

05.4;11;12

Защита пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от атмосферной деградации

© К.Ю. Кравченко, В.А. Марченко

Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН, Черноголовка

Поступило в Редакцию 14 июля 1998 г.

Тонкие (40–80 нм) слои YSZ, нанесенные на поверхность пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, надежно защищают сверхпроводник от атмосферной деградации. Высокая скорость диффузии кислорода в защитном слое позволяет проводить доокисление $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Процессы, сопровождающиеся выходом кислорода из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, приводят к потере защитных свойств покрытий.

Хорошо известно, что пребывание пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) в атмосфере приводит к деградации электрических характеристик: снижению критических температур T_c и плотности тока j_c , росту сопротивления [1,2]. Химические реакции соединения с углекислым газом и водой приводят к образованию на поверхности образцов аморфных слоев, взаимодействие с водой снижает концентрацию кислорода в кристаллической структуре YBCO [1]. Особенно быстро деградация происходит при конденсации воды на поверхности пленок [2]. Нанесение серебряных [3] и полимерных [4] покрытий существенно замедляет деградацию.

Для многих, в том числе радиотехнических, применений ВТСП пленок требуется диэлектрическое защитное покрытие с малыми потерями в переменных электромагнитных полях. С технологической точки зрения для обеспечения возможности корректировки концентрации кислорода в пленке YBCO желательно, чтобы защитное покрытие пропускало кислород при температурах 400–500°C, применяемых при окислительных термообработках.

Подходящим с этой точки зрения материалом является оксид циркония, стабилизированный в кубической фазе оксидом иттрия (YSZ). YSZ инертен по отношению к YBCO, часто используется как материал подложек при росте пленок ВТСП. Благодаря наличию структурных вакансий в кислородной подрешетке YSZ обладает высокими для простых оксидов

ионной проводимостью (носители тока — ионы O^{-2}) и коэффициентом диффузии кислорода [5].

Для выявления защитных свойств YSZ использовались монокристаллические с-ориентированные пленки YBCO толщиной $0.15 \mu\text{m}$, выращенные внеосевым магнетронным (на постоянном токе) распылением стехиометричной мишени на сапфировых [1102] подложках с эпитаксиальным буферным слоем CeO_2 . Реакционная смесь — аргон с кислородом в соотношении 2:1, суммарное давление 30 Pa, температура подложки 710°C . Параметры пленок, получаемых в этих условиях при оптимизированном режиме охлаждения: $T_c = 87\text{--}89 \text{ K}$, $\delta T_c \approx 0.8 \text{ K}$, $j_c(77 \text{ K}) \geq 10^6 \text{ A/cm}^2$ (по резистивным измерениям), отношение $R(300 \text{ K})/R(100 \text{ K}) = 2.9\text{--}3$. В использованных в этой работе пленках присутствуют обогащенные медью частицы с максимальными размерами в плане до $1 \mu\text{m}$ и плотностью $N \approx 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$, выступающие над поверхностью пленок. Предварительно на подложку напылялись золотые контактные площадки, часть поверхности которых при напылении YBCO экранировалась. Скрайбированием на пленках формировались дорожки длиной 3–5 mm и шириной 1.5–3 mm.

Пленки YSZ осаждались на нагретые до 400°C образцы в другой установке магнетронным распылением металлической мишени $\text{Zr} + 22 \text{ вес. \% Y}$ в обычной геометрии в среде кислорода при $P = 2 \text{ Pa}$. Перед непосредственным напылением YSZ образцы выдерживались $\approx 20 \text{ min}$ при указанных температуре и давлении. Выбор режима нанесения защитного покрытия обусловлен, с одной стороны, желанием обеспечить удовлетворительную адгезию слоя YSZ к пленке YBCO, с другой стороны, убрать влагу, сорбированную пленкой на предыдущих стадиях изготовления и хранения. Как обнаружено в [6], дегидратация наиболее эффективна при термообработке вблизи точки тетра-орто перехода.

Для избежания деградации пленки в приэлектродной области из-за электромиграции ионов меди и кислорода при пропускании электрического тока [7], четырехконтактные резистивные измерения проводились на переменном токе (240 Hz, $10 \mu\text{A}$).

Как показано в [8], сопротивление $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при постоянном содержании кислорода в кристаллической решетке линейно по температуре вплоть до температуры плавления, наклон растет с ростом δ . Это обстоятельство позволяет, при непрерывном контроле сопротивления во время термообработки, по отклонению от линейности определять, входит или выходит из решетки кислород.

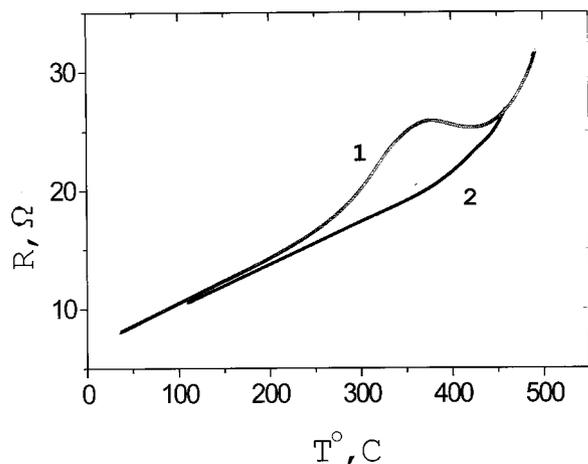


Рис. 1. Электросопротивление пленки YBCO при нагреве в осушенном кислороде: 1 — содержащей влагу, 2 — предварительно дегидратированной.

