

02,08

Характеристики структур $YBCO|CeO_2|Al_2O_3$ при уменьшении толщины подслоя оксида церия

© А.В. Боряков, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин[¶], П.А. Юнин

Институт физики микроструктур РАН — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения „Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук“, Нижний Новгород, Россия

[¶] E-mail: parafin@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Исследованы транспортные свойства, морфология поверхности и структура эпитаксиальных пленок высокотемпературного сверхпроводника $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) при уменьшении толщины эпитаксиального буферного слоя CeO_2 на сапфире. Показано, что критическая температура и критическая плотность тока пленок YBCO сохраняют высокие значения ($T_c > 87$ K, $J_c(77$ K) > 2 MA/cm²) при уменьшении толщины подслоя CeO_2 от 100 до 1.2 nm. Пленки YBCO остаются сверхпроводящими ($T_c > 83$ K) на слое CeO_2 с эквивалентной толщиной 0.1 nm.

Ключевые слова: нано- и микроструктуры, формирование топологии структуры, рост в локальных областях, высокотемпературные сверхпроводники.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58235.20NN

1. Введение

В настоящее время криогенная электроника на основе сверхпроводящих структур имеет обширный спектр приложений. Это связано с тем, что методы исследования и технология изготовления структур на основе пленок высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) достигли высокого уровня (см., например, [1–5]). Для различных применений на основе джозефсоновских контактов ВТСП были разработаны стандарты напряжения [2,3,6], генераторы ТГц-сигналов [7,8], детекторы [9–12], малощумящие усилители и смесители [13,14]. Вследствие низкого поверхностного сопротивления, ВТСП-пленки используются в высокочастотных устройствах: резонаторах, фильтрах [15] и детекторах [16]. В сильноточной электронике также используются пленочные ВТСП-ограничители тока [17].

Однако при всем многообразии методов нанесения пленок YBCO, проведения оптической или электронной литографии, а также методов травления пленок YBCO, технологический маршрут формирования электронных схем следующий:

- нанесение на подложку пленки YBCO;
- создание оптической или электронной литографией защитной маски, задающей топологию схемы;
- операция травления YBCO [18,19] или операция ионной имплантации [20–22].

Высокая чувствительностью свойств пленок YBCO к внешним воздействиям приводит к тому, что используемые операции травления или ионной имплантации ухудшают конечные параметры формируемых структур.

Мы предлагаем альтернативный технологический маршрут, используя следующие особенности роста YBCO на сапфире:

- пленки YBCO на сапфире с подслоем эпитаксиального оксида церия (CeO_2) имеют высокие электрофизические характеристики [23,24];
- пленки YBCO, осаждаемые в тех же режимах на подложки сапфира (Al_2O_3) без подслоя CeO_2 , не являются сверхпроводящими.

Предлагаемая последовательность операций следующая:

- на подложке из сапфира со сплошным подслоем CeO_2 формируется защитная маска заданной топологии из фоторезиста или электронного резиста;
- проводится травление CeO_2 до сапфира;
- на сформированные травлением „острова“ CeO_2 на Al_2O_3 осаждается YBCO в режиме эпитаксиального роста.

В результате на „островах“ CeO_2 формируются сверхпроводящие элементы схемы, а между ними, на поверхности сапфира — разделительные несверхпроводящие области, служащие изолятором между сверхпроводящими элементами. При такой последовательности операций травление пленки YBCO фактически заменяется травлением пленки CeO_2 . Сформировав на сапфировой подложке топологию схемы из эпитаксиального оксида церия, мы получаем топологию сверхпроводящей схемы непосредственно в процессе осаждения YBCO, не проводя последующего травления пленки сверхпроводника.

Важно отметить, что при формировании топологии рисунка таким способом края сверхпроводящих элемен-

тов не подвергаются деградирующему воздействию, как это происходит при травлении или ионной имплантации.

