

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada 10.2011-12.2013

Etapa Unica 2013

CONTRACTOR	UNITATEA CONTRACTANTA
Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie IMT-Bucuresti	Unitatea Executiva pentru Finantarea Invatamantului Superior, a Cercetarii, Dezvoltarii si Inovarii UEFISCDI

Cod proiect: PN-II-ID-PCE-2011-3-1065

Contract de finantare nr. 179/07.10.2011

Titlul proiectului: Experimental investigation on the order parameter symmetry of the superconducting $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ thin films using SQUIDS

Director proiect

04.12.2013

Dr. Victor Leca

Bucuresti

1. Introducere

Pana in aceasta etapa a proiectului (perioada 10.2011-12.2013) au fost realizate urmatoarele studii/obiective: sinteza compusilor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$ si 0.15) sub forma de filme subtiri si studii asupra interdependentei dintre parametrii de depunere si proprietatile structurale si electrice; dezvoltare de tehnologii pentru modificarea suprafetei substraturilor de KTaO_3 (001); studii asupra jonctiunilor Josephson tip bicristal pe baza de $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ – studii de microstructura (XRD, HRTEM), masuratori electrice in scopul determinarii simetriei parametrului de ordine a materialului supraconductor; studii asupra rolului BaTiO_3 , ca strat tampon, asupra microstructurii si proprietatilor electrice a filmelor de $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ crescute pe suport de SrTiO_3 (001); studii preliminare asupra SQUID-urilor pe baza de jonctiuni Josephson tip bicristal din $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ – fabricare, caracterizare electrica; instalare echipament pentru corodare fizica cu ioni de Ar.

Pentru realizarea activitatilor experimentale prevazute in cadrul proiectului in primii doi ani, filmele subtiri de $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ au fost crescute prin metoda ablatiei laser, folosindu-se un laser cu excimeri pe baza de KrF ($\lambda=248$ nm, $\tau=10$ ns), pe suport de SrTiO_3 (001), DyScO_3 (110) sau KTaO_3 (001), toate monocristale; pentru fabricarea jonctiunilor s-au utilizat bicristale simetrice de SrTiO_3 (001), cu unghiul α (unghiul facut de monocristalele constituate ale bicristalului) de 24° ($12^\circ/12^\circ$) si 30° ($15^\circ/15^\circ$), precum si pe bicristale asimetrice de SrTiO_3 (001) cu unghiul de 45° ($0/45^\circ$). Compozitia filmelor a fost determinata prin difractie de raze X (XRD), cu un difractometru Rigaku, iar microstructura prin intermediul microscopiei de transmisie de electroni de inalta rezolutie (HRTEM), cu un microscop Titan (la Institutul de Tehnologie din Karlsruhe, Germania). Masuratorile electrice au fost realizate intr-un criostat cu He lichid, in domeniul de temperaturi 4.2-300 K, in conditii de ecranare electrica si magnetica (pentru jonctiuni), in cadrul Universitatii din Tübingen, Institutul de Fizica, Departamentul de Fizica Experimentală II, Tübingen (Germania).

2. Rezultate experimentale

2.1. KTaO_3 - Tratamente de suprafata

Substraturile de KTaO_3 (KTO) sunt dintre cele mai utilizate in prezent pentru cresterea epitaxiala de filme subtiri de $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ (SLCO); datorita diferentei dintre parametrii de retea ai filmului si substratului, filmele de SLCO sunt supuse stresului de tip “tensile” in timpul cresterii, care favorizeaza aparitia supraconductibilitatii in aceste filme prin transferul de electroni din planele Sr/La, in planele de CuO_{2-x} . Dar, datorita morfologiei suprafetei acestor substraturi, cu imperfectiuni rezultate in urma procesului de polizare mecanica, filmele de SLCO contin defecte de structura, cu impact negativ asupra microstructurii. In scopul imbunatatirii morfologiei acestor substraturi s-au realizat studii preliminare de dezvoltare tehnologii de corodare chimica si fizica a suprafetei. Corodarea chimica consta in atacul chimic al suprafetei cu solutii pe baza de acizi anorganici (HCl sau $\text{HCl}+\text{HNO}_3$), urmat de un tratament termic (la 900°C , in oxigen) pentru recrystalizarea suprafetei. Metoda fizica a constat din corodarea suprafetei in plasma, suprafata rezultata fiind apoi tratata termic pentru recrystalizare. Ambele metode au rezultat in imbunatatirea morfologiei suprafetei, dar insuficient

