

05;11;12

©1995 г.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ В ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

К.Ф.Някшев, А.П.Митрофанов, Р.А.Чакалов, С.Ф.Карманенко

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 14 марта 1994 г.)

Введение

Метод магнетронного распыления (МР) является одним из эффективных технологических методов, применяемых для выращивания пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). При параллельном расположении керамической мишени $Y-Ba-Cu-O$ и подложки (on-axis — конфигурация) [1,2] было установлено, что профиль распределения катионных компонентов вдоль радиальной координаты по подложке имеет существенные неоднородности [3,4]. Выяснение причин наблюдаемых неоднородностей представляет научный и практический интерес.

В настоящей работе были проведены эксперименты по МР мишеней $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_z$ и аналитические исследования пленок. Предложено объяснение физических механизмов, приводящих к указанным неоднородностям, на основе сравнения радиальных профилей распределения толщины пленок и концентрации катионных компонентов для двух металлооксидных систем.

Экспериментальные результаты

Мишень $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ диаметром 76 мм подвергалась магнетронному распылению на постоянном токе в смеси Ar и O_2 . Газ подавался в камеру таким образом, что при общем давлении $P = 7 \dots 12$ Па отношение их парциальных давлений составляло $P(O_2)/P(Ar) = 0.25 \dots 0.3$. Распыление производилось при токе разряда $I \cong 350$ мА и напряжении $U \cong 160$ В в течение 2.5 ч. Нагрев подложек осуществлялся только

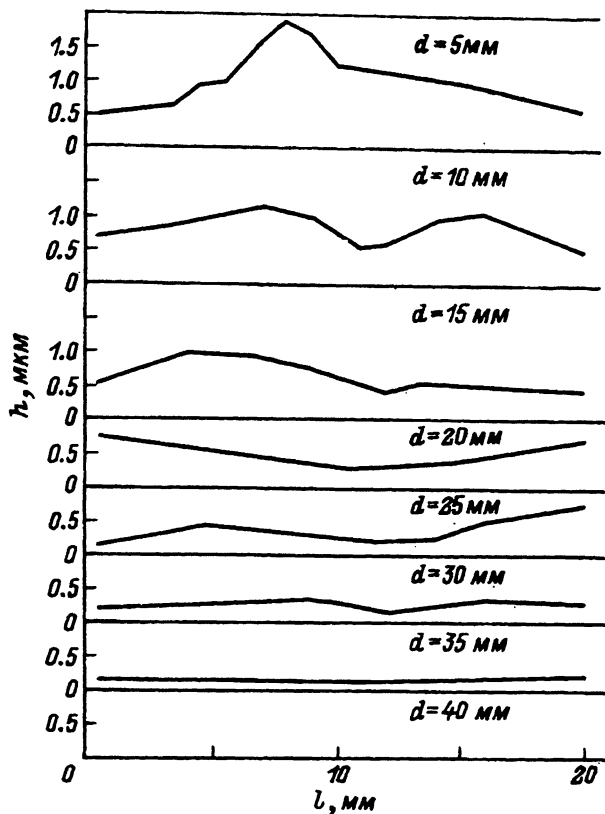


Рис. 1. Распределение толщины пленок $Y-Ba-Cu-O$ вдоль радиальной координаты подложкодержателя l .

Пленки были получены при различных расстояниях мишень-подложка d и температуре подложки $\sim 200^\circ C$.

за счет взаимодействия с плазмой разряда, и температура подложки составляла $T \simeq 200^\circ C$. Распределения по толщине пленок были получены при различных расстояниях мишень-подложка. После нанесения пленок на подложки из Al_2O_3 на пленке формировалась "ступенька" методом фотолитографии и измерялась ее толщина h с помощью интерференционного микроскопа и микропрофилометра. Количественное содержание компонентов, их атомная концентрация и радиальное распределение определялись методом рентгеноспектрального микроанализа (РМА).

Результаты измерений толщины пленок $Y-Ba-Cu-O$, осажденных при различных расстояниях мишень-подложка, показаны на рис. 1. Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы.