На практике последовательность технологических операций может быть несколько сложнее: топология „островов“ CeO_2 микронных размеров будет создаваться оптической литографией и ионным травлением; а для формирования субмикронных элементов схемы будет использована электронная литография вместе с ионным травлением или „резка“ CeO_2 сфокусированным ионным пучком (FIB).

При этом критически важно уменьшать толщину пленки CeO_2 . Уменьшение толщины CeO_2 снижает требования к стойкости (т.е. толщине) резистивной маски. Кроме того, чем тоньше слой CeO_2 , тем выше точность воспроизведения субмикронных размеров сверхпроводящих элементов и зазоров между ними, как при ионном травлении под защитой маски, так и при использовании FIB.

На основании сказанного можно сформулировать задачу, решаемую в настоящем исследовании: определить минимальную толщину слоя эпитаксиального оксида церия на сапфире, который может быть использован для создания маски („острова“ CeO_2 на сапфире), задающей топологию сверхпроводящих структур с субмикронными размерами.

2. Технология формирования структур

В работе использовались монокристаллические подложки сапфира с ориентацией $(1\bar{1}02)$ (r-срез). Осаждение эпитаксиального оксида церия (CeO_2) проводилось методом лазерного распыления, осаждение эпитаксиальной пленки YBCO — магнетронным распылением. Параметры технологических процессов и последовательность операций, использованных в настоящей работе для формирования топологии структур — YBCO-мостиков, подробно описаны в нашей статье [25] (см. в ней „двухслойная задающая маска“).

Размер подложки составлял 10×10 mm. Одна половина подложки представляла собой сплошную пленку, на которой методами рентгеновской дифракции исследовалась структура CeO_2 , а после осаждения YBCO — структура пленки YBCO. Другая половина подложки — YBCO-мостики различной ширины (размеры на фотошаблоне 1, 2, 4 и 10 μm , по три мостика каждого размера) для измерения сверхпроводящих характеристик пленки YBCO — критического тока и критической температуры.

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

3. Методы измерений

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. Критическая температура T_c определялась по занулению сопротивления сверхпроводящего мостика (ток $100 \mu\text{A}$, уровень $1 \mu\text{V}$), критический ток мостика измерялся при температуре 77 K по уровню $1 \mu\text{V}$. Плотность критического тока J_c вычислялась по значениям критического тока, ширине мостика и толщине пленки YBCO. Ширина YBCO-мостиков была определена по фотографиям, полученным на электронном сканирующем и оптическом микроскопах. Изучение структуры и контроль толщины слоев CeO_2 и YBCO проводились на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 DISCOVER. Дополнительно толщина слоев измерялась по сформированной ступеньке в оптической измерительной системе TALYSURF CCI 2000.

4. Определение толщин эпитаксиальных слоев YBCO и CeO_2

Определение толщин эпитаксиальных слоев YBCO и CeO_2 на подложках из сапфира проводилось на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 DISCOVER двумя способами: малоугловой рентгеновской рефлектометрией (МУРР) и рентгеновской дифрактометрией (РД). На рис. 1 приведена характерная кривая МУРР для двухслойной структуры YBCO/ CeO_2 на подложке из сапфира. Отчетливо видны толщинные осцилляции Киссига для более толстого слоя YBCO и тонкого подслоя CeO_2 . Обработка результатов эксперимента проводилась в программном комплексе DIFFRAC.Leptos путем подгонки теоретической кривой, рассчитанной на основе модели структуры, учитывающей плотности, толщины слоев и шероховатости интерфейсов. Для примера, приведенного на рис. 1 (образец MP2.270|L609),