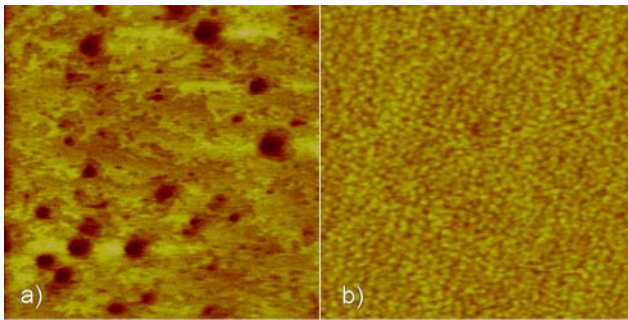


Fig 1. Imagini topografice AFM: a) substrat de KTaO_3 (001) tratat termic la 700°C , in O_2 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$); $\text{rms}=0,50 \text{ nm}$; b) film de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$ cu grosimea de 45 nm crescut pe acesta; $\text{rms}=0,350 \text{ nm}$.

Dimensiunea imaginilor este de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

pentru eliminarea completa a defectelor suprafetei. Studii asupra acestor metode se vor realiza in continuare, ca parte a studiilor pe anul 2014, si se va extinde la dezvoltare de metode de corodare fizica pe baza de ioni de Ar pentru acest tip de substrat. In prezent metoda care se poate utiliza cu succes pentru imbunatarirea morfologiei acestor substraturi este depunerea unui strat subtire, de cativa nm, de KTO, rugozitatea suprafetei reducandu-se la valori mai mici de 1 nm , sau prin tratament termic in oxigen, la temperatura moderata (Fig. 1a).

2.1. Jonctiuni tip bicristal pe baza de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$: fabricare si caracterizare microstructurala

O alta activitate desfasurata in cadrul proiectului pana acum a constat din studii asupra jonctiunilor Josephson tip bicristal (dezvoltare tehnologie, studii structurale si electrice). Conform imaginii prezentate in Fig 2., jonctiunile Josephson tip bicristal sunt constituite din doi electrozi dintr-un material supraconductor, separati de o bariera nesupraconductoare (lipitura dintre cele doua monocristale componente ale bicristalului), cu grosime de cativa nm. In acest tip de jonctiune

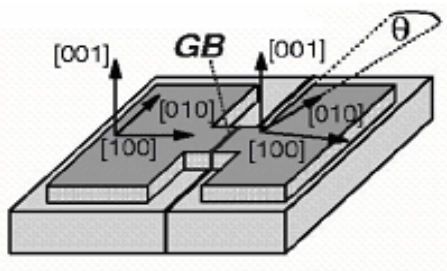


Fig. 2. Reprezentare schematica a jonctiunilor Josephson tip bicristal [3].

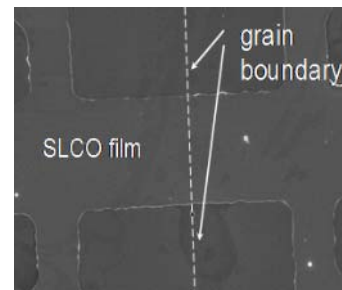


Fig. 3. Imagine SEM a unei jonctiuni Josephson tip bicristal pe baza de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$, crescut pe bicristal simetric ($\alpha=24^\circ$) de SrTiO_3 (001).

