

## Особенности эпитаксиального роста YBCO в окнах задающей маски

© Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин

Институт физики микроструктур РАН,  
ФИЦ „Институт прикладной физики Российской академии наук“,  
Нижний Новгород, Россия  
E-mail: parafin@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Посвящена исследованию морфологии и электрофизических характеристик эпитаксиальных пленок YBCO, полученных методом лазерного распыления, при осаждении YBCO в окна задающей маски (ЗМ). Совершенствованию морфологии пленки YBCO посвящено большое количество работ, где снижение плотности и размеров дефектов в пленках YBCO осуществляется, за счет снижения температуры роста, но при этом одновременно ухудшаются и электрофизические параметры пленок. Кардинальное отличие нашего подхода, а именно, использование предложенного нами метода задающей маски, заключается в том, что мы осаждаем YBCO на подложку с заранее сформированной маской, задающей топологию структуры. Нами показано, что морфология пленки YBCO вблизи границы с ЗМ может радикально отличаться от морфологии пленки YBCO в широких областях вдали от границы ЗМ. При этом в режиме роста, оптимальном по электрофизическим характеристикам, пленка YBCO в узких протяженных окнах ЗМ обладает совершенной („very smooth“) поверхностью, тогда как плотность дефектов на участках пленки вдали от границы пленка — ЗМ составляет величину более  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Наблюдаемый эффект открывает возможность формирования YBCO-структур с бездефектными областями в нужных местах подложки, и затем воспроизводимого формирования в этих областях критических элементов схемы субмикронного масштаба.

**Ключевые слова:** нано- и микроструктуры, дефекты, рост в локальных областях, YBCO.

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52801.07NN

### 1. Введение

Технология изготовления структур на основе пленок высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (YBCO) к настоящему времени достигла высокого уровня. Однако задача получения YBCO пленок, либо отдельных элементов с большой плотностью критического тока и одновременно обладающих совершенной („very smooth“) поверхностью является актуальной. Это связано с тем, что пленки YBCO с лучшими электрофизическими характеристиками, как правило, содержат крупные структурные дефекты различных типов.

Вопрос снижения дефектности YBCO пленок исследовался ранее во многих работах (см., например, [1–3]). Снижение дефектности и повышение гладкости поверхности пленки достигалось снижением температуры роста. При этом, одновременно со снижением дефектности, ухудшались электрофизические параметры пленки. И здесь приходилось идти на определенный компромисс, а, именно, использовать пленки, выращенные при низкой температуре, с приемлемой морфологией, но с пониженными электрофизическими параметрами. При этом в таких „компромиссных“ пленках все равно присутствуют многочисленные дефекты структуры и преципитаты, но с несколько пониженной плотностью и меньшими размерами. Это ограничивает возможности воспроизводимого создания приборов с элементами субмикронных размеров, обладающих предельно

высокими характеристиками. В настоящей работе мы демонстрируем возможности предложенного нами метода задающей маски (ЗМ) для кардинального решения вопроса о создании в заданных местах подложки областей YBCO пленки, обладающих совершенной („very smooth“) поверхностью при сохранении высоких электрофизических параметров сверхпроводника. Такими заданными местами являются протяженные области шириной несколько микрометров, представляющие собой окна в задающей маске. В такой структуре при осаждении YBCO проявляются геттерирующие свойства ЗМ, приводящие к тому, что вдоль границы ЗМ образуется область шириной в несколько микрометров, обладающая совершенной („very smooth“) поверхностью и полностью свободная от дефектов, наблюдаемых в сканирующий электронный микроскоп. Такая же совершенная область пленки YBCO возникает и в узких протяженных окнах задающей маски. При этом температура роста остается высокой и оптимальной с точки зрения электрофизических характеристик пленки сверхпроводника. В результате формируется структура, в которой YBCO пленка на больших площадях остается дефектной, а в протяженных окнах ЗМ шириной в несколько микрометров получается гладкой. Причем и на больших площадях, и в узких окнах ЗМ электрофизические характеристики пленки YBCO предельно высокие. Это открывает возможность воспроизводимо

формировать сложную топологию схемы с субмикронными элементами: сначала формируется структура из YBCO пленки с бездефектными областями в нужных местах, а затем воспроизводимо в этих местах создаются критические элементы схемы субмикронного масштаба. Важно, что электрофизические характеристики критических YBCO элементов при этом остаются предельно высокими.

