

05.4

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ $Bi-Sr-Ca-Cu-O$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.Н. Алфеев, О.К. Андреев,
С.Г. Волгин^х, Т.И. Громов^{ах},
Г.Б. Петров

Открытие в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ [1] двух сверхпроводящих фаз с критическими температурами сверхпроводящего перехода около 85 К и 110 К вызвало большой интерес к исследованию этой системы. Уже известно, что $T_c = 85$ К имеет фаза, состав которой описывается общей формулой $Bi_{2-x}(Sr,Ca)_3Cu_{2+x}O_{y+\delta}$ [2], в то время как составу более высокотемпературной фазы с $T_c = 110$ К отвечает формула $Bi_2(Sr,Ca)_4Cu_3O_{10+\delta}$ [3-5]. В ряде работ сообщается, что условия термообработки керамик [6] и пленок [7, 8] состава $Bi_2(Sr,Ca)_3Cu_2O_y$ оказывают существенное влияние на ход температурной зависимости сопротивления образцов, и здесь также обнаруживается появление более высокотемпературной сверхпроводящей фазы. Это свидетельствует о том, что получение однофазных образцов представляет определенную трудность и необходимы исследования условий синтеза каждой фазы.

Получение тонких пленок системы $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ на различных подложках полезно как для изучения условий синтеза сверхпроводящих фаз, так и для исследования физико-химических свойств системы пленка - подложка, а также для создания пленочных сверхпроводниковых интегральных схем на их основе [9, 10].

Целью данной работы являлось получение однофазных высокотемпературных сверхпроводящих тонких пленок состава $Bi_2(Sr,Ca)_3Cu_2O_y$ на подложках из материалов с низкой диэлектрической проницаемостью ($\alpha-Al_2O_3$ и MgO) методом ВЧ магнетронного распыления.

Тонкие пленки осаждались методом ВЧ магнетронного распыления на монокристаллические подложки из сапфира ($1\bar{1}02$) и MgO (100). Керамическая мишень $Bi_2Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu_2O_y$, представляющая собой диск диаметром 110 мм и толщиной 10 мм, изготавливалась по керамической технологии. Исходные компоненты Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$ и CuO квалификации „хч“, взятые в необходимом соотношении, последовательно перетирались и спекались на воздухе при 800, 850 и 870 °С в течение 6 час при каждой температуре. Затем полученный спек вновь перетирался, просеивался через сито с размером ячейки 0.5 мм и прессовался в мишень под давлением 500 кг/см², которая спекалась на воздухе при 870 °С в течение 8 час. Рентгенофазовый анализ материала мишени подтвердил отсутствие в ней непрореагировавших исходных компонентов. В виде примеси обнаружены следы фазы $Bi_2(Sr,Ca)_4Cu_3O_y$ с

