адгезия компонентов буферного слоя друг к другу и стабильность всей буферной архитектуры при температуре осаждения ВТСП-слоя, была изучена их зависимость от толщины слоя SrF_2 и условий термообработки CeO_2 .

Анализ методом ДОЭ отожженных образцов показал, что толщина слоя SrF_2 около 50 нм является оптимальной не только в контексте достижения наиболее острой текстуры самого этого слоя, но и для получения хорошей ориентации последующего слоя CeO_2 (Рис. 23).

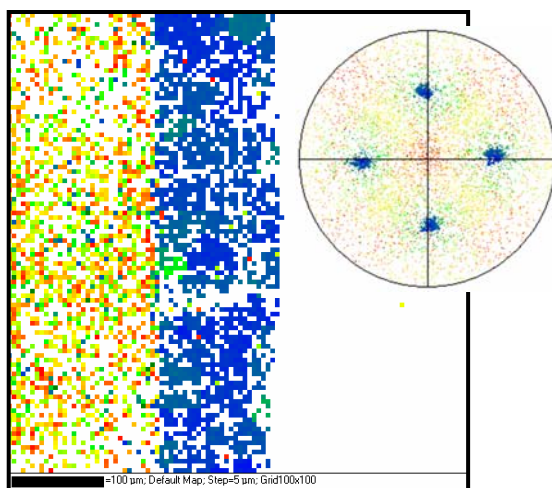


Рис. 23. Данные ДОЭ (карта распределения ориентаций и соответствующая полюсная фигура) для пленки, подвергнутой отжигу при 1000°C . Толщина слоя SrF_2 в средней части образца порядка 50 нм, рост CeO_2 на ней реализуется в правильной ориентации с высокой степенью кристалличности. Правая часть образца соответствует пленке CeO_2 , выращенной непосредственно на подслое MgO без промежуточного слоя SrF_2 . На этом участке ориентированный рост CeO_2 затруднен, дифракция отраженных электронов отсутствует. Левый участок образца представляет собой пленку CeO_2 , осажденную на толстый ($\gg 50$ нм) подслое SrF_2 . Рост CeO_2 происходит в виде поликристаллической пленки.

Отжиг пленок $\text{CeO}_2/\text{SrF}_2/\text{MgO}/\text{Ni-W}$ в течение 20 минут при 830°C в атмосфере $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ приводил к частичному отслаиванию либо нарушению целостности слоя CeO_2 вследствие его растрескивания (Рис. 24). Такое поведение пленок связано с разницей КТР двух материалов: при отжиге CeO_2 в водородсодержащей атмосфере его КТР скачкообразно возрастает при температуре порядка 670°C вследствие частичного восстановления Ce^{4+} и соответствующего увеличения параметра решетки образующейся фазы [7]. Для устранения нежелательного эффекта растрескивания и отслаивания пленок дальнейшие отжики проводили в атмосфере с меньшим восстановительным потенциалом.

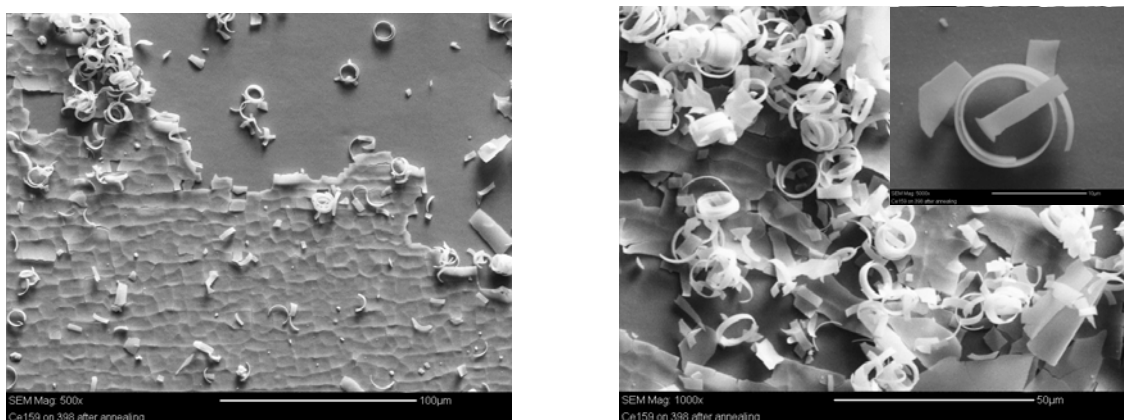


Рис. 24. Поверхность пленки $\text{CeO}_2/\text{SrF}_2/\text{MgO}/\text{Ni-W}$ после отжига при 830°C в водородсодержащей атмосфере