При расстоянии мишень-подложка $d = 5$ мм неоднородность распределения толщины для формирующейся пленки проявляется в наличии максимума под зоной эрозии подобно распределению толщины пленок при магнетронном распылении таких металлов, как Cu , Al . При расстоянии $d = 10$ мм появляется минимум, находящийся в прямой проекции зоны эрозии мишени. Этот минимум свидетельствует об усилении эффекта рераспыления растущей пленки отрицательно заряженны-

ми ионами и высокоэнергетичными нейтральными частицами. Практически полная термализация атомного потока и потока бомбардирующих пленку ионов происходит при расстоянии мишень-подложка 30–35 мм. Это следует из того, что толщина пленок, находившихся в прямой проекции зоны распыления, практически равна толщине пленок, сформированных в других участках подложкодержателя. Как описано ранее в работе [5], пленки Y–Ba–Cu–O сильно подвержены воздействию плазмы тлеющего разряда. Присутствие Ba приводит к сильным неоднородностям. Это обусловлено тем, что Ba способен формировать отрицательно заряженные комплексы BaO^- как в процессе распыления, так и при транспорте атомов Ba от мишени к подложке. Если принять, что эффект рераспыления пленки отрицательными ионами завершается при $d = 35$ мм, то, учитывая, что $p_{\Sigma} = 7$ Па, можно определить значение эффективной длины термализации отрицательных ионов $p_{\Sigma} \cdot d \approx 0.18$ Тор·см. Расчетные оценки для термализации тяжелых комплексов BaO дают значение 0.4 Тор·см [4]. Комплексы типа BaO и, вероятно, Ba–Cu–O способны вызывать рераспыление пленки и, имея большое значение внутренней энергии, могут не вступать во взаимодействие с подложкой и формирующейся пленкой. Дополнительный нагрев формирующейся пленки плазмой разряда способствует удалению барийсодержащих комплексов с поверхности подложки. Типичное распределение катионных комплексов по подложке, полученное при МР мишени $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($p_{\Sigma} = 7$ Па, $d = 20$ мм), показано на рис. 1.

На рис. 2, представлены профили распределения катионных компонентов в пленках Bi–Sr–Ca–Cu–O по подложке, полученные при тех же технологических режимах, что и распределения для системы Y–Ba–Cu–O. Полученное для системы Bi–Sr–Ca–Cu–O распределение отличается тем, что в нем отсутствуют участки с сильной неоднородностью концентрации элементов. Различные участки подложки, расположенные в прямой проекции зоны эрозии и при $r > 10$ мм, имеют практически одинаковое соотношение концентрации элементов, близкое к составу 2:2:2:3.

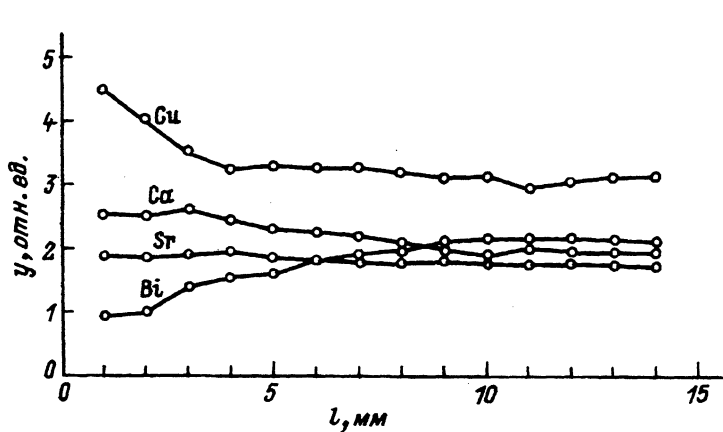


Рис. 2. Зависимость стехиометрического индекса Y катионных компонентов в пленках Bi–Sr–Ca–Cu–O от координаты на подложке l относительно осевого центра магнетронной распылительной системы.

Осаждение производилось на подложку MgO при температуре 600 °С.