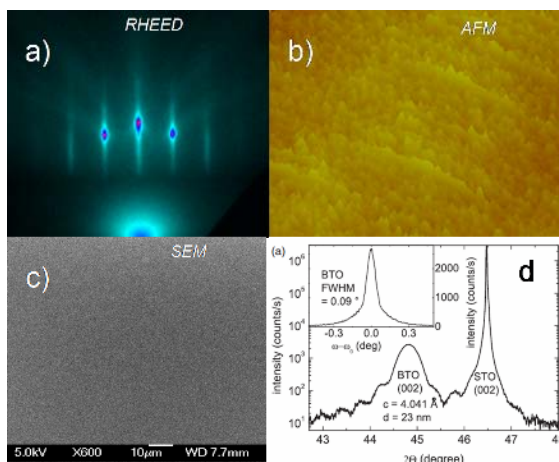


Fig 4. Rezultate experimentale obtinute pe un film de BaTiO_3 crescut pe monocristal de SrTiO_3 (001): a) imagine RHEED, b) imagine AFM, c) imagine SEM, d) spectru de difractie (scan $2\theta/\omega$).

transportul curentului electric între electrozi se face prin tunelare, în planul *ab*, prin bariera, filmele fiind crescute epitaxial, cu axa *c* perpendicular pe suprafața substratului. De aceea, caracteristicile electrice ale jonctiunii vor fi determinate nu numai de proprietățile materialului supraconductor, dar și de calitatea barierei (în special grosimea și distribuția grosimii barierei de-a lungul “grain boundary”). Pentru fabricarea jonctiunilor de tip bicristal pe baza de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ (SLCO), filmele au fost crescute pe substraturi tip bicristal simetric din SrTiO_3 (001) (cu unghiul de 24° sau 30°) și ulterior structurate, prin fotolitografie, prin intermediul unei masti metalice și corodare cu ioni de Ar, în jonctiunile cu dimensiunea dorită. În Fig 3 este prezentată o astfel de jonctiune, cu lățimea de $20\ \mu\text{m}$. Creșterea filmelor SLCO s-a realizat la temperaturi de 600°C , o presiune de lucru de $0,25\ \text{mbar O}_2$ și la o frecvență a laserului de $2\ \text{Hz}$. Tinta a fost poziționată la o distanță tinta-substrat $d_{ts}=60\ \text{mm}$, iar densitatea de energie a laserului pe tinta a fost $f=1.75\text{--}2\ \text{J/cm}^2$. Pentru obținerea supraconductibilității în aceste filme [1, 2] a fost necesară utilizarea unui strat tampon de BaTiO_3 (BTO). Acesta a fost crescut la temperaturi de 750°C și la o presiune a gazului de $0,10\ \text{mbar O}_2$; pentru distanță tinta-substrat s-a folosit o valoare d_{ts} de $65\ \text{mm}$, iar densitatea de energiei a laserului pe tinta a fost de $1.75\ \text{J/cm}^2$. În scopul relaxării și reducerii/poziționării defectelor de structură la interfața cu substratul [4], filmele de BTO au fost supuse unui tratament termic post-depozitie la 975°C pentru 15 minute la o presiune de $0,10\ \text{mbar O}_2$, urmat de un al doilea tratament termic, în vid - la $10^{-7}\ \text{mbar}$, timp de 30 minute. În urma tratamentelor termice suprafața filmului s-a îmbunătățit, evidențiat din evoluția spectrelor RHEED (Fig 4a) și, de asemenea, în relaxarea filmului prin eliminarea parțială a stresului epitaxial, așa cum a rezultat din datele XRD (Fig 4d). Conform datelor XRD, filmele de BTO au avut parametrii de rețea cu valori de $a \sim 3.990\ \text{\AA}$, $c \sim 4.030\ \text{\AA}$, în timp ce filmele de SLCO crescute pe aceste straturi tampon au avut parametrii de rețea cu valori $a \sim 3,967\ \text{\AA}$ și $c \sim 3,407\ \text{\AA}$, respectiv. Caracterizarea filmelor s-a