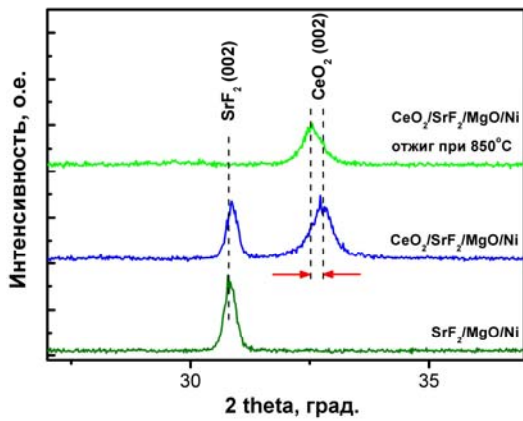


Рис. 25. Рентгенограммы пленок SrF₂/MgO/Ni-W и CeO₂/SrF₂/MgO/Ni-W после осаждения и после отжига

Рентгенограммы отожженных пленок CeO₂/SrF₂/MgO/Ni-W (Рис. 25) не содержали отражений SrF₂, т.е. в ходе отжига происходило его растворение в слое CeO₂ с образованием оксифторидного твердого раствора. Этот процесс легко осуществлялся ввиду малой толщины слоя фторида стронция и близости параметров решетки SrF₂ и CeO₂, имеющих одинаковый тип структуры. Заметное изменение при отжиге параметра решетки CeO₂ в большую сторону происходило только в случае осаждения на относительно толстые (≥ 100 нм) подслои SrF₂.

Сверхпроводящие свойства структур YBCO/CeO₂/MF₂/MgO/Ni-W

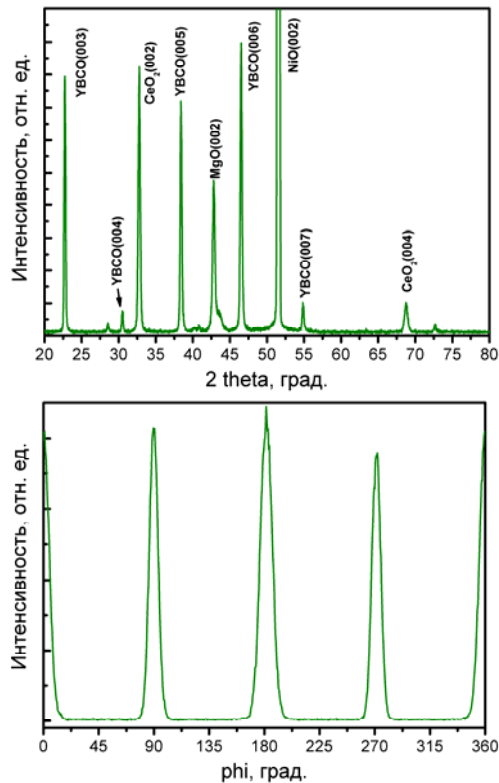


Рис. 26. Данные рентгеновской дифракции пленки YBCO/CeO₂/MF₂/MgO/Ni-W: θ -2 θ сканирование (слева), ϕ -сканирование (справа)

Полученные пленочные структуры CeO₂/SrF₂/MgO на никелевых лентах были использованы в качестве буферного слоя для осаждения ВТСП-слоя методом МОСVD. Рентгенограммы полученных пленок ВТСП (Рис. 26) содержали, помимо рефлексов подложки и буферов, отражения семейства (00 l) YBCO, т.е. его рост осуществлялся, как и предполагалось, в c -ориентации, а рефлекс примесных ориентаций YBCO на рентгенограмме отсутствовали. Ориентация в плоскости полученных пленок, определенная методом ϕ -сканирования, соответствовала росту на CeO₂ с разворотом решетки на 45 градусов, примесные ориентации в плоскости отсутствовали.

Температура перехода полученных пленок в сверхпроводящее состояние составляла в разных случаях от 79 до 82 К (Рис. 27). Наблюдаемый переход достаточно резкий, его ширина не превышает 2 К.

