

06

Исследование влияния кислородного индекса мишени на критические характеристики эпитаксиальных слоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, сформированных методом импульсного лазерного осаждения

© И.А. Черных, А.М. Строев, М.Я. Гараева, Т.С. Крылова,
В.В. Гурьев, С.В. Шавкин, М.Л. Занавескин, А.К. Шиков

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва
E-mail: igor.chernykh@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 августа 2013 г.

Исследовано влияние радиационного нагрева поверхности мишени в процессе роста покрытий ВТСП методом импульсного лазерного осаждения на кислородный индекс мишени ВТСП. Продемонстрировано, что кислородный индекс мишени ВТСП в процессе роста меняется в диапазоне 6.85–6.12. Показано, что кислородный индекс покрытий ВТСП, сформированных методом импульсного лазерного осаждения, не зависит от кислородного индекса распыляемой мишени при одинаковом катионном составе.

В настоящий момент как в России, так и за рубежом ведутся разработка и оптимизация технологии создания лент ВТСП второго поколения на основе иттриевой керамики. Основной задачей такой технологии является формирование лент с высокой токонесущей способностью. Одним из эффективных методов для осаждения покрытий многокомпонентных материалов является метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Главным преимуществом метода ИЛО является стехиометрический перенос материала мишени на подложку, что в свою очередь определяет высокие требования к составу распыляемых мишеней.

На сегодняшний день достаточно хорошо изучено влияние на критические характеристики формируемых покрытий таких параметров мишени ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO), как размер зерен, плотность, кати-

онная стехиометрия (Y, Ba и Cu), наличие и процентное содержание примесей, выступающих в качестве центров пиннинга [1–6].

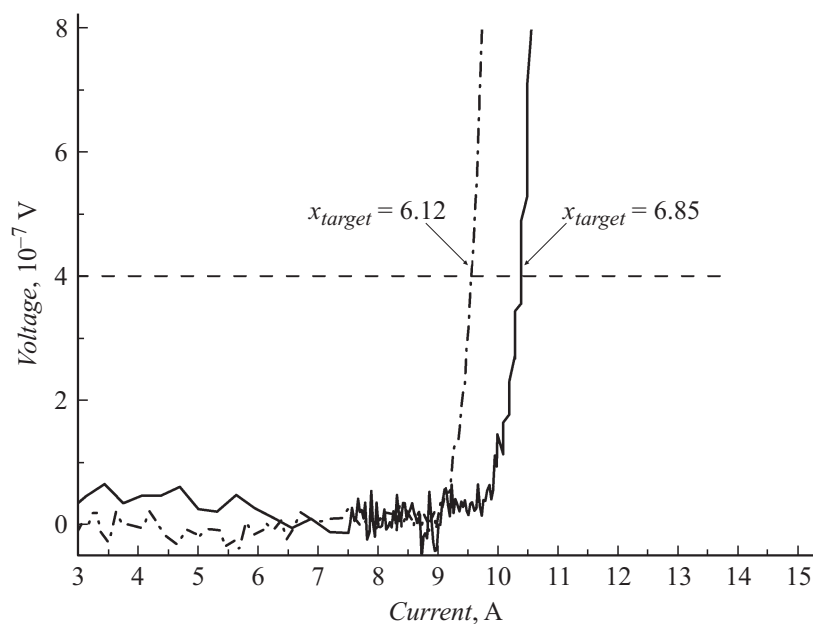
Однако влияние кислородного индекса мишени на характеристики формируемых эпитаксиальных слоев остается недостаточно изученным. Известно, что критические характеристики как массивных материалов ВТСП, так и эпитаксиальных покрытий ВТСП зависят от содержания кислорода в элементарной ячейке $YBCO$ [7,8]. В $YBa_2Cu_3O_x$ сверхпроводящая орторомбическая фаза с критической температурой T_c около 90 К существует при $6.8 < x < 7.0$, фазе с T_c около 60 К соответствует $6.6 < x < 6.8$, а при концентрациях $x < 6.5$ происходит переход в тетрагональную несверхпроводящую фазу. В работе [9] была показана возможность формирования покрытий с высоким значением критической температуры из мишени с низким содержанием кислорода $x = 6.55$. В процессах напыления длинномерных лент ВТСП радиационный нагрев поверхности распыляемой мишени может приводить к ее нагреву до температуры несколько сотен градусов. Время напыления длинномерных лент ВТСП составляет несколько часов, что намного превышает время выхода мишени на стационарную температуру. При этом процесс напыления всех эпитаксиальных слоев длинномерных лент осуществляется как в условиях высокого вакуума и инертного газа, так и в кислородной среде. В таких условиях может происходить значительное изменение стехиометрии мишени ВТСП за счет диффузии кислорода.