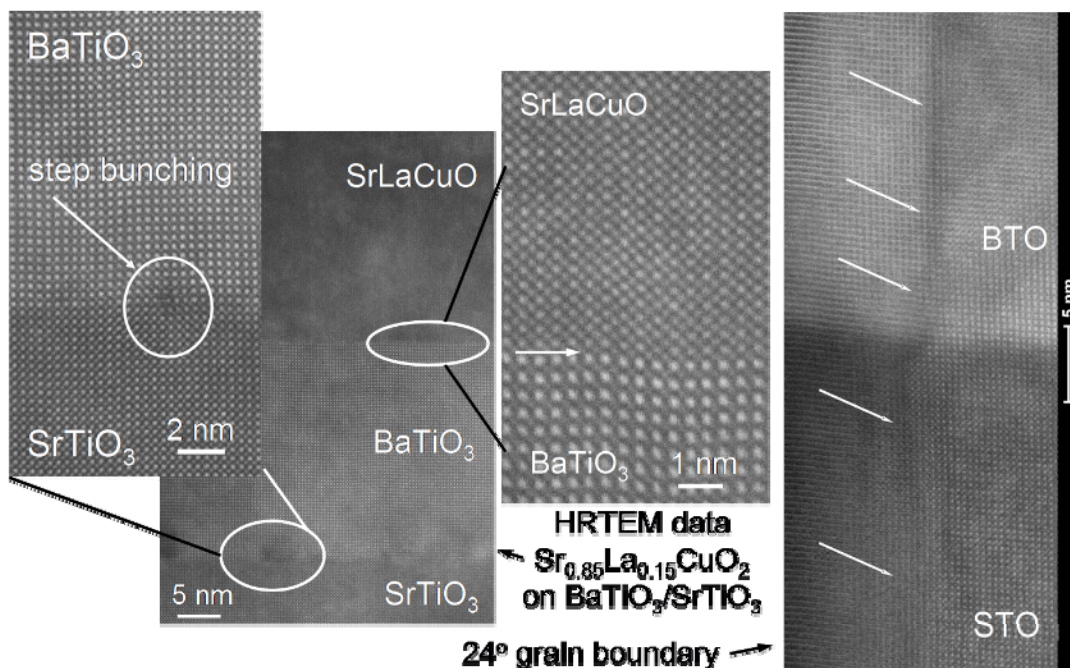


Fig 5. Imagini HRTEM obținute pe un film de $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ crescut pe un bicristal simetric de 24° de SrTiO_3 , cu strat tampon de BaTiO_3 .

facut prin RHEED (in-situ), XRD, AFM si SEM in scopul determinarii compozitiei si morfologiei, in timp ce proprietatile electrice ale filmelor de SLCO au fost masurate intr-un criostat cu He lichid in domeniul de temperaturi 4.2-300 K. Parte din filme au fost analizate prin intermediul HRTEM pentru determinarea caracteristicilor microstructurale si a proprietatilor interfetelor. In Fig 4 sunt prezentate date experimentale (RHEED, AFM, SEM si XRD) obtinute pe un film de BaTiO₃.

Pentru o mai buna intelegere a rolului stratului tampon si a microstructurii filmelor asupra caracteristicilor electrice ale jonctiunilor au fost realizate studii prin intermediul microscopului electronic prin transmisie de electroni (HRTEM) la Institutul de Tehnologie din Karlsruhe (Germania). In Fig. 5 sunt prezentate o serie de imagini HRTEM obtinute pe un film de Sr_{0.85}La_{0.15}CuO₂ crescut pe bicristal simetric de SrTiO₃ (001), cu unghiul de 24°, cu strat tampon de BaTiO₃. Imaginile confirma caracterul monocristalin si epitaxia filmelor; datorita tratamentului termic la temperaturi mari defectele structurale in filmul de BaTiO₃ (rezultate in urma diferentelor intre parametrii de retea ai filmului si substratului, reprezentand un mecanism de relaxare) sunt pozitionate la interfata cu substratul, asa cum a fost observat si de alte grupuri [4].

2.2. Caracterizarea electrica a jonctiunilor.

Jonctiunile studiate pana acum au avut dimensiunile laterale de 10, 20, 50, 100, si 200 μm . In Fig 6 sunt prezentate rezultatele masuratorilor electrice obtinute pentru o jonctiune Josephson tip bicristal (dimensiunea de 100 μm) din Sr_{0.85}La_{0.15}CuO₂ crescut pe bicristal simetric din SrTiO₃ (001), cu $\alpha=30^\circ$. Valoarea curentului critic este de $I_c \sim 17.5 \mu\text{A}$, rezultand o densitate de curent critic J_c de $\sim 625 \text{ A/cm}^2$, similar cu valorile obtinute pe jonctiunea de 50 μm latime. Evolutia curentului critic in functie de campul magnetic aplicat indica o structura Fraunhofer simetrica (deci o distributie uniforma a curentului critic de-a lungul jonctiunii), chiar si pentru aceste valori mari ale latimii jonctiunii.