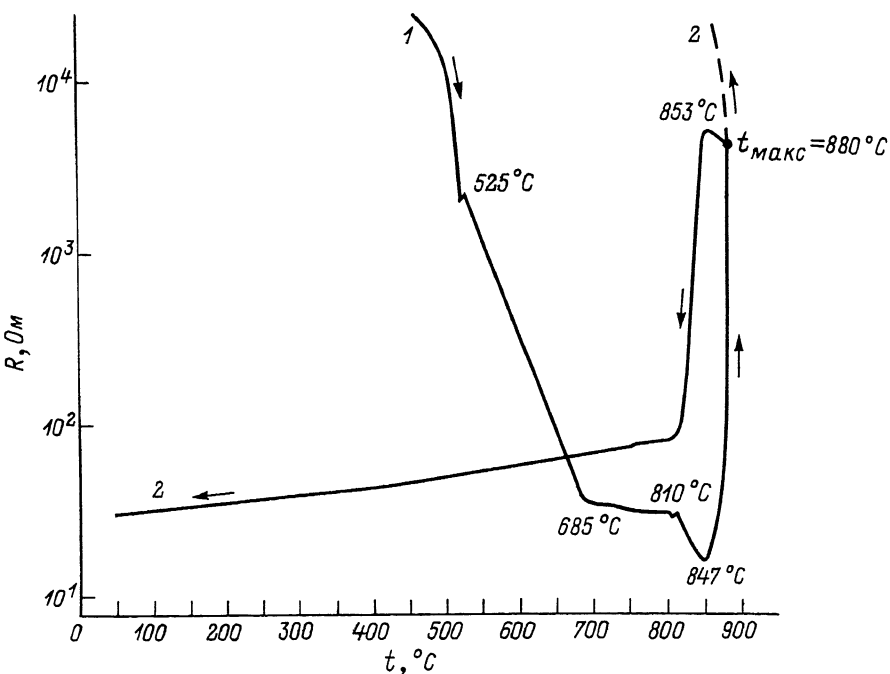


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивлений пленок $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ в процессе отжига на воздухе: 1 - первичный нагрев аморфной пленки, 2 - охлаждение пленки на подложке MgO , 3 - охлаждение пленки на подложке Al_2O_3 .

постоянной решетки с $\approx 37 \text{ \AA}$ (пик $2\theta = 4.8^\circ$, $CuK\alpha$) [11]. Полностью в сверхпроводящее состояние мишень переходила при температуре 76 К.

Предварительные эксперименты по получению тонких пленок системы $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ показали, что присутствие кислорода в вакуумной камере в составе рабочего газа или в виде десорбирующегося из новой мишени не только снижает скорость распыления мишени, но и приводит к нарушению стехиометрии осаждаемых пленок. При этом по отношению к составу исходной мишени концентрация висмута в пленках снижается примерно в 3,4, стронция - в 1,9, кальция - в 1,6 раза. При использовании для распыления мишени чистого аргона и предварительного отжига мишени в вакууме или аргоне соотношение металлов в осаждаемых пленках соответствует их соотношению в исходной мишени.

Распыление мишени осуществлялось на частоте 13,56 МГц в аргоне при рабочем давлении 2 Па. Подложки закреплялись неподвижно на расстоянии 35 мм от мишени и находились под свободным потенциалом. Уровень ВЧ мощности, подаваемой на мишень, составлял 500 Вт, а напряжение автоматического смещения на мишени -200 В. Естественная температура подложек в процессе

осаждения составляла 200°C , скорость осаждения – около 1 мкм/час . Напыленные пленки являлись аморфными, имели толщину $1.5\text{--}2\text{ мкм}$ и поверхностное сопротивление более 100 кОм/см .

Процесс нанесения пленок с использованием ионного распыления стехиометрического соединения сопровождается изменением структуры и химических связей исходного соединения. Образование аморфных пленок свидетельствует о том, что условия конденсации фрагментов распыленного вещества не обеспечивают протекание ряда химических реакций, приводящих к образованию исходного соединения. Эти условия должны быть созданы последующим высокотемпературным отжигом.

Отжиг аморфных пленок проводился на воздухе в трубчатой печи. Для контроля процесса термообработки использовался четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления пленок непосредственно в процессе их отжига [12]. Контакты между нихромовыми зондами и поверхностью пленки обеспечивались с помощью серебряной пасты. На рис. 1 представлены кривые изменения сопротивления исходной аморфной пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_y$ от температуры в процессе термообработки на воздухе до 880°C . Подъем температуры осуществлялся со скоростью 15°C/мин , охлаждение – 10°C/мин . Величина постоянного тока в процессе измерения – 50 мкА . Температура пленки измерялась термопарой хромель–алюмель со стороны подложки.