Целью работы является изучение влияния особенностей метода импульсного лазерного осаждения на критические характеристики эпитаксиальных покрытий ВТСП. Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие задачи: изучение изменения кислородного индекса мишеней ВТСП в процессе роста из-за радиационного нагрева; изучение влияния изменения кислородного индекса мишеней на критические характеристики формируемых эпитаксиальных покрытий ВТСП.

В работе была использована мишень $YBa_2Cu_3O_{6.85}$ цилиндрической формы с диаметром 25 mm и высотой 10 mm, изготовленная в АОА „ВНИИНМ“ им. академика А.А. Бочвара [10]. Для распыления использовалось излучение эксимерного лазера на смеси KrF, плотность энергии на мишени составляла 2 J/cm^2 . Покрытия ВТСП толщиной 300 nm были сформированы на монокристаллических подложках сапфира Al_2O_3 (*r*-plane) с использованием буферного слоя CeO_2 . Ростовые параметры оставались неизменными для всех образцов: температура

роста слоя ВТСП — 760°C , давление кислорода 350 mTorr . Для формирования на каждом этапе исследования покрытий ВТСП был проведен послеростовой высокотемпературный отжиг в атмосфере кислорода при давлении 650 Torr в течение часа. Для определения критической температуры был использован бесконтактный индуктивный метод. Для измерения критического тока использовался четырехконтактный метод. Определение критического тока проводилось по критерию $1\text{ }\mu\text{V/cm}$ ($0.4\text{ }\mu\text{V}$ при длине токонесущего мостика 4 mm). Температура прогрева распыляемой мишени в процессе роста определялась с помощью термопары. При этом мишень выходила на максимальную температуру около 500°C за 30 min . Контроль содержания кислорода в мишени осуществлялся по параметру решетки c [11], а также по изменению веса образца (с точностью до 0.1 mg). Дифракционные спектры измерялись с помощью порошкового дифрактометра BRUKER D8 ADVANCE в режиме $\Theta-2\Theta$ в геометрии Брегга–Брентано.

На первом этапе исследований определялось влияние нагрева мишени на ее кислородную стехиометрию. Был осуществлен прогрев мишени в течение 30 min посредством излучения от подложкодержателя, нагретого до температуры роста слоя ВТСП, при этом температура мишени достигала 500°C и стабилизировалась за время нагрева. Кислородный индекс мишени в процессе радиационного нагрева по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) изменился со значения $x = 6.85$ до $x = 6.60$ (по результатам взвешивания уменьшение кислородного индекса составляет 0.1). Для моделирования режима нанесения буферных слоев на длинномерные ленты, в процессе формирования которых мишень ВТСП также подвержена нагреву, осуществлялся отжиг мишени в вакууме при температуре 500°C в течение 3 h . При этом кислородный индекс по данным РСА уменьшился со значения $x = 6.60$ до значения $x = 6.12$ (по данным взвешивания уменьшение составляет 0.2). Следует отметить, что данные РСА и взвешивания мишени дают различные результаты. Это связано с тем, что диффузия кислорода на поверхности мишени происходит быстрее, чем в ее объеме. Метод РСА является поверхностно-чувствительным и информация извлекается с глубины нескольких микрон. При взвешивании информация усредняется по всему объему мишени. С этим и связано расхождение в полученных данных. Но так как при распылении мишени важным является лишь состояние ее поверхности, то данные РСА являются более корректными. Для возвращения мишени к исходной



ВАХ покрытий, сформированных из мишени с различным кислородным индексом: $x = 6.12$ и $x = 6.85$.

стехиометрии $x = 6.85$ осуществлялся отжиг мишени в кислороде при давлении 600 Торт при температуре 500°C в течение 3 h.