Проводя измерения сопротивления незащищенных пленок в зависимости от температуры при оптимизации окислительных термообработок, мы обнаружили, что уже слабое воздействие влаги приводит к заметному росту их сопротивления во время нагрева в осушенном (точка росы -48°C) кислороде при $T > 240^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 1). При нагреве со скоростью 15 grad/min подобные аномальные пики сопротивления наблюдались уже после выдержки пленки при комнатной температуре в течение нескольких часов в атмосфере лаборатории. Сопротивление при меньших температурах, T_c и δT_c при этом еще не изменяются. Более выраженные аномальные пики наблюдались после отогрева пленок от азотных температур или кратковременной выдержки их над поверхностью кипящей воды. Термообработки и хранение образцов в осушенном кислороде приводят к стандартной температурной зависимости сопротивления (кривая 2 на рис. 1). Аномальный рост сопротивления пленок мы связываем со снижением содержания кислорода в решетке YBCO из-за усиленной нагревом реакции с находящейся в соединении водой. Эта чувствительность сопротивления к наличию следов влаги в пленке была нами использована для оценки защитных свойств покрытия.

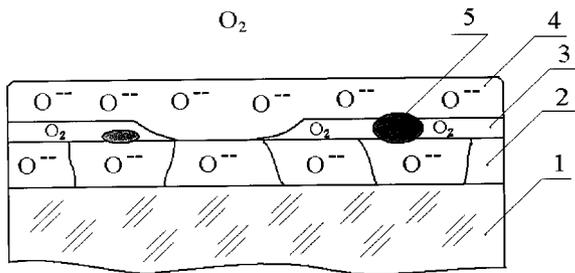


Рис. 2. Послойная модель структуры: 1 — подложка, 2 — пленка YBCO, 3 — слой продуктов химических реакций, 4 — пленка YSZ, 5 — обогащенные медью частицы.

Защищенные пленки YBCO подвергались пятикратным выдержкам в парах кипящей воды и термоциклированиям при охлаждении до температуры жидкого азота и отогреву до комнатной температуры. В обоих случаях на поверхности образцов конденсировалась влага. Температурный ход сопротивления после этих воздействий не изменялся и соответствовал кривой 2, сверхпроводящие параметры T_c , δT_c и j_c (77 K) соответствовали исходным значениям.

Выявленными особенностями пленок YSZ на ВТСП является то, что они пропускают кислород из атмосферы внутрь защищаемой пленки YBCO. При этом времена достижения равновесного содержания кислорода при температурах $T \approx 380^\circ\text{C}$ пленок ВТСП с защитным покрытием YSZ толщиной 40 nm и без него имеют близкие значения. Однако после нагревов в кислороде выше 400°C защитные свойства покрытия портились, после контрольных выдержек над кипящей водой температурная зависимость сопротивления имела вид кривой 1. Как видно из рисунка, сопротивление при этих температурах растет сильнее, чем линейно, что вызвано снижением концентрации кислорода в YBCO. По-видимому, выход кислорода из ВТСП приводит к отслаиванию или разрушению сплошности пленки YSZ. Причиной такого поведения может быть наличие на поверхности пленки YBCO слоя (или участков) продуктов химической реакции, где кислород может присутствовать в молекулярном виде (рис. 2). При непосредственном контакте пленок YSZ и YBCO (центральный участок рис. 2) вход кислорода из атмосферы в сверхпроводник происходит в несколько этапов (см., например, [9]):

реакции на внешней поверхности YSZ $O_2 \rightarrow 2O$ (1), $2O + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ (2), транспорт ионов кислорода сквозь пленку YSZ, переход через интерфейс O^{2-} (YSZ) $\rightarrow O^{2-}$ (YBCO) (3) и последующий транспорт по сверхпроводнику. На участках структуры, где присутствуют слои продуктов химических реакций с меньшей проводимостью ионов кислорода, на верхней и нижней поверхности этих слоев должны протекать обратные и прямые реакции (1) и (2) соответственно, с генерацией молекулярного кислорода внутри структуры. При выходе кислорода из сверхпроводника реализуется обратный процесс. При этом для обеспечения направленности потока кислорода наружу давление молекулярного кислорода внутри структуры должно быть выше внешнего, что и разрывает защитную пленку.

Испытания защитных слоев толщиной 40 и 80 nm не выявили разницы в их поведении. Таким образом, тонкие слои YSZ хорошо защищают шероховатые пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от атмосферной деградации. Их работоспособность сохраняется при окислительных процессах, не снижающих концентрацию кислорода в защищаемом сверхпроводнике.

Список литературы

- [1] *Нефедов В.И., Соколов А.Н.* // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 11. С. 2723–2739.
- [2] *Watson G., Holt S.A., Zhao R.-P.* et al. // Physica C. 1995. V. 243. P. 123–133.
- [3] *Протасов Е.А., Собакин И.В., Скопинцев Ю.П., Иванов А.А.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 17. С. 86–90.
- [4] *Morohashi S., Tamura H., Yoshida A., Hasuo S.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 22. P. 1897–1898.
- [5] *Physics of electrolytes* / Ed by J. Hladic. V. 1. Ch. 8. London and New York: Academic Press, 1972.
- [6] *Фетисов А.В.* // Неорг. мат. 1997. Т. 33. № 11. С. 1360–1362.
- [7] *Михайлова Г.Н., Мухомтов В.М.* и др. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 12. С. 2304–2309.
- [8] *Иванов В.В., Котов Ю.А., Месяц Г.А., Паранин С.Н.* Электросопротивление высокотемпературной сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при импульсном микросекундном нагреве. Сер. препринтов научных докладов "Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости". Коми научный центр — Свердловский научный центр УрО АН СССР. 1989. Вып. 12. 16 с.
- [9] *Huang H., Grovenor C.R.M.* // Physica C. 1993. V. 210. P. 87–89.