Рассматриваемый метод задающей маски был предложен нами ранее для изготовления планарных структур на основе пленок YBCO. По сравнению с другими методами формирования YBCO-структур метод ЗМ имеет ряд преимуществ, которые были продемонстрированы в работах авторов настоящей статьи [4–6]. Основной особенностью метода ЗМ является то, что осаждение YBCO проводится на заключительной стадии формирования топологии структуры, при этом в окнах ЗМ формируется сверхпроводящая пленка YBCO, а на поверхности ЗМ — разделительные области.

В настоящей работе представлены результаты изучения закономерностей образования дефектов в пленке при осаждении YBCO в окна ЗМ методом лазерного распыления. Особое внимание уделено образованию областей пленки, обладающих совершенной („very smooth“) поверхностью и полностью свободных от дефектов, при сохранении предельных электрофизических характеристик пленки.

## 2. Технология формирования YBCO структур методом задающей маски

В работе использовались монокристаллические ( $r$ -срез) сапфировые подложки размером  $10 \times 10$  mm. Были использованы четыре варианта материала ЗМ:

1. Однослойная ЗМ — „coldCeO<sub>2</sub>“ — аморфный оксид церия толщиной  $1.5 \mu\text{m}$ , осажденный без нагрева подложки. Перед формированием ЗМ этого типа на всю поверхность подложки предварительно осаждался эпитаксиальный подслои оксида церия.

2. Двухслойная ЗМ — „coldCeO<sub>2</sub>/hotCeO<sub>2</sub>“ — сначала на подложку без нагрева осаждался слой аморфного оксида церия coldCeO<sub>2</sub> толщиной 100 nm, затем — 50 nm оксида церия hotCeO<sub>2</sub> при температуре эпитаксиального роста. При использовании этого типа ЗМ эпитаксиальный подслои оксида церия формируется только в окнах.

3. ЗМ „острова“ — в этом варианте материалом ЗМ является поверхность сапфировой подложки, которая разделяет области, покрытые подслоем эпитаксиального оксида церия. Такие „острова“ из эпитаксиального оксида церия толщиной 50 nm на сапфировой подложке были получены в результате химического травления структуры, сформированной ранее при осаждении YBCO на подложку с двухслойной ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>/hotCeO<sub>2</sub>“.

4. ЗМ „coldYBCO“ — на подложку без нагрева осаждался слой аморфного coldYBCO толщиной 250 nm.

Перед формированием ЗМ этого типа на всю поверхность сапфировой подложки предварительно осаждался эпитаксиальный подслои оксида церия

При использовании всех типов ЗМ топологический рисунок формировался методом взрывной фотолитографии (lift-off), проводимой на аморфных слоях coldCeO<sub>2</sub> и YBCO, осаждаемых без нагрева подложки. Для проведения фотолитографии использовалась установка совмещения и экспонирования MJB4 с оптикой UV400 ( $\lambda = 350\text{--}400$  nm).

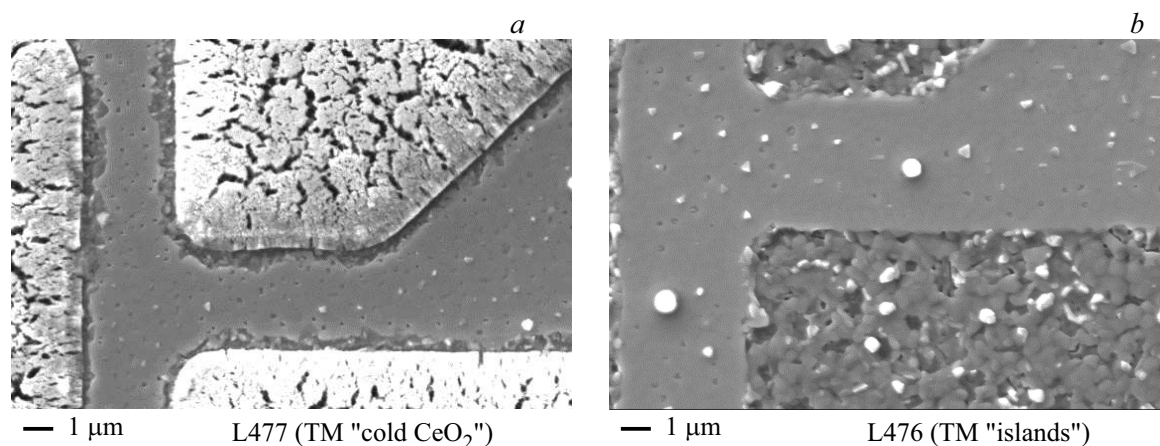
После формирования ЗМ на подложку осаждался слой YBCO при температуре эпитаксиального роста. В результате в окнах маски, т.е. на эпитаксиальном CeO<sub>2</sub>, формировались сверхпроводящие элементы заданного рисунка, а между ними — разделительные области.

