

08

Рост и особенности формирования микроструктуры пленок YBCO, получаемых методом магнетронного напыления на подложках из фианита

© С.В. Гапонов, С.А. Гусев, Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов,
А.Е. Парафин, Е.В. Скороходов, П.А. Юнин

Институт физики микроструктур РАН,
607680 Нижний Новгород, Россия
e-mail: masterov@ipmras.ru

(Поступило в Редакцию 6 декабря 2013 г.)

Исследована зависимость электрофизических и структурных свойств пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, получаемых методом магнетронного напыления на фианите, от температуры роста. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что на фианитовых подложках без дополнительного буферного слоя происходит послойно-островковый рост пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Повышение температуры осаждения приводит к разделению растущей пленки на области с сильно различающейся микроструктурой. Области первого типа представляют собой высококачественный слой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, области второго типа — слой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с резко выраженными межгранульными границами, препятствующими протеканию тока.

Введение

Одним из основных вопросов физики и технологии тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) является установление взаимосвязи между микроструктурой, элементарным составом и электрофизическими свойствами пленок. В общем случае YBCO-пленка состоит из кристаллитов стехиометрической (123) фазы и включений частиц других фаз, так называемых преципитатов [1]. При магнетронном напылении структурные и электрофизические свойства получаемых пленок YBCO сложным образом зависят от условий роста. Кроме того, механизмы роста и релаксации слоя YBCO определяются типом используемой подложки [2]. В случае большого рассогласования периодов решеток YBCO и подложки для обеспечения эпитаксиального роста сверхпроводниковой пленки могут использоваться различные буферные слои, например оксид церия [3]. На свойства и поверхностную морфологию пленок оказывают влияние угол отклонения среза от кристаллографической плоскости и метод подготовки подложек к эпитаксии [4].

Для получения эпитаксиальных пленок YBCO широко используются подложки $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ (YSZ — фианит). Интерес к фианитовым подложкам обусловлен, в частности, тем, что бикристаллические YSZ-подложки применяются для создания джозефсоновских переходов и приборов на их основе [5]. Фианит также может рассматриваться как буферный слой для других монокристаллических подложек [6]. Буферные слои YSZ используются для нанесения YBCO в токонесущих лентах второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников [7]. Процесс роста YBCO на фианите имеет ряд специфических особенностей. Рассогласование параметров решеток YBCO и YSZ достигает $\sim 7\%$ [8],

вследствие чего эпитаксиальный рост YBCO-пленок на этих подложках осложнен. Кроме того, при характерных температурах эпитаксии YBCO возможно химическое взаимодействие между пленкой и подложкой. В литературе указывалось на формирование текстурированного переходного слоя BaZrO_3 между YBCO и YSZ, вызванного диффузией Ba из пленки в подложку [8,9].

Целью настоящей работы являлось выяснение особенностей роста эпитаксиальных YBCO-пленок методом магнетронного напыления на фианитовых подложках без использования дополнительных буферных слоев и возможности получения в этих условиях монофазных пленок с высокими структурными и электрофизическими характеристиками.

Методика эксперимента

YBCO-пленки выращивались в установке с планарной магнетронной системой на постоянном токе в осевой (on-axis) геометрии [10]. Использовалась стехиометрическая керамическая мишень $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Ток магнетронного разряда составлял 400 мА. Пленки выращивались в смеси $\text{Ar}(50\%)/\text{O}_2$ при рабочем давлении 80 Па. Полученные пленки имели эффективную толщину фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ от 10 до 240 нм. Эффективная толщина пленок определялась рентгенодифракционным методом по интегральной интенсивности дифракционного отражения YBCO (005). Измеренная эффективная толщина пленки соответствовала толщине однородного слоя YBCO, дающего ту же интенсивность дифракционного отражения при идентичных параметрах измерения. Калибровочная кривая, позволяющая пересчитывать интегральную интенсивность рентгенодифракционного отражения в эффективную толщину пленки, была получена на серии тестовых структур с однородными слоями