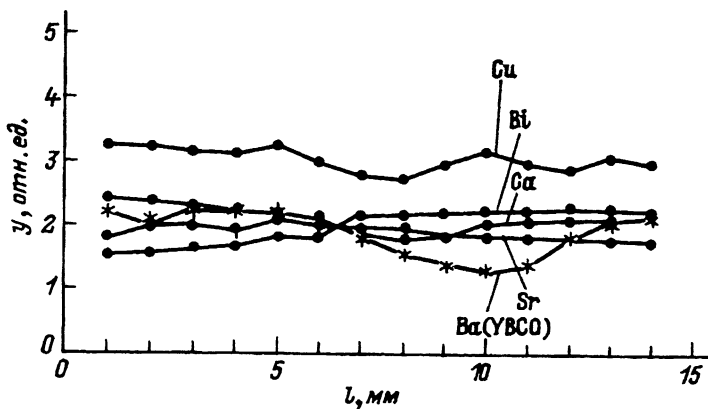


Рис. 3. Зависимость стехиометрического индекса Y катионных компонентов в пленках Bi-Sr-Ca-Cu-O от координаты на подложке l относительно осевого центра магнетронной распылительной системы.

Осаждение производилось на подложку MgO при температуре 320 °С. Для сравнения приведен профиль распределения Ba (*) в пленке Y-Ba-Cu-O, полученной при тех же технологических условиях ($T_s = 320^\circ\text{C}$).

На рис. 3 представлено сравнительное распределение $C_\phi(r)$, полученное при температуре подложек $\approx 620^\circ\text{C}$, $p_\Sigma = 7$ Па, $d = 20$ мм. Линия Ba соответствует измерениям концентрации бария в пленках, осажденных при распылении мишени Y-Ba-Cu-O, а остальные линии — измерениям концентрации компонентов при распылении мишени Bi-Sr-Ca-Cu-O. Характерный минимум зависимости концентрации Ba находится в прямой проекции зоны эрозии мишени.

Эффективным способом нейтрализации обратного распыления растущей пленки высокоэнергетичными ионами и частицами является распыление при высоких рабочих давлениях (больше 50 Па), но при этом скорость роста существенно уменьшается. Расположение подложек в сторону от пути высокоэнергетичных частиц, например, когда плоскости мишени и подложкодержателя перпендикулярны (off-axis схема) или когда мишень цилиндрическая, а подложкодержатель располагается в плоскости торца, тоже позволяет сильно уменьшить эффект рераспыления и неравномерность растущей пленки [6-8].

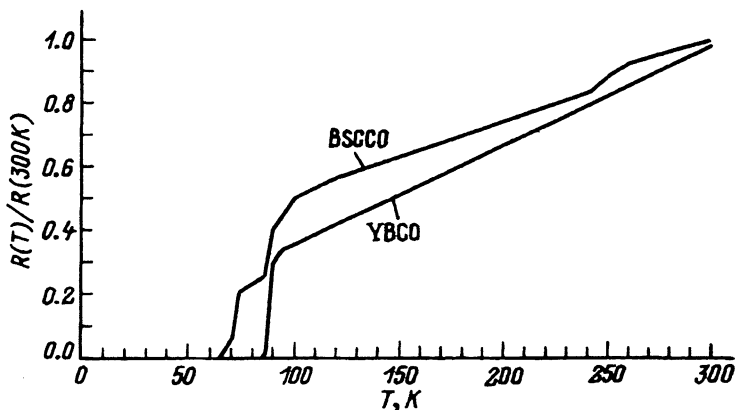


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления в области перехода в сверхпроводящее состояние пленок Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O.