Осаждение применяемых материалов проводилось методом лазерного распыления. Использовался эксимерный лазер LPX200, смесь KrF, длина волны лазерного излучения 248 nm, длительность импульса 27 ns, энергия в импульсе 350 mJ (импульсная мощность 13 MW), частота повторения 50 Hz. Оптическая система, обеспечивающая фокусировку лазерного пучка на поверхности мишени, состоит из кварцевых призмы и линзы с фокусным расстоянием 30 cm. Размер лазерного пучка на поверхности мишени  $1 \times 4$  mm. Плотность энергии на поверхности мишени составляет  $\sim 10$  J/cm. Расстояние от мишени до подложки составляет 60 mm. Для исключения локального перегрева мишени и для обеспечения равномерной выработки применялось вращение и осевое перемещение мишени. Распыление мишени проводилось в атмосфере кислорода при давлении 20 Pa. Скорость роста составила  $0.3 \text{ \AA}$  за импульс. Нагрев подложки проводился излучением. Нагреватель представляет собой кварцевую трубу диаметром 30 mm с резистивной спиралью из жаростойкой нержавеющей стали. Подложка располагается внутри нагревателя на расстоянии 1 cm от края нагревателя.

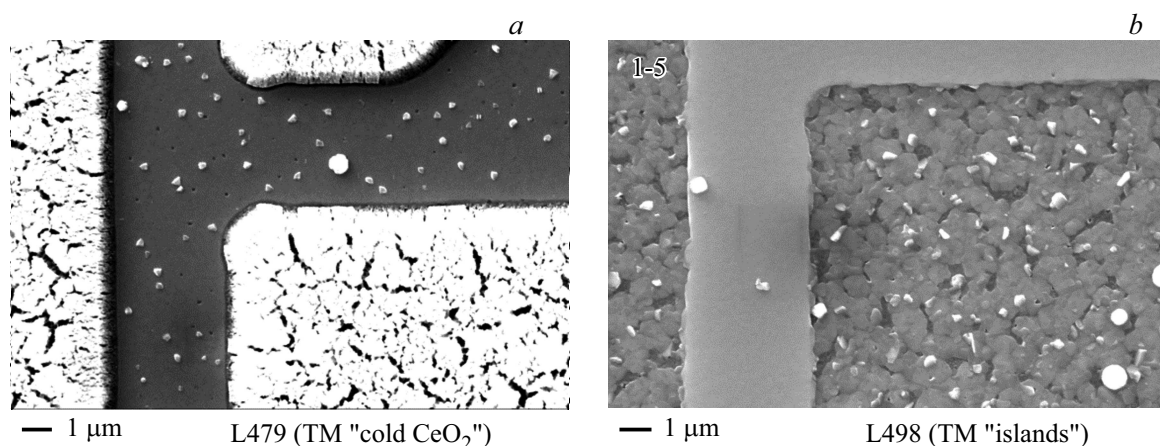
Температурой роста мы будем называть температуру контрольной термопары, когда ее спай, при предварительном снятии температурного профиля в реакторе, находится в месте расположения подложки. Поскольку нагрев производится излучением, реальная температура подложки отличается от температуры спаи контрольной термопары. Следует отметить также, что подложки с разным типом ЗМ могут иметь отличающиеся температуры при формально одинаковых условиях роста.

Эпитаксиальный рост CeO<sub>2</sub>(001) проводился при температуре 950°C, при осаждении эпитаксиального YBCO(001) температура роста варьировалась от 835°C до 888°C. После завершения процесса осаждения в ростовую камеру напускался кислород до атмосферного давления, после чего нагреватель подложки выключался.

