

CONTRACTOR
Institutul National de Cercetare-Dezvoltare
pentru Microtehnologie
IMT-Bucuresti

UNITATEA CONTRACTANTA
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

Raport stiintific

Etapa Unica 2011

Director proiect

Dr. Victor Leca

14.12.2011

Bucuresti

1. Introducere

Compusii $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{etc}$) cu structura tetragonală tip strat-infinit fac parte din categoria materialelor supraconductoare cu temperatura critică ridicată (MSTcR) tip n, în care purtătorii de sarcină sunt electroni. Datorită structurii lor, cea mai simplă dintre MSTcR, și datorită posibilității de realizare a substituției în pozițiile Sr cu elemente monovalente, rezultând compusi cu o conducție de tip p (prin intermediul vacanțelor de oxigen) sau cu elemente trivalente (Ln), rezultând compusi cu o conducție de tip n, compusii tip strat-infinit sunt considerați un sistem ideal pentru studii teoretice asupra fenomenului supraconductibilității, cât și pentru aplicații. Totuși, compusii $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ sunt mai puțin studiați comparativ cu alte MSTcR de tip n (de exemplu, compusii T' , $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) datorită dificultății cu care pot fi obținuți în forma tetragonală, supraconductoare, sinteza acestora sub formă de bulk necesitând presiuni de ordinul a 8 GPa și temperaturi de până la 1000 °C. Chiar și în aceste condiții probele rezultate nu sunt monocristaline, fazele secundare prezente având concentrații ce depind de nivelul de substituție a Sr cu elementul trivalent Ln. Majoritatea studiilor efectuate asupra compusilor $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ s-au realizat pe probe bulk, rezultatele obținute fiind uneori contradictorii datorită prezentei fazelor secundare. Obținerea acestor compusi sub formă de filme subțiri este o metodă alternativă care permite sinteza acestora sub formă de monocristale, pentru un domeniu larg de substituție, $x=0.08-0.175$, ceea ce sinteza sub formă de bulk nu permite încă. Principala problemă a sintezei sub formă de filme subțiri este dată de dificultatea controlului rețelei de oxigen, care determină în final proprietățile structurale și electrice ale filmelor. În prezent, singurele filme dintre compusii $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ cu proprietăți electrice similare cu cele ale probelor bulk ($T_c \sim 43 \text{ K}$) sunt obținute prin metoda molecular beam epitaxy (MBE) pentru $\text{Ln}=\text{La}$ și $x=0.10$. Filmele $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ obținute prin ablație laser prezintă domeniul cel mai larg de stabilitate ($x=0.10-0.175$) dacă sunt obținute prin metoda oxidării fazei $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_{2-\delta}$ deficiente în oxigen, sau pentru domeniul $x=0.08-0.15$, dacă filmele sunt obținute prin metoda clasică, de reducere (tratament termic în vid post-depozitie pentru eliminarea excesului de oxigen din planele Sr/Ln, care distruge supraconductibilitatea). Datorită acestor dificultăți de sinteză, proprietăți fundamentale ale compusilor $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$, cum ar fi și simetria parametrului de ordine, nu sunt încă cunoscute. De asemenea, nu există studii asupra dependenței dintre condițiile de sinteză a filmelor subțiri și proprietățile structurale și electrice finale ale filmelor.

Pe baza celor prezentate mai sus, obiectivul principal al acestei etape a proiectului l-a constituit sinteza compusilor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) sub formă de filme subțiri și studii asupra interdependenței parametrilor de depunere-proprietăți structurale și electrice.

2. Rezultate experimentale

Filme subtiri cu compozitia $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) au fost obtinute prin ablatie laser utilizandu-se un laser cu excimer tip KrF ($\lambda=248$ nm, durata pulsului $\tau=20$ ns), iar drept suport monocristale de KTaO_3 orientate (001), cu dimensiuni de $5\times 5\times 1$ mm³. Filmele, cu grosimea de 25-55 nm, au fost crescute la o presiune de 0.20-0.40 mbar O_2 , temperatura substratului de 525-600 °C, frecventa laserului de 2 Hz, distanta tinta-substrat de 55-60 nm, si o densitate de energie a laserului pe tinta de 1.5-2 J/cm², pentru o energie a pulsului laser de 110-130 mJ. In scopul eliminarii excesului de oxigen din planele Sr/La, toate filmele au fost supuse unui tratament termic in vid ($\sim 10^{-7}$ mbar) dupa depunere, la temperaturi de 350-550 °C. Durata tratamentului termic a variat intre 10 si 30 minute, in functie de temperatura, la temperaturi mai mari durata fiind mai mica. Filmele au fost caracterizate din punct de vedere structural prin intermediul difractiei de raze X (XRD); morfologia acestora s-a determinat prin intermediul microscopului de forta atomica (AFM) sau a microscopului electronic de baleiaj (SEM). Compozitia filmelor a fost determinata prin intermediul RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) si a analizei EDAX (energy dispersive X-ray spectroscopy). Proprietatile electrice ale filmelor (evolutia rezistentei electrice cu temperatura) au fost masurate prin metoda van der Pauw in patru puncte, intr-un criostat cu He lichid, in domeniul de temperaturi 5-300 K.