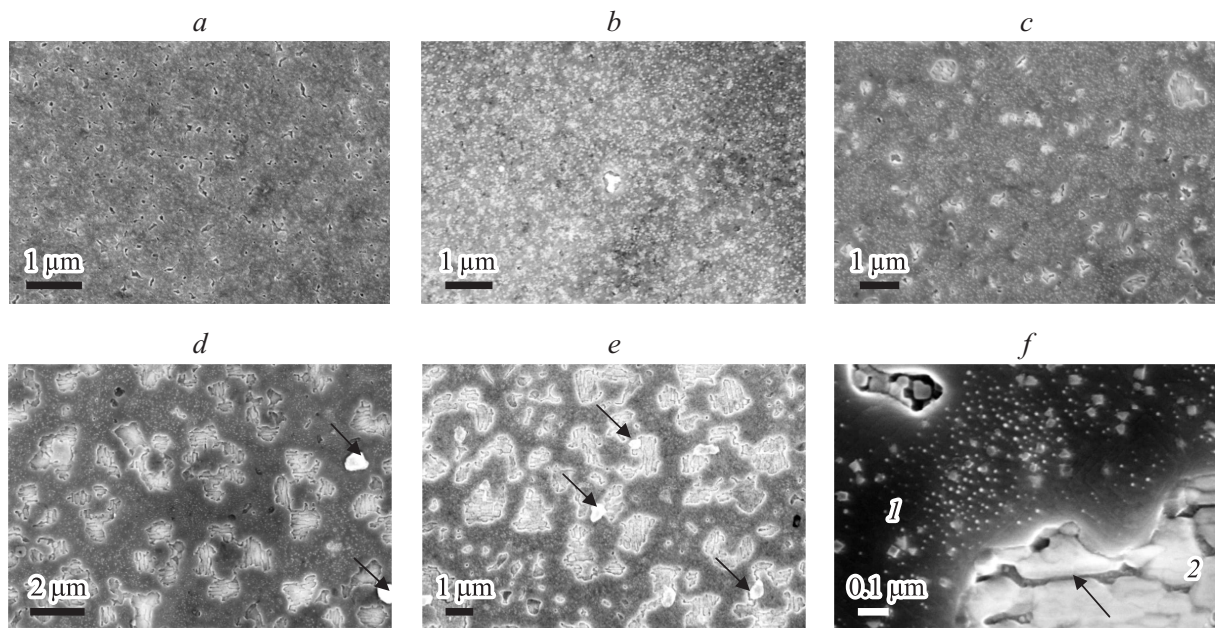


Рис. 1. СЭМ-изображения во вторичных электронах поверхности YBCO-пленок (образцы №1–5), полученных при последовательном увеличении температуры роста: *a* — образец №1, увеличение 49 670; *b* — образец №2, увеличение 44 760; *c* — образец №3, увеличение 39 370; *d* — образец №4, увеличение 23 820; *e* — образец №5, увеличение 25 890. Стрелками указаны частицы CuO. *f* — образец №4, увеличение 271 380. Стрелкой отмечена широкая межгранульная граница.

YBCO известной толщины. Величина угла отклонения среза от кристаллографической плоскости (001) подложек YSZ равнялась 0.1° . Перед напылением подложки проходили стандартный процесс очистки в органических растворителях. Рентгеновский фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Bruker D8 Discover в симметричной ($2\theta-\omega$) геометрии с зеркалом Гёбеля и щелью 1.5 mm на первичном пучке. Щель перед детектором составляла 2 mm. Критическая температура T_c и плотность критического тока j_c при температуре 77 K, удельное сопротивление образцов ρ (100 K) при температуре 100 K измерялись четырехзондовым методом на мостиках размером $400 \times 60 \mu\text{m}$, полученных стандартным фотолитографическим методом с „мокрым“ травлением. Поверхностная морфология пленок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на автоэмиссионных растровых электронных микроскопах Supra 50VP и Neon 40 (изготовитель ZEISS, Германия).

Обсуждение результатов

В таблице представлены значения электрофизических параметров образцов в зависимости от температуры роста T_d . Температура роста увеличивалась последовательно от образца №1 к образцу №5 с шагом в 20° . Эффективная толщина пленок равнялась 70–80 nm. Параметр γ , равный отношению сопротивления пленки при температуре 300 K к сопротивлению при температуре 100 K, характеризует качество межгранульных

связей [11]. В таблице приведены также значения полуширины кривой качания рентгеновского отражения YBCO(005) — $\Delta\omega$. Эта величина характеризует в основном разориентацию направлений оси c блоков мозаики, т.е. качество гетероэпитаксии и структурное совершенство получаемых пленок.