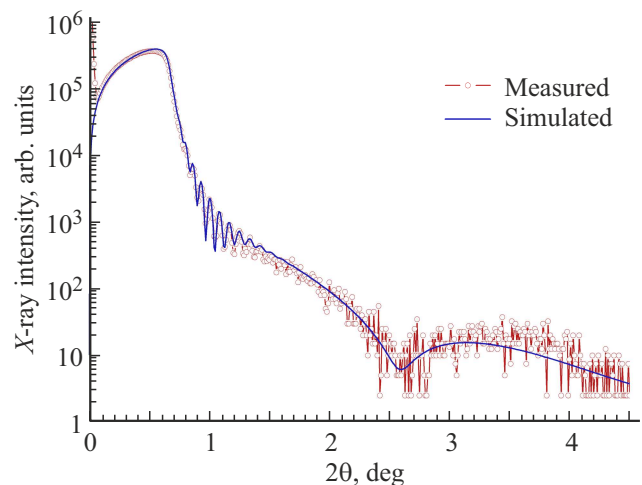


Рис. 1. Кривая МУРР CeO_2 для двухслойной структуры YBCO/ CeO_2 на подложке из сапфира: эксперимент и подгонка по модели.

толщина слоя YBCO составила 84 nm, подслоя CeO₂ — 3.4 nm. Дополнительный контроль толщин проводился методом рентгеновской дифрактометрии по периоду осцилляций толщинного контраста вблизи дифракционных пиков (005) YBCO и (002) CeO₂. Значения, полученные различными методами, совпадают с точностью до 1–2 nm. Метод МУРР всегда дает большие значения, чем РД, поскольку обладает чувствительностью также и к переходным слоям, в отличие от РД, которая определяет толщину только „хорошо“ кристаллического, „когерентного“ слоя. Толщина CeO₂ на образце L609, определенная по рентгеновской дифрактометрии, составила 3.4 nm, а заданная по скорости роста и числу импульсов — 5 nm, что дает отклонение — 35%.

Правильность определения толщины CeO₂ была проверена также на образце L545, полученном химическим травлением структуры YBCO|CeO₂|Al₂O₃, на которой по какой-то причине часть CeO₂ отделилась от подложки. В результате на образовавшейся ступеньке была измерена толщина CeO₂ методом оптической интерферометрии. Толщина CeO₂ на образце L545, заданная по скорости роста и числу импульсов — 56 nm, толщина, измеренная методом рентгеновской дифракции — 70 nm. Высота ступеньки CeO₂|Al₂O₃ составила 70 nm. Таким образом, мы получили совпадение значений толщин по рентгеновским и интерференционным измерениям — 70 nm, и это значение на 25% больше толщины, заданной по скорости роста и числу импульсов.

Перед каждым процессом осаждения оксида церия проводился контроль скорости роста и положения лазерного факела. Для этого на кремниевую подложку осаждался оксид церия в тех же технологических условиях, только без нагрева подложки. Толщина и положение лазерного факела контролировались по расположению пятна и интерферометрическому цвету на подложке.

В связи с тем, что, во-первых, измерения толщины CeO₂ были проведены не на всех образцах, во-вторых, минимальная толщина оксида церия, которую удалось измерить методом рентгеновской дифракции, составила 3.4 nm, мы далее по тексту приводим толщины d слоя CeO₂, вычисленные по числу импульсов в процессе лазерного осаждения и известной скорости роста CeO₂, которая для „толстых“ слоев CeO₂ составила 0.033 nm за импульс. Сравнение толщин оксида церия, вычисленных по числу импульсов и скорости роста, и толщин, измеренных методами рентгеновской дифракции, позволило нам на массиве из 12 образцов (см. рис. 2) определить отклонение получаемой толщины CeO₂ от заданной по числу лазерных импульсов как +25–(–35)%.