Из рисунка видно, что при нагревании исходной аморфной пленки (кривая 1) ее сопротивление резко уменьшается. Скачок сопротивления при 525°C отвечает образованию промежуточной фазы. При температуре около 685°C резкое падение сопротивления сменяется пологим участком, характерным для устойчивой многофазной системы. Протяженность этого участка наблюдается до температуры 810°C . Для пленок, отожженных в диапазоне температур $690\text{--}800^{\circ}\text{C}$, зависимость $R = f(T)$ имеет полупроводниковый вид, что совпадает с данными работы [13]. Это свидетельствует о том, что до температуры 810°C не происходит взаимодействия между промежуточными фазами пленки, приводящего к образованию какого-либо сверхпроводящего соединения. При дальнейшем повышении температуры около 810°C вновь наблюдается резкое падение сопротивления пленки, связанное с началом образования новой фазы. Минимум сопротивления на кривой первичного нагрева при температуре 847°C и максимум сопротивления при 853°C на кривой охлаждения (кривая 2 для пленки на подложке MgO), а также дальнейший ход кривой 2 свидетельствуют о том, что при температуре $850\pm 3^{\circ}\text{C}$ происходит образование фазы с металлическим типом зависимости сопротивления от температуры.

Для пленок $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_y$, осажденных на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при охлаждении (кривая 3) наблюдается рост сопротивления, обусловленный деградацией пленки из-за взаимодействия с подложкой при температурах выше 850°C . Вероятно, происходит и взаимодействие пленки и с подложкой из MgO , но при этом не об-

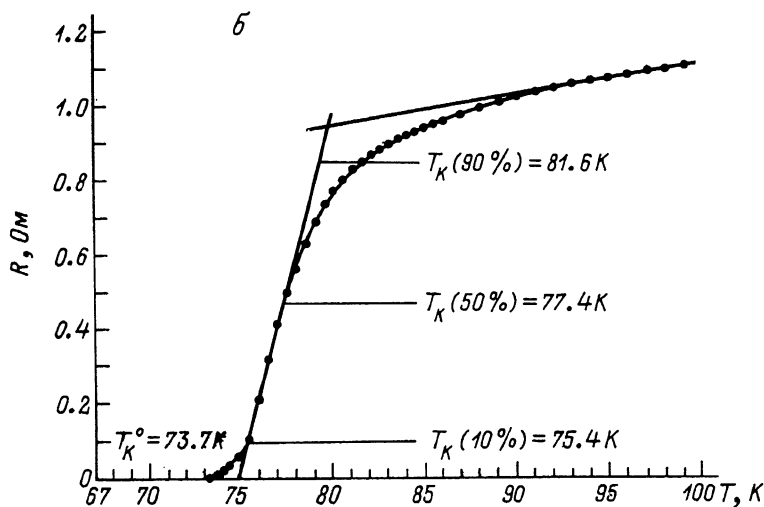
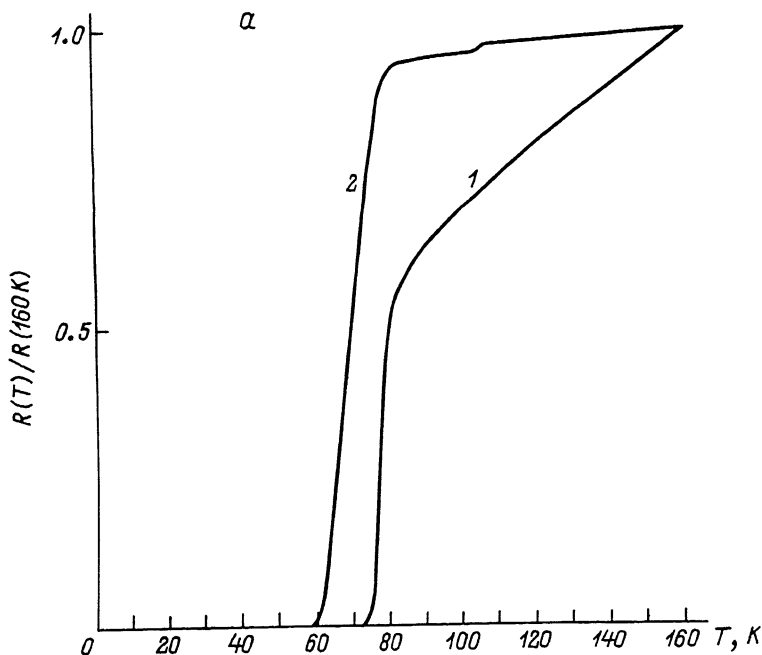