Из таблицы видно, что по мере роста температуры осаждения увеличивается критическая температура и уменьшается параметр $\Delta\omega$ в пленках. Вместе с тем величина плотности критического тока имеет максимум, а удельное сопротивление — минимум при $T_d \approx 740\text{--}760^\circ\text{C}$. Такие зависимости параметров пленок от температуры роста коррелируют с изменением их поверхностной морфологии. На рис. 1 представлены изображения поверхности образцов, полученные методом СЭМ.

Из рис. 1 видно, что по мере увеличения температуры роста в YBCO-пленках происходит развитие внутренней структурной неоднородности. Пленка разделяется на области, имеющие различную характерную микроструктуру

Значения электрофизических характеристик и величины $\Delta\omega$ образцов в зависимости от температуры роста

N	T_d , °C	T_c , K	j_c , MA/cm ²	ρ (100 K), $\mu\Omega$ cm	γ	$\Delta\omega$, degree
1	720	86.1	1.07	219	2.59	0.70
2	740	87.8	2.78	158	2.99	0.55
3	760	89.4	2.67	156	3.1	0.42
4	780	90.3	1.75	304	3.02	0.27
5	800	90.8	1.5	366	3.05	0.27

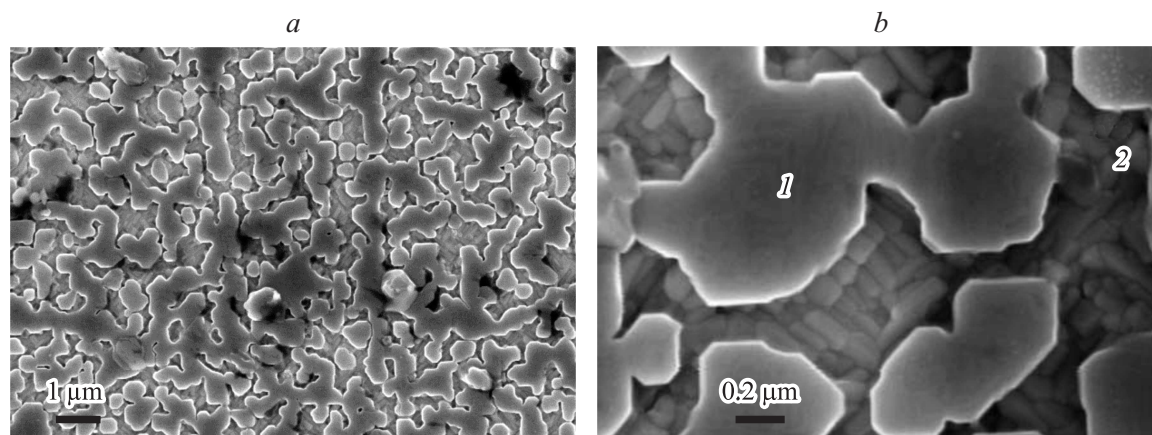


Рис. 2. СЭМ-изображение во вторичных электронах поверхности несверхпроводящей YBCO-пленки. *a* — увеличение 30 790, *b* — увеличение 159 140.

туру двух типов. При большом увеличении (рис. 1, *f*) в области „1“ видна террасная структура пленки. Здесь реализуется механизм послойно-островкового роста: на поверхности ступеней роста образуются островки размером около 10 nm, которые затем коалесцируют. Микроструктура пленки в области „2“ (рис. 1, *f*) заметно отличается от микроструктуры в области „1“. В области „2“ отчетливо выражены межгранульные границы.