2.1. Morfologia filmelor

Studiile prin intermediul AFM-ului si SEM-ului au aratat ca morfologia filmelor este determinata de caracteristicile suprafetei substraturilor utilizate, precum si de conditiile de depunere. Rugozitatea substratului (Fig. 1a) va determina caracteristicile interfetei substrat-film, deci modul in care filmul creste (crestere 2D sau 3D, cu formare de insule) si, in final, morfologia filmului. De asemenea, odata cu cresterea presiunii de depunere se favorizeaza o crestere 3D, rezultand intr-o suprafata cu rugozitate crescuta fata de cazul filmelor crescute la presiuni mai mici, datorita reducerii distantei de difuzie a ad-atomilor pe suprafata filmului odata cu cresterea presiunii, reducandu-se interdifuzia interstraturi, ceea ce favorizeaza aparitia

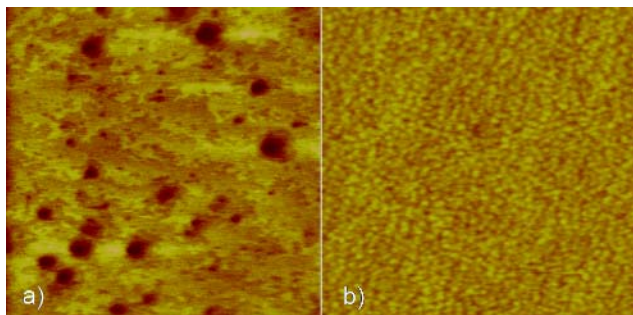


Fig 1. Imagini topografice AFM:
a) substrat de KTaO_3 (001) tratat termic la 700 °C, in O_2 (100 cm³/min); rms=0,50 nm ;
b) film de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$ cu grosimea de 45 nm crescut pe acesta; rms=0,350 nm.
Dimensiunea imaginilor este de 2×2 μm².

insulelor 3D. Chiar si in aceste conditii analiza AFM indica o rugozitate redusa a filmelor, cu valori ale rms de 0,35-0,70 nm, asa cum se poate observa si din Fig. 1b unde este prezentata imaginea AFM a unui film de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$ depus pe suport de KTaO_3 (001) la temperatura de 550°C , presiunea de 0,30 mbar O_2 si tratat termic in vid la $525^\circ\text{C}/\sim 10^{-7}$ mbar, timp de 20 min.

2.2. Microstructura filmelor

Compozitia si microstructura filmelor a fost studiata prin intermediul difractiei de raze X. Masuratori tip $2\theta/\theta$ au fost efectuate pentru determinarea compozitiei, iar masuratorile tip scan ω pentru planul de difractie (002) au fost utilizate pentru determinarea mozaicitatii filmelor. Determinarea tipului de stres epitaxial si evolutia acestuia in directia axei c au fost realizate prin masuratori al evolutiei parametrului de retea c in functie in unghiul de inclinare Ψ al probei fata de planul de difractie. Rezultatele obtinute au indicat obtinerea unor filme monocristaline pentru conditiile de depunere indicate mai sus, fiind prezente numai liniile de difractie corespunzatoare planurilor de difractie (00l) ale substratului si filmului. Totusi, in cazul in care durata tratamentului termic post-depozitie este mai mare decat valoarea optima, analiza XRD indica prezenta fazei secundare cunoscute sub numele de "long c-axis phase", ce se formeaza datorita ordonarii vacantelor de oxigen din planurile $\text{CuO}_{2-\delta}$ ale retelei. Parametrii de retea in plan ai filmelor au fost determinati din valoarea 2θ corespunzatoare planurilor (hkl). Valorile obtinute pentru parametrii de retea depind de temperatura si presiunea de depunere a filmelor, precum si de temperatura si durata tratamentului termic post-depozitie, acestea variind intre $a \sim 3,970$ -

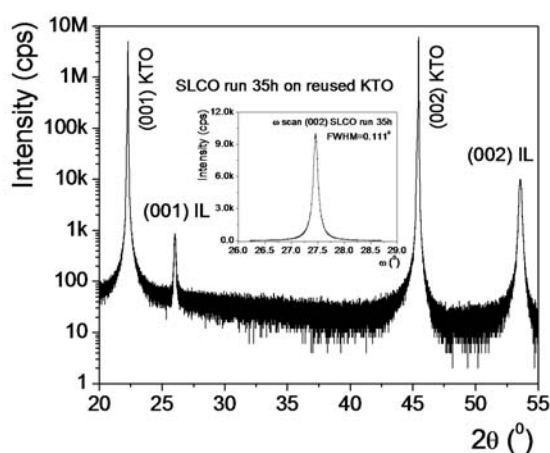


Fig 2. Spectru XRD $2\theta/\theta$ pentru un film de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$ crescut prin ablatie laser pe suport de KTaO_3 (001). Insert: scan ω pentru planul de difractie (002) indicand o valoare $\text{FWHM}=0,11^\circ$.