В результате проведенных исследований были определены наилучшие геометрия распылительной оп-аxis системы и технологические факторы, полученные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокими сверхпроводящими свойствами ($T_c = 86 - 90 \text{ K}$, $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$) на подложках с MgO с гетероэпитаксиальным слоем BaSrTiO_3 размером до $20 \times 20 \text{ мм}$. Стехиометрическая мишень $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ распылялась в среде $\text{Ar}(65\%) + \text{O}_2(35\%)$ при общем давлении $p_{\Sigma} \approx 50 \text{ Па}$ и температуре подложек $670 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость осаждения составляла $\approx 2 \text{ нм/мин}$, после окончания процесса осаждения в камеру напускался кислород до давления $\approx 10^3 - 10^4 \text{ Па}$ и осуществлялась выдержка в течение 20 мин при температуре $\approx 450 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим постепенным охлаждением в течение 30 мин . В тех же технологических условиях были получены и пленки состава Bi-Sr-Ca-Cu-O при распылении мишени $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ и температуре подложек $590 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\Sigma} = 10 \text{ Па}$. Скорость роста при этом составляла $\approx 5 \text{ нм/мин}$. На рис. 4 приведены зависимости относительного сопротивления от температуры в области перехода в сверхпроводящее состояние пленок Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O . Наличие двух переходов на зависимости $R(T)$ для состава Bi-Sr-Ca-Cu-O связано с многофазностью пленок. Известно, что это соединение образует три фазы с соотношением катионных компонентов $2:2:2:3$ ($T_c \approx 110 \text{ K}$), $2:2:1:2$ ($T_c \approx 80 \text{ K}$) и $2:2:0:1$ ($T_c \approx 20 \text{ K}$) [8]. Следует отметить, что пленки Bi-Sr-Ca-Cu-O обладали лучшей однородностью по электрофизическим свойствам в сравнении с пленками Y-Ba-Cu-O .

Выводы

Изучение однородности распределения толщины пленок и катионного состава при магнетронном распылении металлооксидных мишеней Bi-Sr-Ca-Cu-O и Y-Ba-Cu-O показало их существенное различие, которое обусловлено различием химических свойств щелочноземельного компонента. Барий характеризуется наименьшей электроотрицательностью по Полингу $\chi = 0.9$ [9], и его способность образовывать химические соединения с Cu и O_2 , как и степень ионности связи ($\Delta\chi$), выше по сравнению с комплексом Ba-Y и аналогичными Sr -содержащими комплексами. Величина $\Delta\chi$ пропорциональна внутренней энергии соединения и обратно пропорциональна его свободной энергии, т.е. способности к хемосорбции. С ростом температуры возрастает десорбционная способность слабо связанных с подложкой химических соединений, в первую очередь фазы BaCuO_2 . Данное предположение подтверждается тем, что при возрастании температуры подложки в процессе нанесения пленок Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O значительно возрастает концентрация Y и в меньшей мере Bi , а снижается Ba , Cu , Sr и Ca соответственно, что подтверждается в работах [8,10].

Таким образом, причинами, приводящими к неоднородности профиля распределения элементов в пленках Y-Ba-Cu-O , является не только воздействие отрицательных ионов кислорода и BaO , но и температурно-активируемая десорбция химических соединений, в основном содержащих Ba и O_2 . Аналогичные соединения SrO не оказывают столь существенного эффекта на рост металлооксидных пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O .

Список литературы

- [1] Schieber M. // J. Cryst. Growth. 1991. Vol. 109. N 1/4. P. 401-417.
- [2] Данилин В.С. // Итоги науки и техники. Сер. Электроника. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 26. С. 133-170.
- [3] Hoshi Y., Naoe M. // IEEE Trans. on Magn. 1989. Vol. 25. P. 3518-3520.
- [4] Vendik O.G., Hollmann E.K., Kozyrev A.B., Zaitsev A.G. // Proc. of III German-Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity. Karlsruhe, 1990. P. 469-475.
- [5] Карманенко С.Ф., Митрофанов А.П., Някшев К.Ф. // Изв. ЛЭТИ. 1991. Вып. 437. С. 33-37.
- [6] Selinder T.I., Larsson G., Helmersson U., Rudner S. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 1. P. 390-395.
- [7] Vassenden F., Linker G., Geerk J. // Physica C. 1991. Vol. 175. P. 566-572.
- [8] Chin T.S., Lin S.L., Tien C., Huang T.W., Hung M.P. // Supercond. Sci. Technol. 1990. Vol. 3. P. 302-305.
- [9] Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М., 1986. 264 с.
- [10] Arikawa T., Itozaki H., Harada K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29(12). P. L2199-L2202.