В связи со столь значительными отличиями микроструктуры в различных областях исследуемых пленок возникает вопрос об их фазовой однородности. Например, в работе [9] сообщалось о том, что на ранних стадиях роста YBCO на подложках YSZ формируются частицы фазы Y_2BaCuO_5 (211), имеющие характерную продолговатую форму. В нашем случае тщательный рентгенофазовый анализ не выявил, однако, в исследуемых пленках никаких других фаз, кроме фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123). Наблюдались лишь очень слабые рентгеновские рефлексы CuO и Cu_2O . Частицы CuO имеющие, как правило, округлую форму и латеральные размеры до $1 \mu m$, наблюдались в полученных пленках, на рис. 1, *d, e* они указаны стрелками. Кроме того, на одном из образцов с высокой критической температурой ($T_c = 91.7 K$) был проведен рентгеновский элементный микроанализ областей „1“ и „2“. Использовался аналитический модуль растрового электронного микроскопа Supra 50VP — энергодисперсионный рентгеновский спектрометр фирмы „Oxford“. СЭМ-изображение поверхности данного образца показано на рис. 3. Анализ показал, что элементный состав областей пленки с различной микроструктурой идентичен в пределах погрешности данного метода, т.е. с точностью до 5%. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа.

При температуре осаждения $T_d = 800^\circ C$ были также получены YBCO-пленки, в которых участки типа „1“ не образуют полностью связной области. Изображение поверхности такого образца показано на рис. 2. Данная пленка не является сверхпроводящей, а ее сопротивление при комнатной температуре более чем

на два порядка превосходит соответствующее сопротивление образца № 5, в котором участки типа „2“ занимают значительную часть площади подложки, но не нарушают связности областей первого типа (рис. 1, *e*). По-видимому, в данном случае сопротивление пленки в основном определяется сопротивлением межгранульных границ на участках типа „2“.

Таким образом, на основании изложенного можно заключить, что при температуре роста выше $740^\circ C$ фазовый состав пленок не изменяется, но происходит разделение пленок по площади подложки на области с различной микроструктурой. Одна область представляет собой высококачественный слой YBCO, другая — конгломерат кристаллитов YBCO характерной, продолговатой формы и латеральным размерам $200 \times 50 nm$ (рис. 2, *b*), разделенных плохо проводящими границами. Следовательно, уменьшение измеряемой плотности критического тока и повышение удельного сопротивления пленок, наблюдающееся при $T_d > 740^\circ C$ (см. таблицу), объясняется уменьшением эффективного сечения тестовых мостиков, связанных с формированием в растущей пленке областей типа „2“. При более низких температурах роста снижается подвижность адатомов и, таким образом, структурный порядок растущей пленки. Поэтому пленка, полученная при температуре $T_d = 720^\circ C$ и не содержащая областей типа „2“, имеет худшие в серии сверхпроводниковые и структурные характеристики (см. таблицу), хотя на масштабе несколько микрометров имеет более однородную поверхностную морфологию, чем другие образцы. Эта характеристика становится критичной в случае, когда размеры неоднородностей сравнимы с размерами рабочих областей приборов, например, при изготовлении джозефсоновских контактов, а также в задаче создания рабочих элементов ВТСП-боллометров размерами порядка $1 \mu m$ [12].

С целью более детального выяснения вопроса о формировании в YBCO-пленках на фиаците областей с различной микроструктурой на образце, использовавшемся для рентгеновского элементного микроанализа,