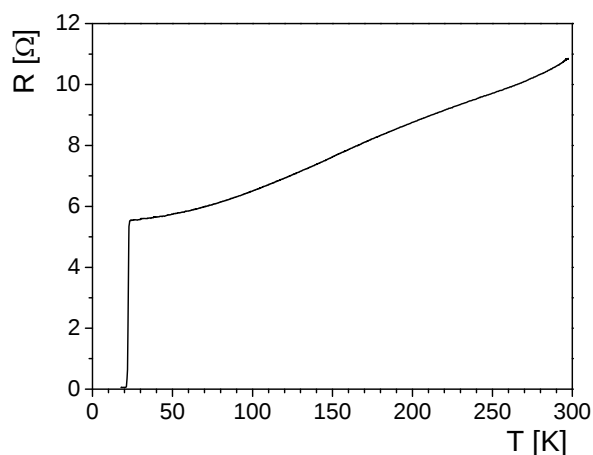


Fig 3. Evolutia rezistentei electrice R cu temperatura T pentru un film de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$ crescut prin ablatie laser pe suport de KTaO_3 (001). Valoarea temperaturii critice T_c obtinute este de 21 K.

3,985 Å si, respectiv, $c \sim 3,395-3,415$ Å. Valorile obtinute de $0,10-0,15^\circ$ pentru latimea la jumatatea inaltimi (FWMH) pentru liniile de difractie corespunzatoare planului (002) indica o cristalinitate ridicata a filmelor.

2.3. Proprietatile electrice

Pentru determinarea caracteristicilor electrice ale filmelor s-a folosit metoda van der Pauw in patru puncte, evolutia rezistentei electrice fiind masurata in domeniul de temperaturi 5-300 K,

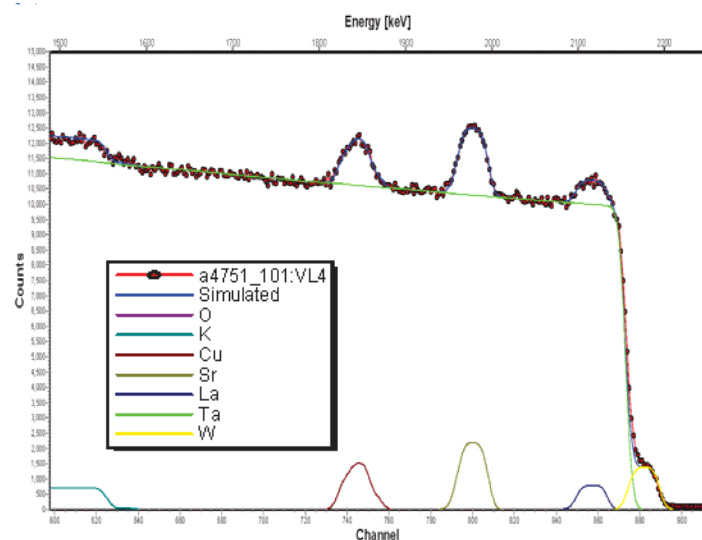


Fig 4. Rezultatul analizei RBS pentru un film de $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$ crescut prin ablatie laser pe suport de KTaO_3 (001) indicand o valoare a x de 0.144 ± 0.003 .

de CuO_2) si prezenta defectelor structurale (non-stoichiometrie) sunt considerate principalele motive pentru valorile reduse ale T_c . Datele RBS si EDAX indica formarea de filme cu stoichiometria dorita, de aceea principalul motiv pentru caracteristicile supraconductoare inferioare se poate considera a fi rețeaua de oxigen. Studiile viitoare urmaresc rezolvarea acestei probleme prin utilizarea, ca metoda de depunere, a ablatiei laser asistata cu plasma RF pentru cresterea concentratiei in oxigen atomic in timpul depunerii, ce va favoriza o oxigenare superioara a planurilor de CuO_2 .

3. Concluzii

Filme subtiri supraconductoare monocristaline din $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{CuO}_2$ au fost crescute prin ablatie laser pe suport de KTaO_3 (001). Prin utilizarea acestei metode, in combinatie cu stabilizarea epitaxiala a structurii de catre substratul utilizat si pentru conditii optime de depunere s-au putut obtine filme cu cristalinitate ridicata, cu proprietati supraconductoare care permite utilizarea acestora pentru fabricarea de jonctiuni Josephson in etapa urmatoare a proiectului.

intr-un criostat cu He lichid. Pentru conditii optime de crestere (temperatura si presiune), precum si in functie de durata si temperatura la care s-a realizat tratamentul termic de reducere post-depozitie filmele au prezentat supraconductibilitate cu valori ale temperaturii critice T_c intre 7 K si 21 K, valori mult mai mici decat valorile corespunzatoare acestor compusi in bulk, de 43 K. Caracteristicile rețelei de oxigen (vacantele de oxigen din planurile