Caracteristica curent-tensiune din Fig 6 confirma tunelarea perechilor Cooper prin jonctiune. Lipsa caracteristicii numite “zero bias conductance peak” (ZBCP) in reprezentarea dI/dV ar sugera un parametru de ordine fara noduri, dar forma in V indica, indirect, un parametru de ordine cu noduri,

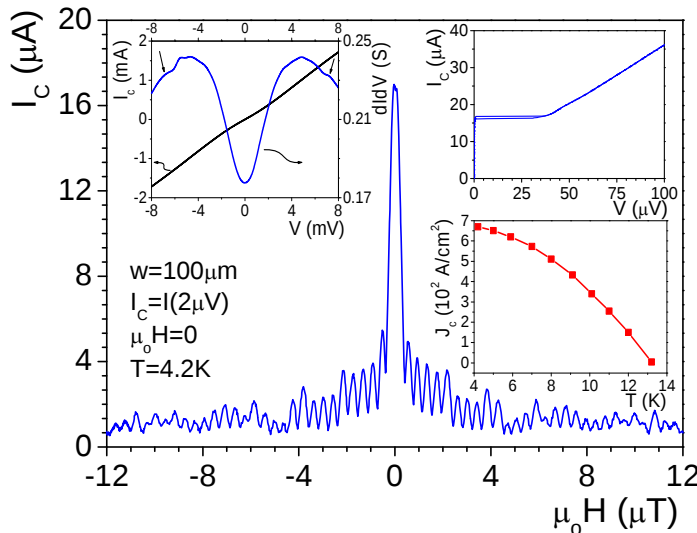
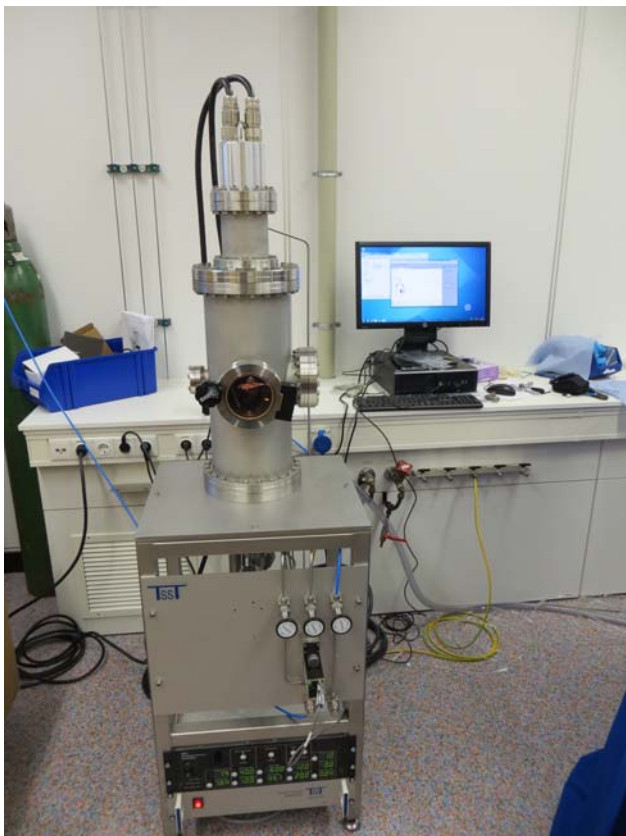


Fig. 6. Caracteristici electrice pentru o jonctiune Josephson pe baza de Sr_{0.85}La_{0.15}CuO₂ (latimea de 100 μm) obtinuta pe un bicristal simetric din SrTiO₃ (001), cu $\alpha=30^\circ$: a) caracteristica I_c vs B , unde I_c -curentul critic, B -valoarea campului magnetic aplicat jonctiunii (paralel cu axa c a filmului); b) caracteristica I_c vs T ; c) caracteristica curent-tensiune (I - V). Toate datele sunt obtinute la 4.2 K

confirmand rezultatele publicate recent [5]; absenta ZBCP indica o bariera cu (posibila) distributie neregulata a grosimii.