Рис. 2. Приведенные температурные зависимости сопротивлений пленок $Bi_2Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu_2O_x$ на подложках $MgO(100)$ (а): 1 - после отжига при температуре 850 °С, 2 - после отжига при температуре 870 °С и определение параметров сверхпроводящего перехода для пленки, отожженной при 850° С, (б).

разуется новой фазы, а магний входит в решетку сверхпроводящей фазы, не оказывая влияния на температуру сверхпроводящего перехода [14] и зависимость $R=f(T)$ в области высоких температур.

На рис. 2,а представлены приведенные зависимости $\frac{R(T)}{R(160K)}$

двух образцов на подложках MgO (100), напыленных в одном цикле, но прошедших отжиг на воздухе при 850°C (кривая 1) и при 870°C [7] (кривая 2). Длительность отжига при указанных температурах соответственно составляла 60 и 40 мин. Исходные аморфные пленки имели толщину 2 мкм. Скорость охлаждения составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для пленки, отожженной при 850°C , получен сверхпроводящий переход с параметрами: $T_c(90\%) = 81.6\text{ K}$, $T_c(50\%) = 77.4\text{ K}$, $T_c(10\%) = 75.4\text{ K}$, $T_c^k = 73.7\text{ K}$ (рис. 2б). Для пленки, отожженной при 870°C , наблюдался небольшой скачок сопротивления при 110 K , но основной переход смещен в более низкотемпературную область. Это свидетельствует о том, что оптимальной температурой синтеза более низкотемпературной фазы является температура 850°C , как это следует из данных, представленных на рис. 1.

Таким образом, измерение сопротивления пленок в процессе их отжига позволяет непосредственно определять необходимые температуры термообработки и оценивать взаимодействие пленка – подложка.

Авторы выражают благодарность О.Д. Пустыльнику за проведение низкотемпературных измерений сопротивлений пленок.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 2. P. L209–L210.
- [2] Kajitani T., Kusaba K., Kikuchi M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27, P. 2. N 4. P. L587–L590.
- [3] Takayama–Murohachi E., Uchida Y., Matsui Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 4. P. L556–L558.
- [4] Matsui Y., Takekawa S., Nozaki H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 7. P. L1241–L1244.
- [5] Ono A., Kosuda K., Sueno S. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 6. P. L1007–L1008.
- [6] Wada T., Suzuki N., Maeda A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 6. P. L1031–L1034.
- [7] Sullivan B.T., Osborne N.R., Hardy W.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 23. P. 1992–1994.

- [8] Yoshitake T., Satoh T., Kubo Y., Igarashi H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 6. P. L1089-L1091.
- [9] Интегральные схемы и микроэлектронные устройства на сверхпроводниках / Под ред. В.Н. Алфеева. М.: Радио и связь, 1985. 232 с.
- [10] Алфеев В.Н., Александров А.С., Глухов Н.С., Галкин С.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 14. С. 1262-1271.
- [11] Nobumasa H., Shimizu K., Kitano Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 5. P. L846-L848.
- [12] Волгин С.Г., Маленков С.К., Петров Г.Б. и др. УП Всесоюзная конференция по росту кристаллов. Симпозиум по молекулярнолучевой эпитаксии. Расширенные тезисы. М.: 1988, т. 2. С. 392.
- [13] Kato T., Doi T., Kumagai T., Matsuda S.-P. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 2. N 6. P. L1097-L1100.
- [14] Голобов Е.М., Прыткова Н.А., Томило Ж.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. В. 7. С. 384-386.

Поступило в Редакцию
4 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
20 февраля 1989 г.