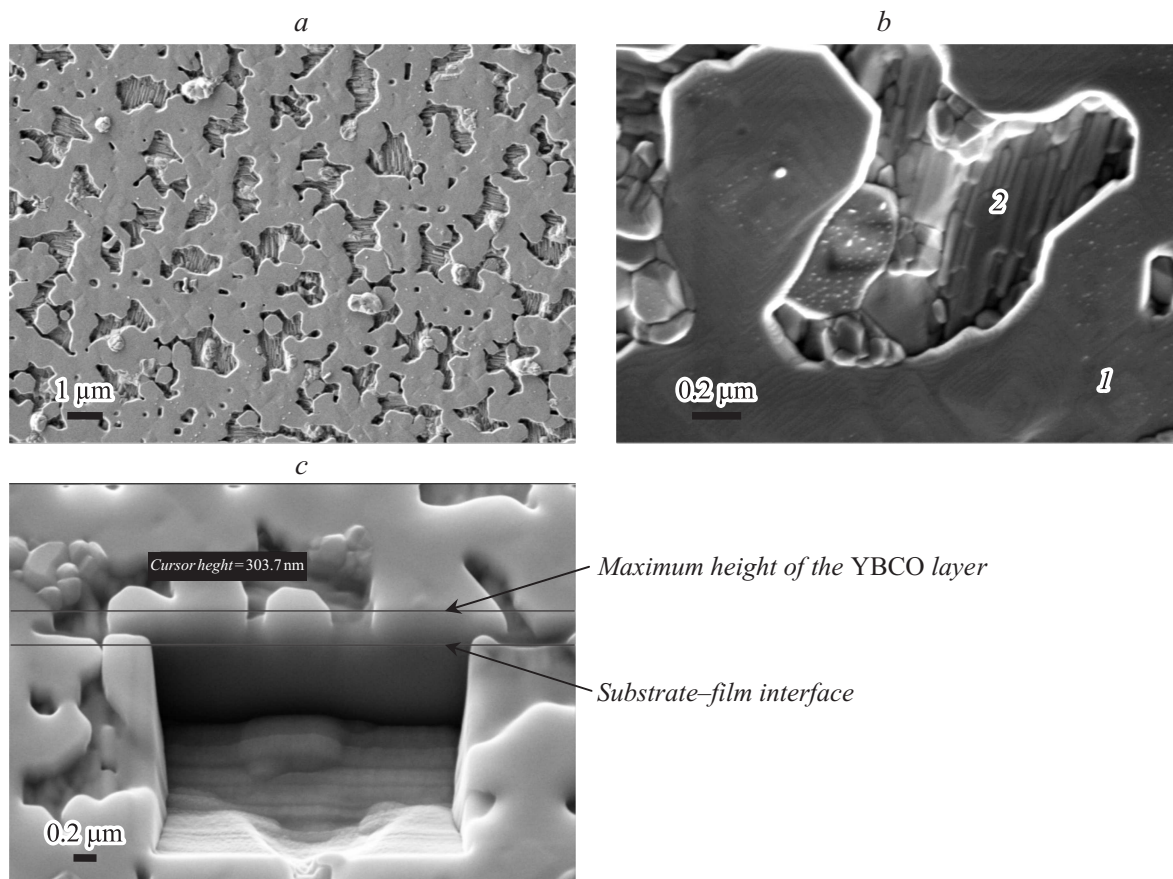


Рис. 3. СЭМ-изображение во вторичных электронах поверхности YBCO-пленки, исследованной методом рентгеновского элементного микроанализа. *a* — увеличение 16 910, *b* — увеличение 122 160, *c* — изображение кратера травления пленки фокусированным пучком ионов Ga⁺. Горизонтальными линиями отмечены граница пленка–подложка и толщина пленки на участках типа „1“. Увеличение 58 870.

было проведено ионное травление участка пленки, которое позволило наблюдать границу между пленкой и подложкой. Для данной операции применялся аналитический автоэмиссионный электронно-ионный (двух-лучевой) растровый микроскоп Neop 40. Травление осуществлялось фокусированным пучком ионов Ga⁺ с энергией 30 keV. Из рис. 3, *c* на котором показан кратер травления образца ионным пучком, видно, что рост слоев YBCO на участках с микроструктурой типов „1“ и „2“ (рис. 1, *f*, 2, *b*, 3, *b*) начинается одновременно. Причем толщина гранулированного слоя в 2 раза меньше толщины гладкого слоя. На участках типа „1“ (рис. 3, *b*) видны ступени и пирамиды роста. Рентгенофазовый анализ показал для данного образца эффективную толщину фазы YBa₂Cu₃O₇, равную 240 nm. Толщина гладкого слоя YBCO, определенная по кратеру травления, составила 300 nm. Таким образом, можно оценить долю x площади поверхности, занимаемую участками пленки с микроструктурой типа „2“: $(1 - x)300 + x300/2 = 240$. Отсюда имеем $x = 0.4$. Согласно рис. 3, *a*, эта оценка выглядит разумной.