3. Echipamente instalate

Pentru fabricarea jonctiunilor, in etapele de pregatire a structurilor prin fotografie, se realizeaza corodarea fizica cu ioni de Ar. In acest scop a fost achizitionat un echipament de corodare fizica cu ioni de Ar (Fig. 7) care permite corodare fizica prin ioni de Ar de structuri (filme subtiri) metalice, oxidice sau pe baza de polimeri, prin intermediul unei masti (fotoresist sau metalice), la unghiuri variabile intre 0 si 90° (unghiul facut de normala la suprafata probei cu directia fascicului de ioni).



Avantajele sistemului fata de sistemele similare existente in IMT (RIE si DRIE):

- in timpul corodarii proba se roteste continuu, eliminand efectul redeputerilor de material;
- corodarea se poate face la unghiuri variabile (0-90°) fata de normala probei;
- viteza de corodare variabila, prin modificarea puterii aplicate sursei de ioni si a distantei proba - sursa ioni; astfel, se pot atinge (si) viteze de corodare foarte mici ($\sim 0.1 \text{ nm/s}$), in functie de materialul corodat;
- sistemul permite corodari fizice pentru o gama variata de materiale (metale, oxizi, polimeri), fara a exista problema impurificarii, comparativ cu sistemele RIE/DRIE utilizate preferential pentru compusi pe baza de Si;
- sistem compact ($L \times l \times h = 50 \times 60 \times 200 \text{ cm}^3$), unic in tara.

4. Concluzii

Filme subtiri si jonctiuni Josephson tip bicristal pe baza de $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ au fost fabricate prin ablatie laser, folosind drept suport monocristale [de SrTiO_3 , (001), KTaO_3 (001) sau DyScO_3 (110)] sau bicristale simetrice sau asimetrice de SrTiO_3 (001). Datele experimentale (RHEED, XRD, AFM, SEM, TEM) obtinute pe filme subtiri si jonctiuni Josephson tip bicristal pe baza de $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{CuO}_2$ au confirmat calitatea acestora, in timp ce masuratorile electrice efectuate pe jonctiunile studiate indica existenta fenomenului de tunelare a perechilor Cooper, valorile densitatii de curent critic obtinute fiind superioare materialelor supraconductoare similare (anume, supraconductorii cu temperatura critica ridicata cu conductie de tip n si structura T' din clasa $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$). Spectrele

de conductanta, dIdV, sugereaza, indirect, o simetrie a parametrului de ordine cu noduri (d-wave). Totusi, ZBCP nu a fost observat, posibil datorita rugozitatii la nivelul barierei.

Bibliografie

1. V. Leca, S. Bals, G. Van Tendeloo, D. H. A. Blank, and G. Rijnders, Superconducting $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10-0.20$) thin films with improved crystallinity grown by pulsed laser ablation, *Applied Physics Letters* **89**, 92504 (2006)
2. J. Tomaschko, V. Leca, T. Selistrovski, S. Diebold, J. Jochum, R. Kleiner, and D. Koelle, Properties of the electron-doped infinite-layer superconductor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ epitaxially grown by pulsed laser deposition, *Physical Review B* **85**, 024519 (2012)
3. D. Koelle, R. Kleiner, F. Ludwig, E. Dantsker, and John Clarke, High-transition-temperature superconducting quantum interference devices, *Reviews in Modern Physics* **71**, 631 (1999)
4. K. Terai, M. Lippmaa, P. Ahmet, T. Chikyow, T. Fujii, H. Koinuma, and M. Kawasaki, In-plane lattice constant tuning of an oxide substrate with $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and BaTiO_3 buffer layers, *Applied Physics Letters* **80**, 4437 (2002)
5. J. Tomaschko, S. Scharinger, V. Leca, J. Nagel, M. Kemmler, T. Selistrovski, S. Diebold, J. Jochum, R. Kleiner, and D. Koelle, Phase-sensitive evidence for $d_{x^2-y^2}$ -pairing symmetry in the parent-structure high- T_c cuprate superconductor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$, *Physical Review B* **86**, 094509 (2012)

Director proiect,



Victor Leca