Контакты к сформированным структурам изготавливались методом термического распыления. Материал контактов — серебро толщиной 100–200 nm.



**Рис. 1.** Морфология поверхности YBCO в структурах L477 и L476. Структуры получены при температуре роста 888°C. Увеличение 50'000.



**Рис. 2.** Морфология поверхности YBCO в структурах L479 и L498. Структуры получены при температуре роста 866°C. Увеличение 50'000.

### 3. Морфология и электрофизические свойства YBCO структур

Исследования морфологии поверхности структур проводились на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss EVO 10 (изображения получены во вторичных электронах). Измерение электрических характеристик структур проводилось четырехзондовым методом в сосуде Дьюара с жидким азотом.

На рассмотренном в данной работе массиве структур с различными вариантами материала ЗМ была прослежена динамика изменения морфологии эпитаксиальной сверхпроводящей пленки YBCO при изменении температуры роста:

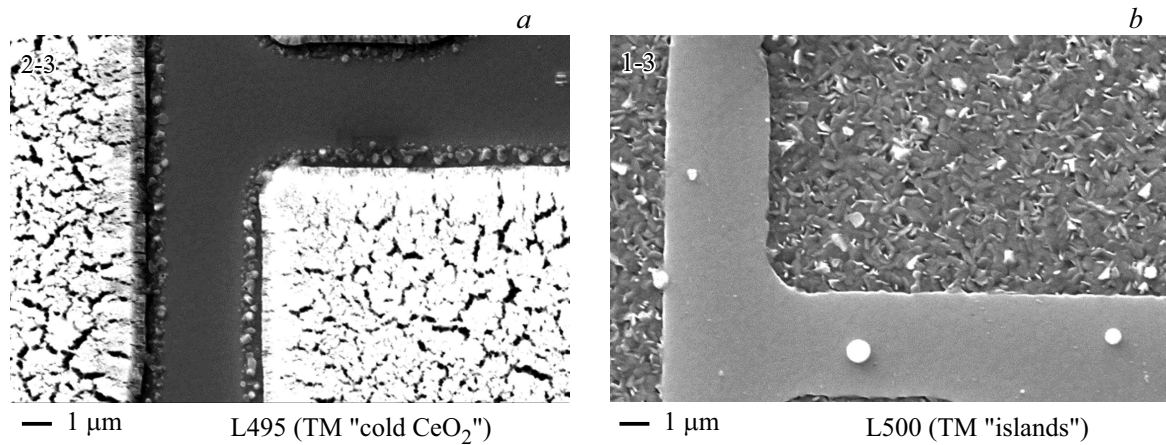
- наличие, либо отсутствие различных типов дефектов;
- различие в плотности дефектов в локальных областях микронного размера и „широких“ областях пленки;
- влияние границы ЗМ — пленка YBCO на наличие или отсутствие дефектов различных типов вблизи нее, т.е. проявление геттерирующих свойств ЗМ, приводя-

щих к возникновению области гладкой пленки вблизи такой границы.

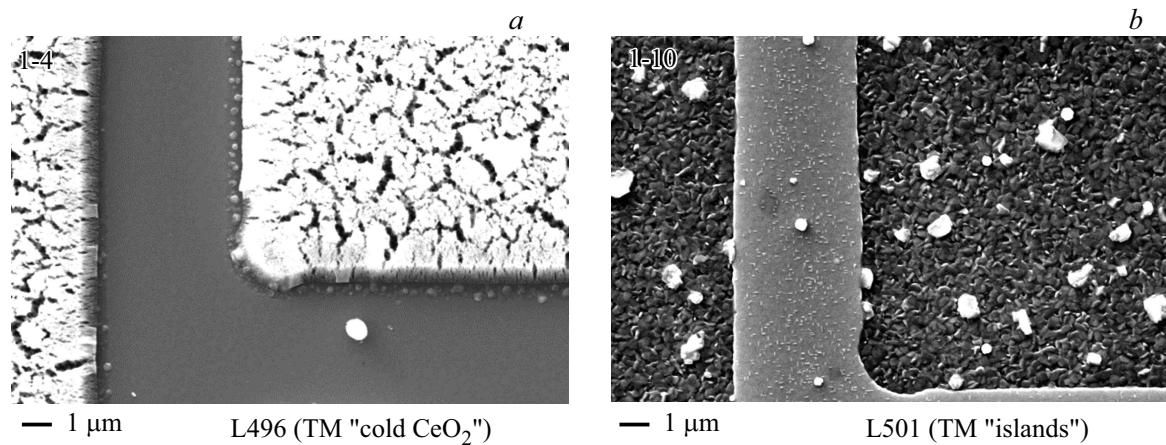
Характерные изменения в морфологии поверхности YBCO пленки при уменьшении температуры роста от 888°C до 835°C продемонстрированы на фотографиях поверхности структур L477, L479, L495, L496, изготовленных на подложке с однослойной ЗМ coldCeO<sub>2</sub>, и структур L476, L498, L500, L501, где в качестве ЗМ использовалась поверхность сапфира („острова“) (см. рис. 1–4). На структурах с другими вариантами ЗМ морфология изменяется примерно так же.