Толщина слоя YBCO задавалась временем осаждения и контролировалась методами рентгеновской дифракции. Контроль толщины YBCO проводился не на всех образцах, поэтому мы приводим толщину слоев, определенную по времени осаждения и скорости роста. Анализ различий толщин, заданных по времени напыления и измеренных методами рентгеновской дифракции, позволил

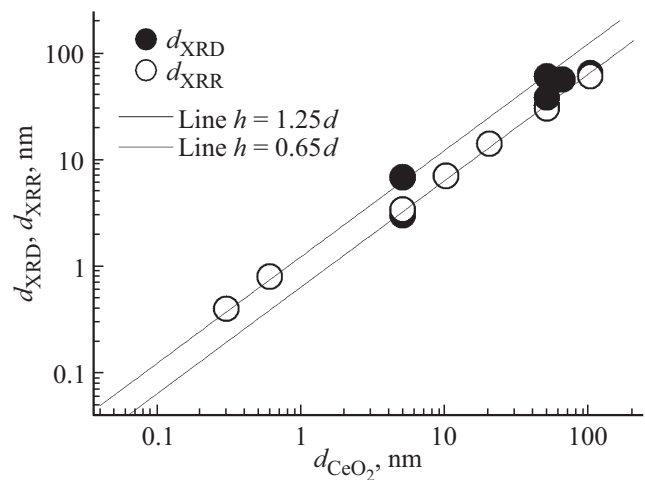


Рис. 2. Результаты измерений толщины эпитаксиального подслоя оксида церия d_{XRD} CeO₂ и d_{XRR} CeO₂ методами рентгеновской дифракции (МУРР и РД, соответственно). Прямые линии демонстрируют максимальное отклонение измеренной толщины d_{XRD} CeO₂ и d_{XRR} CeO₂ от заданной по числу импульсов толщины d . Прямые линии соответствуют максимальным отклонениям толщины, измеренной методами РД, от заданной: вверх — 25%; вниз — 35%.

нам определить отклонение получаемой толщины YBCO от заданной как +5–(–20)%.

5. Результаты эксперимента

В рамках настоящей работы были изготовлены и измерены 22 структуры YBCO|CeO₂|Al₂O₃. Заданные по числу лазерных импульсов толщины слоев CeO₂ составили значения в диапазоне от 0.03 до 100 nm.

На рис. 3 и 4 приведены результаты измерений электрофизических характеристик (J_c и T_c) образцов со слоями YBCO, сформированными на подслоях различной толщины. При уменьшении толщины подслоя CeO₂ до 1.2 nm плотность критического тока меняется слабо и сохраняет высокие значения $J_c > 2.7 \text{ MA/cm}^2$ (77 K), характерные для пленок на „толстом“ слое CeO₂. В этом диапазоне толщин слоя CeO₂ T_c также меняется слабо. При уменьшении эквивалентной толщины слоя CeO₂ до 0.1 nm J_c снижается до 0.6 MA/cm² и T_c до 86 K. При дальнейшем уменьшении толщины подслоя CeO₂ транспортные характеристики пленки YBCO ухудшаются.

На рис. 5 и 6 приведены полуширина кривой качания $\Delta\omega(005)$ YBCO, характеризующая разориентацию блоков мозаики, и величина оси с YBCO. Разориентация блоков мозаики пленки YBCO в диапазоне толщин подслоя CeO₂ от 100 до 1.2 nm составляет 0.69–0.94°. При уменьшении толщины CeO₂ до 0.3 nm значение $\Delta\omega(005)$ YBCO увеличивается до 1.5°. Измеренная величина оси с YBCO вплоть до толщин подслоя CeO₂ 0.3 nm имеет значение, соответствующее оптимальной концентрации кислорода в YBCO [26,27]. Приведенные