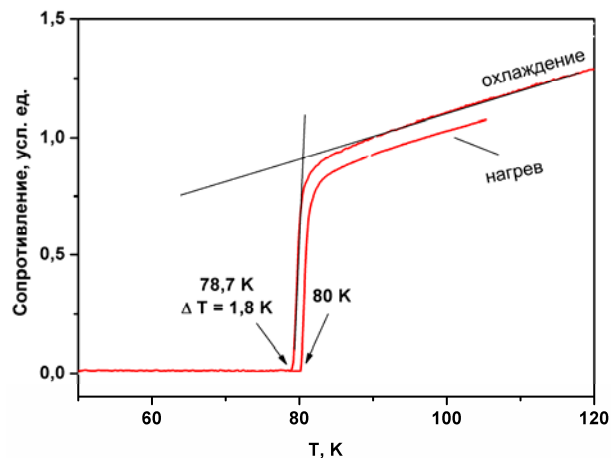


Рис. 27. Температурная зависимость электрического сопротивления пленки YBCO/CeO₂/MF₂/MgO/Ni-W

Плотность критического тока для полученных пленок составила порядка 0.4 МА/см² (при 77 К) для образца с толщиной слоя YBCO около 400 нм и $T_c = 79$ К. Учитывая относительно невысокое значение T_c , такая величина J_c является очень хорошим результатом для этого образца и позволяет говорить о практической применимости предложенного в работе подхода к созданию ВТСП-лент 2-го поколения.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ получения эпитаксиальных пленок фторидов ЩЗМ из газовой фазы (MOCVD) с использованием эффективной комбинации источников ЩЗМ и фтора, позволяющий получать фторидные пленки на подложках различной химической природы, в том числе чувствительных к окислению. Впервые газофазным методом получены эпитаксиальные пленки CaF_2 и SrF_2 на различных подложках, в том числе на текстурированных металлических лентах Ni-W. Определены оптимальные условия термообработки пленок для получения в них чистой текстуры типа (00 l)

2. Определены эпитаксиальные соотношения пленок CaF_2 и SrF_2 , полученных в различных ориентациях на монокристаллических подложках $r\text{-Al}_2\text{O}_3$, (001) MgO и поликристаллических подложках из ГЦК-сплавов никеля с кубической текстурой. Показано, что кристаллизация (111)-ориентированных пленок фторидов на подложках Ni-W, а также пленок SrF_2 на $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит с образованием 4 энергетически и топологически эквивалентных вариантов.

3. Установлено влияние типа подложки, скорости осаждения и толщины пленок CaF_2 и SrF_2 на их ориентацию. Показано, что медленное осаждение SrF_2 (<1.5 Å/сек) на r -сапфир приводит к росту пленок в ориентации (111), в то время как увеличение скорости роста (до 2 Å/сек) и/или уменьшение рассогласования параметров решетки пленки с подложкой, в частности, при замене подложки на MgO или Ni-W, а также при замене материала пленки на CaF_2 с меньшим параметром решетки, вызывает формирование в пленках c -аксиальной текстуры.

4. Показано, что морфология поверхности пленок определяется их ориентацией и скоростью роста. Наблюдаемые типы морфологии поверхности, а также их закономерная смена при изменении скорости осаждения пленок объяснены на основе представлений об уменьшении энергии граней флюорита в ряду <001>—<110>—<111>.

5. Полученные пленки имеют совершенную текстуру в плоскости подложки и вне ее как в толще пленки, так и в тонком поверхностном слое. Впервые показано, что в определенных условиях осаждения растут пленки с уникальной упорядоченной трехмерной структурой типа «нанорешетки», образованной взаимным пересечением <001> ориентированных нанопластин. Сочетание этой необычной наноструктуры и совершенной текстуры делает такие пленки перспективными темплатами для изготовления различных наноустройств и эпитаксии пленок различного состава.

6. С использованием пленок SrF_2 в качестве одной из компонент буферного слоя, передающего текстуру от эпитаксиального слоя MgO на подложке Ni-W слою CeO_2 , и далее слою ВТСП получены образцы сверхпроводящих гетероструктур 2-го поколения с максимально простой структурой буферного слоя, температурой СП-перехода до 82 К и величиной плотности критического тока до 0.4 МА/см², что