Таким образом, нагрев мишени в процессе напыления в различных условиях газовой среды может приводить к изменению кислородного индекса в пределах 6.85–6.12 по данным РСА.

На втором этапе для определения влияния кислородного индекса мишени на критические характеристики покрытий было произведено напыление покрытий ВТСП из одной и той же мишени, в которой варьировался кислородный индекс: были взяты крайние точки $x = 6.12$ и $x = 6.85$. Остальные параметры роста оставались неизменными.

Кислородный индекс для обоих образцов сформированных покрытий составил 6.9, критическая температура покрытий 88–89 К, критический ток и критическая плотность тока 9.4 А (3.2 MA/cm^2) и 10.4 А (3.5 MA/cm^2) соответственно (см. рисунок). Таким образом,

критические характеристики обоих образцов являются практически эквивалентными.

Отсутствие значительного влияния исходной стехиометрии мишени на состав и критические характеристики эпитаксиальных покрытий ВТСП может быть вызвано 2 причинами: за время напыления в кислородной среде мишень может донасыщаться кислородом; кислородная стехиометрия мишени не является определяющим фактором для состава и свойств покрытий, необходимая стехиометрия достигается за счет роста в кислородной среде и послеростового отжига.

Для проверки обоих предположений после каждого ростового процесса была определена стехиометрия мишени с помощью РСА. Было показано, что кислородный индекс поверхности изменяется не более чем на 0.2 и не может существенно сказываться на характеристиках формируемых покрытий.

Таким образом, установлено, что радиационный нагрев мишени в длительных процессах напыления лент ВТСП может приводить к изменению кислородного индекса поверхности мишени в диапазоне 6.85–6.12. Однако изменение стехиометрии мишени в указанном диапазоне при сопутствующем радиационном нагреве не влияет на стехиометрию сформированных эпитаксиальных покрытий ВТСП. Поэтому можно считать, что кислородная стехиометрия мишени в исследуемых условиях не является определяющим фактором для состава и свойств покрытий, необходимая стехиометрия достигается за счет роста в кислородной среде и послеростового отжига.

Авторы выражают благодарность И.А. Евстюхиной, С.Г. Рудакову за полезные обсуждения результатов работы, а также Д.Н. Ракову и П.В. Коновалову за предоставление образцов мишеней.

Список литературы

- [1] *Paturi P., Schlesier K., Huhtinen H.* // *Physica C*. 2009. V. 469. P. 839–842.
- [2] *Irjala M., Huhtinen H., Jha R., Awana V.P.S., Paturi P.* // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2011. V. 21. N 3. P. 2762–2766.
- [3] *Wee S.H., Specht E.D., Cantoni C., Zuev Y.L., Maroni V., Wong-Ng W., Liu G., Haugan T.J., Goyal A.* // *Phys. Rev.* 2011. V. 83. N 224 520. P. 1–6.
- [4] *Peurla M., Huhtinen H., Paturi P., Stepanov Yu.P., Raittila J., Laiho R.* // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2005. V. 15. N 2. P. 3050–3053.

- [5] *Develos-Bagarinao K., Yamasaki H., Nakagawa Y., Endo K.* // *Physica C*. 2004. V. 412–414. P. 1286–1290.
- [6] *Peurla M., Huhtinen H., Tse Y.Y., Raittila J., Paturi P.* // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2007. V. 17. N 2. P. 3608–3611.
- [7] *Maiti K., Fink J., Jong S., Gorgoi M., Lin C., Raichle M., Hinkov V., Lambacher M., Erb A., Golden M.S.* // *Phys. Rev. B*. 2009. N 80. P. 165 132(1–16).
- [8] *Mori Z., Doi T., Hakuraku Y.* // *J. Appl. Phys.* 2010. N 107. P. 023 903(1–3).
- [9] *Huhtinen H., Paturi P., Lahderanta E., Laiho R.* // *Supercond. Sci. Technol.* 1999. N 12. P. 81–86.
- [10] *Воробьева А.Е., Абдюханов И.М., Раков Д.Н., Котова Е.В., Шиков А.К.* // *ВАНТ. Материаловедение и новые материалы*. 2012. Т. 73. № 2. С. 108–113.
- [11] *Benzia P., Bottizzoa E., Rizzia N.* // *Crystal Growth*. 2004. N 269. P. 625–629.