Нужно отметить, что процентное соотношение по площади участков пленки с различной микроструктурой

определяется температурой роста и практически не зависит от толщины пленки, как это наблюдалось для пленок с эффективной толщиной фазы YBa₂Cu₃O₇ 10, 80 и 240 nm, выращенных при температуре $T_d = 800^\circ\text{C}$. Кроме того, на это соотношение, по-видимому, очень слабо влияет и скорость роста пленки, зависящая от рабочего давления и геометрии напыления. Так, поверхностная морфология пленки, полученной при $T_d = 800^\circ\text{C}$ в условиях сверхнизкой (около 3 nm/h) скорости роста, реализующейся в осевой геометрии напыления на обратную сторону подложки [13], соответствовала морфологии пленок, полученных при той же температуре и скорости роста 40 nm/h и более. В качестве возможных причин формирования областей второго типа можно предполагать пластическую релаксацию слоев и диффузию примесей, но данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Заключение

Формирование поверхностной морфологии YBCO-пленок, выращиваемых методом магнетронного напыления на флюоритовых подложках, имеет характерную особенность. При температуре роста, превышающей

некоторый уровень, который в нашем случае составляет $T_d \approx 740^\circ\text{C}$, происходит разделение растущей пленки на области с сильно различающейся микроструктурой. Области первого типа являются слоем YBCO с гладкой поверхностью, структурные и электрофизические характеристики которого повышаются с ростом температуры осаждения. В областях второго типа сильно выражены межкристаллитные границы, препятствующие протеканию тока. В случае, когда участки первого типа не образуют связной области, YBCO-пленка становится несверхпроводящей, а ее сопротивление при комнатной температуре возрастает более чем на 2 порядка. При этом важно отметить, что, несмотря на существенные изменения поверхностной морфологии, интегральный фазовый состав пленки сохраняется при повышении температуры роста от 720 до 800°C . В областях обоих типов происходит послойно-островковый рост YBCO по механизму Фольмера–Вебера. При этом гладкие области имеют примерно в 2 раза большую скорость роста по толщине, чем гранулированные. Распределение же участков с различной микроструктурой по площади пленки не зависит от ее толщины и определяется температурой подложки. Получены YBCO-пленки на фиаците, имеющие однородную морфологию поверхности и достаточно высокие электрофизические характеристики: критическая температура $T_c = 87.8\text{ K}$, плотность критического тока $j_c = 2.78\text{ MA/cm}^2$, удельное сопротивление при температуре 100 K $\rho(100\text{ K}) = 158\text{ }\mu\Omega\text{ cm}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-08-01048-а. Аналитические исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИФМ РАН.

Список литературы

- [1] Gong J.P., Kawasaki M., Fujito K., Tsuchiya R., Yoshimoto M., Koinuma H. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 5. P. 3280–3287.
- [2] Pennycook S.L., Chisholm M.F., Jesson D.E., Feenstra R., Zhu S., Zheng X.Y., Lowndes D.J. // Physica C. 1992. Vol. 202. P. 1–11.
- [3] Develos-Bagarinao K., Yamasaki H., Nie J.C., Nakagawa Y. // Supercond. Sci. Technol. 2005. Vol. 18. P. 667–674.
- [4] Гундарева И.И., Губанков В.Н., Дивин Ю.Я. // Журн. РЭ. 2013. № 3. С. 1–21.
- [5] Olsson H.K., Nilsson P.-Å., Ivanov Z., Koch R.H., Stepanov E.A., Tzalenchuk A.Ya. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61. N 7. P. 861–863.
- [6] Белов Р.К., Варганов А.В., Володин Б.А., Воробьев А.К., Гапонов С.В., Дроздов Ю.Н., Клоенков Е.Б., Морозов К.В., Павлов С.А., Парафин А.Е., Таланов В.В. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 11. С. 1–5.
- [7] Арендт Поль Н. Получение подложек для ВТСП-материалов второго поколения методом IBAD / В кн. „Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников“ / Под ред. А. Гояла. Пер. с англ. М.: ЛКИ, 2009. 432 с.
- [8] Gao J., Wong W.H. // Physica C. 1995. Vol. 251. N 3. P. 330–336.
- [9] Alarco J.A., Brorsson G., Olin H., Olsson E. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 6. P. 3202–3204.
- [10] Мастеров Д.В., Павлов С.А., Парафин А.Е., Дроздов Ю.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 109–113.
- [11] Cukauskas E.J., Allen L.H., Sherrill G.K., Holm R.T., Vold C. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 11. P. 6780–6787.
- [12] Hammar A., Cherednichenko S., Bevilacqua S., Drakinskiy V., Stake J. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Techn. 2011. Vol. 1. N 2. P. 390–394.
- [13] Востоков Н.В., Дроздов Ю.Н., Мастеров Д.В., Павлов С.А., Парафин А.Е. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 18. С. 60–66.