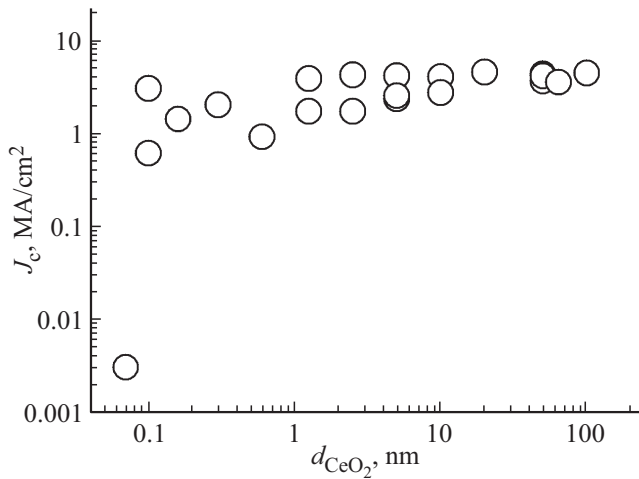


Рис. 3. Зависимость плотности критического тока J_c пленки YBCO (при 77 K) от толщины эпитаксиального подслоя оксида церия.

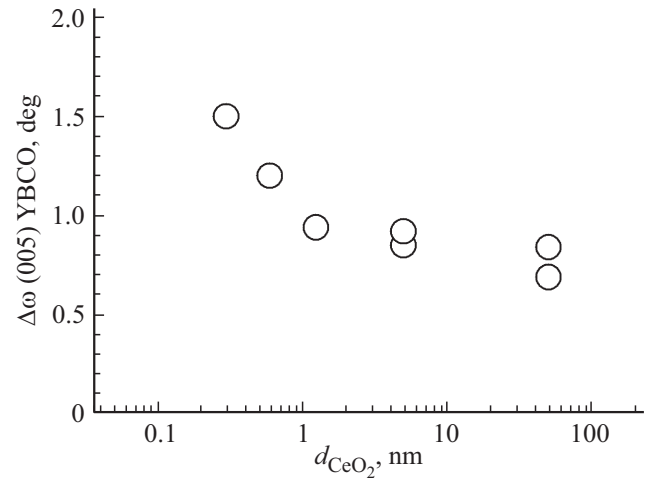


Рис. 5. Разориентация блоков мозаики ($\Delta\omega(005)$) пленок YBCO в зависимости от толщины эпитаксиального подслоя оксида церия.

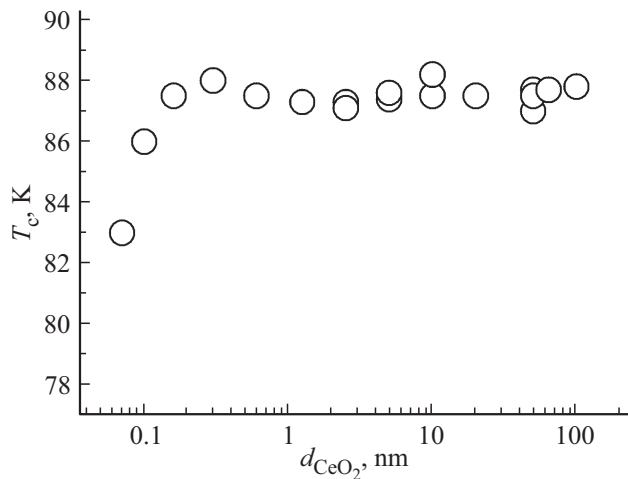


Рис. 4. Зависимость критической температуры T_c пленки YBCO от толщины эпитаксиального подслоя оксида церия.

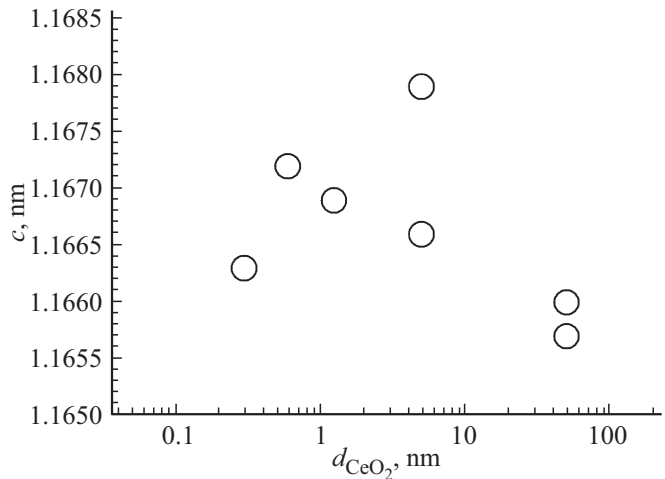


Рис. 6. Величина оси c пленок YBCO в зависимости от толщины эпитаксиального подслоя оксида церия.