В пленках YBCO, полученных методом лазерного распыления, наблюдаются три основных типа дефектов: преципитаты CuO, представляющие собой ограниченные частицы неправильной формы и размерами ~ 0.5 μm, поры и круглые конденсационные капли YBCO. Перечисленные типы дефектов хорошо видны на рис. 5, на котором для примера приведен увеличенный фрагмент фотографии структуры L479.

В окнах ЗМ могут возникать специфические дефекты, представляющие собой крупные преципитаты с высо-



**Рис. 3.** Морфология поверхности YBCO в структурах L495 и L500. Структуры получены при температуре роста 851°C. Увеличение 50'000.



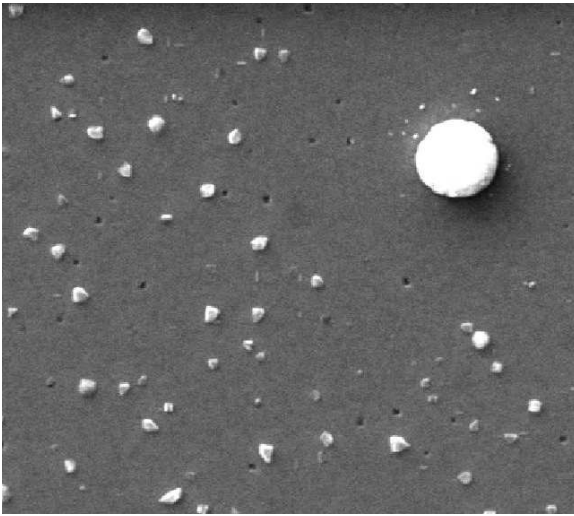
**Рис. 4.** Морфология поверхности YBCO в структурах L496 и L501. Структуры получены при температуре роста 835°C. Увеличение 50'000.

кой плотностью, локализованные вдоль границы ЗМ в узкой полосе шириной меньше одного микрометра. На всех структурах, полученных нами методом лазерного распыления, присутствуют конденсационные капли. Эти капли являются артефактом лазерного распыления, который возникает в результате конденсации материала в газовой фазе. Капли имеют размеры до  $2\ \mu\text{m}$ , и при падении на подложку не мигрируют по ее поверхности, а сразу закрепляются в том месте, куда упали, поэтому геттеризирующие свойства ЗМ на них не действуют. Плотность конденсационных капель составляет величину около  $2 \cdot 10^5\ \text{cm}^{-2}$ , плотность преципитатов и пор в широких областях YBCO пленки значительно больше — до  $10^8\ \text{cm}^{-2}$ .

Фотографии структур L477 (ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>“) и L476 (ЗМ „острова“), выращенных при температуре 888°C показаны на рис. 1. Морфология пленок YBCO на этих подложках слабо различается как по наличию дефектов, так и по их плотности: вдоль границы маска-пленка наблюдается полоса шириной около  $1\ \mu\text{m}$ , свободная от преципитатов CuO, но для пор этого эффекта нет.

Плотность преципитатов и пор одинакова как в широких областях, так и вблизи границы ЗМ, составляет  $10^8\ \text{cm}^{-2}$  и максимальна для рассматриваемого в статье массива структур.