позволяет говорить о перспективности такого подхода при разработке технологии сверхпроводящих лент.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Purdy, A. P.; Berry, A. D.; Holm, R. T.; Fatemi, M.; Gaskill, D. K. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2799
2. Gilman, J. J. *J. Appl. Phys.* **1960**, 31, 2208
3. Tasker, P. W. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, 12, 4977
4. Wee, S. H.; Goyal, A.; More, K. L.; Specht, E. *Nanotechnology* **2009**, 20, 215608
5. Costa-Nunes, O.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1520
6. Pasquali, L.; Suturin, S. M.; Kaveev, A. K.; Ulin, V. P.; Sokolov, N. S.; Doyle, B. P.; Nannarone, S. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 075403
7. Rossignol, S.; Gerard, F.; Mesnard, D.; Kappenstein, C.; Duprez, D. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 3017

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А.В. Бледнов, О.Ю. Горбенко, С.В. Самойленков, Р.Ю. Муйдинов, А.Р. Кауль, Фториды щелочноземельных металлов как материалы буферных слоев для ВТСП лент второго поколения, *Перспективные Материалы* **2008**, Спец. выпуск 6 (1), 126-130.
2. А.В. Бледнов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, С.В. Самойленков, Р.Ю. Муйдинов, А.В. Гаршев, Твердофазная эпитаксия фторидов щелочноземельных металлов со структурой флюорита, *ДАН* **2009**, 428, № 2, 194-198.
3. A.V. Blednov, O.Yu. Gorbenko, S.V. Samoilenkov, R.Yu. Muydinov, A.R. Kaul, MOCVD of epitaxial alkali-earth fluorides thin films, *ECS Trans.* **2009**, 25 (8), 453-458.
4. A.V. Blednov, O.Yu. Gorbenko, S.V. Samoilenkov, V.A. Amelichev, V.A. Lebedev, K.S. Napolskii, A.R. Kaul, Epitaxial calcium and strontium fluoride films on highly mismatched oxide and metal substrates by MOCVD: texture and morphology, *Chem. Mater.* **2010**, 22 (1), 175-185
5. А.В. Бледнов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, С.В. Самойленков, Новые материалы буферных слоев для ВТСП лент второго поколения, *VII Конференция «Актуальные проблемы современного неорганического материаловедения»*, Звенигород (**2007**)
6. А.В. Бледнов, О.Ю. Горбенко, С.В. Самойленков, Р.Ю. Муйдинов, А.Р. Кауль, «Фториды щелочноземельных металлов как материалы буферных слоев для ВТСП лент второго поколения», *Конференция «Функциональные наноматериалы и высококислотные вещества»*, Суздаль (**2008**)
7. A.V. Blednov, O.V. Boytsova, G.A. Dosovitskiy, A.V. Markelov, A.R. Kaul, «Nanotechnological approaches in the manufacturing of second generation HTSC materials», *First international forum on nanotechnologies*, Moscow (**2008**)
8. Л.И. Бурова, А.М. Макаревич, А.В. Бледнов, А.Р. Кауль, В.С. Куликаускас, В.В. Затекин, «Исследование тонких пленок CaF₂ и ZnO методами резерфордовского обратного рассеяния и ядер отдачи», *39-ая Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами*, Москва (**2009**)
9. A.V. Blednov, O.Yu. Gorbenko, S.V. Samoilenkov, R.Yu. Muydinov, A.R. Kaul, «MOCVD of epitaxial alkali-earth fluorides thin films», *Euro-CVD 17*, Vienna (**2009**)

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям: безвременно ушедшему из жизни д.х.н. **О.Ю. Горбенко** и д.х.н., проф. **А.Р. Каулю**. Автор благодарит за проявленное к работе внимание и ценные советы большой коллектив Лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ – сотрудников, аспирантов и студентов. Автор считает своим приятным долгом выразить отдельную благодарность к.х.н. **С.В. Самойленкову**, к.х.н. **В.А. Амеличеву**, к.х.н. **А.А. Каменеву**, к.х.н. **К.С. Напольскому**, **В.А. Лебеву** за оказанную на различных этапах работы помощь в синтезе и исследовании образцов.

Автор признателен коллективу сотрудников Института технологии поверхности Технического университета г. Брауншвейга (Германия) – **О. Штаделю**, **Р.Ю. Муйдинову**, **Х. Койне**, **Ю. Шмидту** – за плодотворное сотрудничество и полезные советы.

За помощь в экспериментальной работе автор также благодарит к.х.н. **А.В. Гаршева**, к.ф.-м.н. **В.С. Куликаускаса**, к.х.н. **Г.А. Досовицкого** и аспирантов ФНМ МГУ **О.В. Бойцову**, **А.В. Маркелова**, **А.В. Васильева**.

Самую искреннюю благодарность за поддержку и понимание автор выражает своей жене – Инне Бледновой.