структурные характеристики соответствуют высококачественным пленкам YBCO.

На рис. 7–9 приведены изображения во вторичных электронах поверхности структур MP2.269|L607, MP2.272|L612 и MP2.275|L622 с толщинами слоев CeO_2 10, 1.25 и 0.3 nm соответственно. В центре (темное поле) — поверхность YBCO (фрагмент мостика шириной 10 μm), по краям — изолирующая разделительная область.

Сравнение поверхностной морфологии YBCO-пленок, выращенных на тонких и сверхтонких подслоях CeO_2 , показывает их различие. Это различие связано именно с особенностями роста YBCO на подслоях различной толщины, а не с изменением, например, катионного состава ВТСП, т.к. пленки выращивались в одинаковых режимах роста. Пленка MP2.269|L607 10 nm CeO_2 (рис. 7), так же как и пленки с большими толщинами,

исследованные в данной работе, имеет характерный, для пленок с высокими электрофизическими характеристиками вид YBCO-матрицы с включениями Y-обогащенных и Si-обогащенных (выросты на поверхности пленки) вторичных фаз с размерами $\sim 0.5 \mu\text{m}$ и выше. Как видно, часть преципитатов имеет вытянутую форму, и эти частицы ориентированы по подложке под прямым углом друг к другу. На образце MP2.272|L612 1.25 nm CeO_2 (рис. 8) видимые размеры большей части преципитатов заметно меньше, чем на MP2.269|L607 10 nm CeO_2 — 0.1–0.2 μm . В этом отношении пленка выглядит более гладкой, однако в матрице появляются поры и „разрывы“ субмикронных размеров. В образце MP2.275|L622 0.3 nm CeO_2 разрывы и поры в матрице являются преобладающим типом дефектов. Разрывы сохраняют субмикронные размеры, но их плотность существенно выше, чем в образце MP2.272|L612 1.25 nm CeO_2 .

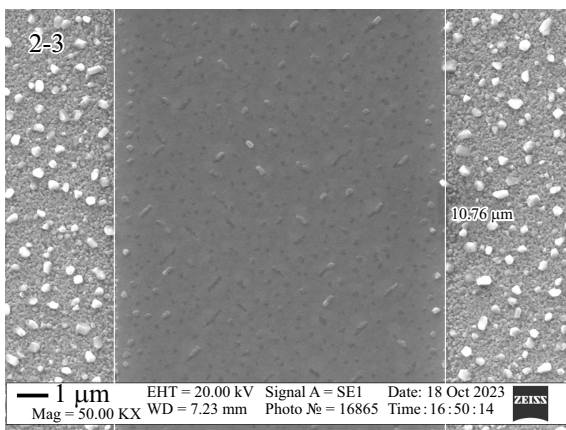


Рис. 7. Изображение поверхности пленки YBCO структуры MP2.269|L607 с толщиной CeO₂ 10 nm.

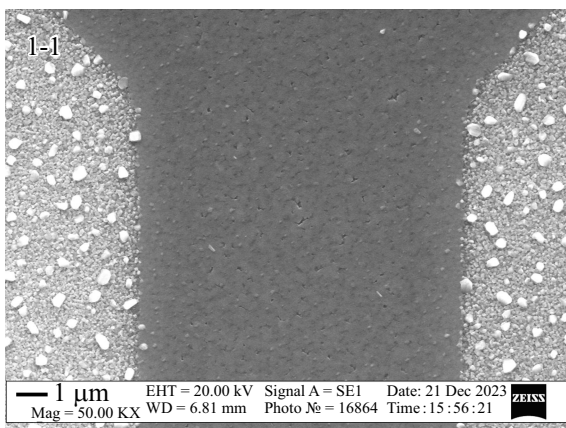


Рис. 8. Изображение поверхности пленки YBCO структуры MP2.272|L612 с толщиной CeO₂ 1.25 nm.