Фотографии структур L479 (ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>“) и L498 (ЗМ „острова“), выращенных при температуре 866°C, показаны на рис. 2. Морфология пленки на образце L479 и в широких, и в локальных областях аналогична морфологии пленки на образце L477. Плотность преципитатов и пор уменьшилась незначительно. На образце L498 на мостиках шириной  $4\ \mu\text{m}$  пленка свободна как от преципитатов CuO, так и от пор (плотность дефектов менее чем  $10^5\ \text{cm}^{-2}$ ). Мы будем называть пленку с такой плотностью дефектов „very smooth“. В широких областях поверхность „very smooth“ наблюдается только вблизи границы ЗМ, на остальной части широкой области концентрация CuO-преципитатов практически не изменилась, что хорошо видно на рис. 6 (структура L498) при меньшем увеличении. Не исключено, что реальные температуры роста при осаждении YBCO на структуры L479 и L498 были различны из-за разного



**Рис. 5.** Фрагмент структуры L479 с дефектами, характерными для эпитаксиальных пленок YBCO при лазерном напылении: одна конденсационная капля (светлая, круглой формы); преципитаты (в большом количестве, светлые, неправильной формы); поры (в большом количестве, темные, неправильной формы).

типа ЗМ, а именно L479 выглядит как пленка с более высокой температурой роста, чем L498 (рис. 2).

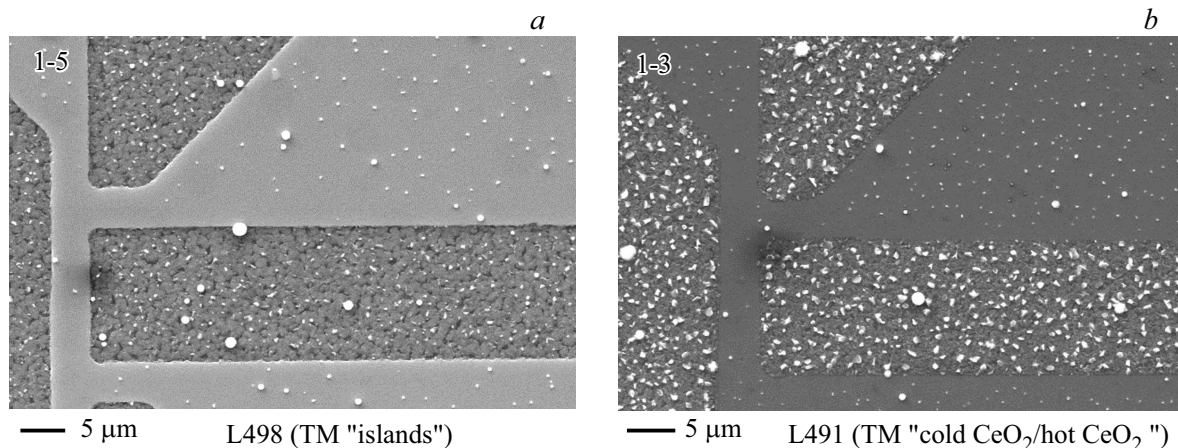
При осаждении YBCO на подложки с другими вариантами ЗМ — на образцах L491 с ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>/hotCeO<sub>2</sub>“ (рис. 6) и L492 с ЗМ „coldYBCO“ (фото не приведено), полученных при температуре роста 866°С, в локальных областях плотность CuO-преципитатов уменьшилась. Вдоль границы ЗМ образовалась область, свободная от преципитатов, шириной большей, чем при температуре роста 888°С. На этих же образцах произошло заметное уменьшение плотности пор. рис. 6 демонстрирует гетерирующие свойства ЗМ, на нем хорошо видно образование области гладкой пленки вдоль границы ЗМ при наличии преципитатов на остальной части широкой области YBCO пленки. Этот эффект — наличие области

гладкой пленки в узких областях и наличие преципитатов в широких — наблюдался во всех исследуемых структурах при более низких температурах роста. Плотность дефектов в узких областях при этом составила величину менее чем 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>.

На всех структурах, выращенных при температуре роста 851°С, в узких областях было отмечено наличие пленки „very smooth“. Фотографии структур приведены на рис. 3: L495 с ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>“ и L500 с ЗМ „острова“. На рис. 7 приведены фотографии с разными увеличениями широкой области пленки YBCO на структуре L495, демонстрирующие наличие преципитатов и пор вдали от границы ЗМ, плотность преципитатов здесь составляет 10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup>. Плотность преципитатов в узких областях составляет величину менее чем 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>.