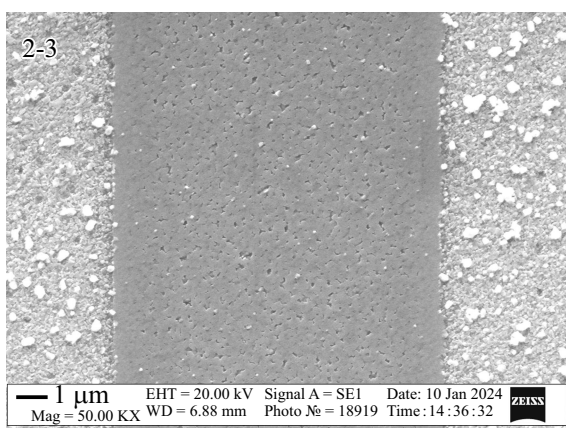


Рис. 9. Изображение поверхности пленки YBCO структуры MP2.275|L622 с толщиной CeO₂ 0.3 nm.

6. Заключение

Морфология, критическая температура и плотность критического тока пленок YBCO, выращенных на под-

ложках CeO₂|Al₂O₃, слабо зависят от толщины эпитаксиального подслоя CeO₂ в интервале от 100 до 1.2 nm. Полученные характеристики пленок YBCO: $T_c > 87$ K; $J_c(77$ K) > 2 MA/cm². Разориентация блоков мозаики пленки YBCO $\Delta\omega(005)$ YBCO в указанном диапазоне толщин составляет 0.69–0.94°. При дальнейшем уменьшении толщины подслоя CeO₂ транспортные и структурные характеристики YBCO ухудшаются. Пленки остаются сверхпроводящими ($T_c > 83$ K) на слое CeO₂ с эквивалентной толщиной 0.1 nm. Принципиальных изменений морфологии пленок YBCO при уменьшении толщины подслоя CeO₂ до нанометровых значений не наблюдается.

Следовательно, полученные в данной работе нанометровые слои эпитаксиального оксида церия на сапфире могут быть использованы для создания задающей маски, представляющей собой „острова“ эпитаксиального оксида церия на сапфире. Данный результат планируется использовать при изготовлении сверхпроводящих структур с субмикронными размерами.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-29-00824. 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] Yu. Divin. Appl. Sci. **13**, 9, 5766 (2023).
- [2] S. Benz, C. Hamilton. Appl. Phys. Lett. **68**, 22, 3171 (1996).
- [3] A. Klushin, W. Prusseit, E. Sotke, S.I. Borovitskii, L.E. Amatuni, H. Kohlstedt. Appl. Phys. Lett. **69**, 11, 1634 (1996).
- [4] T. Schwarz, R. Wölbing, C.F. Reiche, B. Müller, M.J. Martínez-Pérez, T. Mühl, B. Büchner, R. Kleiner, D. Koelle. Phys. Rev. Appl. **3**, 4, 044011 (2015).
- [5] C.H. Wu, Y.T. Chou, W.C. Kuo, J.H. Chen, L.M. Wang, J.C. Chen, K.L. Chen, U.C. Sou, H.C. Yang, J.T. Jeng. Nanotechnol. **19**, 31, 315304 (2008).
- [6] A. Sosso, D. Andreone, V. Lacquaniti, A.M. Klushin, M. He, N. Klein. IEEE Trans. Appl. Supercond. **17**, 2, 874 (2007).
- [7] L.S. Revin, D.V. Masterov, A.E. Parafin, S.A. Pavlov, D.A. Pimanov, A.V. Chiginev, A.V. Blagodatkin, I.V. Rakut', E.V. Skorokhodov, A.V. Gordeeva, A.L. Pankratov. Appl. Sci. **12**, 23, 11960 (2022).
- [8] L.S. Revin, D.A. Pimanov, A.V. Chiginev, A.V. Blagodatkin, V.O. Zbrozhek, A.V. Samartsev, A.N. Orlova, D.V. Masterov, A.E. Parafin, V.Yu. Safonova, A.V. Gordeeva, A.L. Pankratov, L.S. Kuzmin, A.S. Sidorenko, S. Masi, P. de Bernardis. Beilstein J. Nanotechnol. **15**, 26 (2024).
- [9] Е.А. Матрозова, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, Л.С. Ревин. Журнал радиоэлектроники [электрон. журн.] **12**, 1 (2022).