При дальнейшем снижении температуры роста до 835°С поверхность пленки в локальных областях также свободна от дефектов (плотность менее чем 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>). Фотографии структур приведены на рис. 4: L496 с ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>“ и L501 с ЗМ „острова“. На образце L501 возникают нанометровые выросты, ориентированные во взаимно перпендикулярных направлениях и, возможно, представляющие собой „a-фазу“ YBCO, которая наблюдалась различными исследовательскими группами [7,8]. Наблюдаемое различие в морфологии может быть связано с различием температур роста для подложек L496 и L501 с разными масками, о чем говорилось выше.

Отметим, что на фотографиях структур L495 (рис. 3) и L496 (рис. 4), выращенных на ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>“ при температурах 851°С и 835°С соответственно, видно, что вдоль границ ЗМ локализованы крупные преципитаты с высокой плотностью, между которыми сформировалась область гладкой пленки. На приведенной фотографии (рис. 3, структура L495) ширина области гладкой пленки составляет 2.8 μm на 4 μm мостике, а на мостиках шириной 10 μm размер этой области — 8 μm (фото не приведено). На структурах L500 (рис. 3) и (рис. 4) L501 с ЗМ „острова“, выращенных при тех же температурах, такого явления не наблюдается. Выяснение природы этого эффекта и состава наблюдаемых преципитатов



**Рис. 6.** Структуры L498 и L491, выращенные при температуре 866°С. Увеличение 15/500.

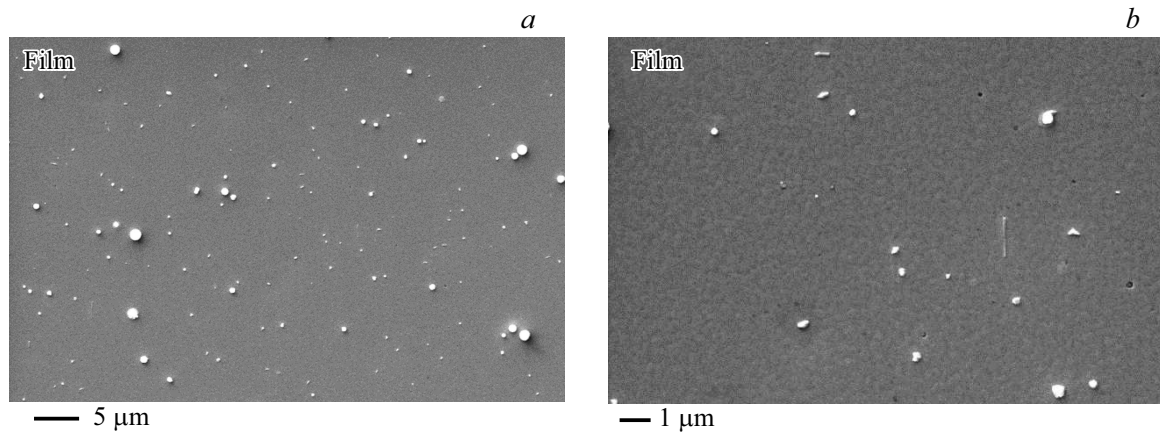


Рис. 7. Фотографии с разными увеличениями (15'500 и 50'000) широкой области пленки YBCO на структуре L495.

выходит за рамки данной работы, и требует дополнительных исследований.

Наблюдаемые изменения морфологии поверхности при снижении температуры роста от 888 до 835°C могут быть объяснены тем, что при более высокой температуре происходит реиспарение бария с поверхности роста, состав пленки обогащается иттрием и медью, и этот „лишний“ материал формирует дефекты — частицы вторичных фаз. Граница маски является геттером для лишнего материала, что ведет к образованию гладкой пленки в локальных областях. Это хорошо видно на примере структур L498 на подложке с ЗМ „острова“ и L491 на подложке с ЗМ „coldCeO<sub>2</sub>/hotCeO<sub>2</sub>“ при температуре 866°C (рис. 6). В результате при снижении температуры роста пленка YBCO в локальных областях становится практически свободной от дефектов (плотность менее чем 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>). Плотность дефектов на широких областях пленки остается высокой.

Измерение электрических свойств показало высокие характеристики на всех без исключения образцах, рассматриваемых в данной работе: критическая температура около 88 К, плотность критического тока более 3 МА/см<sup>2</sup> при  $T = 77$  К.

#### 4. Заключение

При осаждении YBCO на структуру с задающей маской методом лазерного распыления могут быть получены протяженные области пленки с гладкой поверхностью шириной в несколько микрометров, обладающие, вместе с тем, высокими электрофизическими характеристиками: критическая температура около 88 К, плотность критического тока более 3 МА/см<sup>2</sup> при  $T = 77$  К. Тогда как плотность дефектов на участках пленки вдали от границы задающей маски остается высокой и составляет величину более 10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup>.

При лазерном осаждении YBCO на подложки с задающей маской в диапазоне температур 888–835°C наблюдается четыре типа дефектов: преципитаты CuO;

другие крупные преципитаты, локализованные вдоль границы задающей маски; поры; конденсационные капли. Капли являются артефактом лазерного напыления, их плотность составляет около 2 · 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>, она одинакова как в узких окнах задающей маски, так и на больших областях пленки, и не зависит от температуры роста. Плотность таких дефектов, как преципитаты и поры, сильно отличается на широких участках пленки и в окнах задающей маски шириной в несколько микрометров. На больших площадях при температуре роста 888°C плотность преципитатов CuO и пор составляет около 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. При уменьшении температуры роста плотность дефектов на больших площадях, как это и должно быть, снижается (10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup> при 851°C).

В окнах же задающей маски шириной в несколько микрометров динамика изменения плотности дефектов заметно другая.

– При температуре роста 888°C плотность дефектов в узких областях соответствует плотности дефектов в широких областях, т.е. 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. Но при снижении температуры роста, начиная с 866°C, в узких окнах задающей маски образуется область гладкой пленки с плотностью дефектов менее чем 10<sup>5</sup> на см<sup>-2</sup> (меньше чем 1 дефект на 1000 μм<sup>-2</sup>).

– На подложках с однослойной задающей маской из аморфного оксида церия могут образовываться крупные преципитаты с высокой плотностью, локализованные вдоль границы задающей маски. При этом в области между полосами локализованных дефектов возникает область гладкой пленки шириной до 8 μм с плотностью дефектов менее чем 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup> (меньше чем 1 дефект на 1000 μм<sup>-2</sup>).

Таким образом, показано, что при осаждении YBCO методом лазерного распыления задающая маска является эффективным геттером для дефектов, что приводит к образованию достаточно широкой (единицы μм) области гладкой пленки вблизи границы задающей маски. Этот эффект наблюдается для различных типов задающей маски, использованных в данной работе.

Наблюдаемый эффект дает возможность формировать топологию YBCO структуры с гладкими областями микронных размеров в тех местах, где должны быть расположены критические элементы сверхпроводящей схемы. Поэтому применение метода задающей маски совместно с методами ионного травления или ионной имплантации может быть перспективно для создания структур с элементами субмикронных размеров.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-01006. В работе использовалось оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] <https://www.ceraco.de/ybco-films/film-types/>
- [2] R.I. Chakalova, T.J. Jackson, G. Passerieux, I.P. Jones, P. Mikheenko, C.M. Muirhead, C.N.W. Darlington. *Phys. Rev. B* **70**, 214504, (2004).
- [3] J.-C. Nie, M. Koyanagi, A. Shoji. *Appl. Surf. Science* **172**, 207, (2001).
- [4] Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, П.А. Юнин. *Письма в ЖТФ* **42**, 11, 82 (2016).
- [5] Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, Е.В. Скороходов. *ФТТ* **62**, 9, 1398 (2020).
- [6] Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, П.А. Юнин. *ЖТФ* **90**, 10, 1677 (2020).
- [7] A.C. Westerheim, Alfredo C. Anderson, D.E. Oats, S.N. Basu, D. Bhatt, M.J. Cima. *J. Appl. Phys.* **75**, 1, 393 (1994).
- [8] S.J. Pennycook, M.F. Chisholm, D.E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X.Y. Zheng, D.J. Lowndes. *Physica C* **202**, 1 (1992).

Редактор Д.В. Жуманов