- [10] E.I. Glushkov, A.V. Chiginev, L.S. Kuzmin, L.S. Revin. *Beilstein J. Nanotechnol.* **13**, 325 (2022).
- [11] O. Volkov, V. Pavlovskiy, I. Gundareva, R. Khabibullin, Y. Divin. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **11**, 3, 330 (2021).
- [12] V.V. Pavlovskiy, I.I. Gundareva, O.Y. Volkov, Y.Y. Divin. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 8, 082601 (2020).
- [13] T. Zhang, J. Du, Y.J. Guo. *IEEE J. Microwaves* **2**, 3, 374 (2022).
- [14] A. Sharafiev, M. Malnou, C. Feuillet-Palma, C. Ulysse, T. Wolf, F. Couedo, P. Febvre, J. Lesueur, N. Bergeal. *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 3, 035003 (2018).
- [15] S. Aghabagheri, M. Rasti, M.R. Mohammadzadeh, P. Kameli, H. Salamati, K. Mohammadpour-Aghdam, R. Faraji-Dana. *Physica C* **549**, 22 (2018).
- [16] S. Ariyoshi, H. Mikami, A. Ebata, S. Ohnishi, T. Hizawa, S. Tanaka, K. Nakajima. *Mater. Res. Express* **8**, 11, 116001 (2021).
- [17] I.K. Okakwu, P.E. Orukpe, E.A. Ogujor. *Eur. J. Eng. Technol. Res.* **3**, 7, 28 (2018).
- [18] M. Malnou, C. Feuillet-Palma, C. Ulysse, G. Faini, P. Febvre, M. Sirena, L. Olanier, J. Lesueur, N. Bergeal. *J. Appl. Phys.* **116**, 7, 074505 (2014).
- [19] J.V. Oboña, S. Chromik, M. Spanková, Z. Öszi, I. Kostič. *Physica C* **435**, 1–2, 37 (2006).
- [20] J.D. Pedarnig, M.A. Bodea, B. Steiger, W. Markowitsch, W. Lang. *Phys. Procedia* **36**, 508 (2012).
- [21] W. Lang, M. Marksteiner, M. A. Bodea, K. Siraj, J.D. Pedarnig, R. Kolarova, P. Bauer, K. Haselgrübler, C. Hasenfuss, I. Beinik, C. Teichert. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **272**, 300 (2012).
- [22] В.К. Васильев, Д.С. Королев, С.А. Королев, Д.В. Мастеров, А.Н. Михайлов, А.И. Охапкин, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, П.А. Юнин, Е.В. Скороходов, Д.И. Тетельбаум. *Поверхность* **4**, 80 (2016). [V.K. Vasiliev, D.S. Korolev, S.A. Korolev, D.V. Masterov, A.N. Mikhaylov, A.I. Okhapkin, S.A. Pavlov, A.E. Parafin, P.A. Yunin, E.V. Skorokhodov, D.I. Tetelbaum. *J. Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron. Neutron Techniques* **10**, 2, 438 (2016)].
- [23] П.Б. Можаяев, Г.А. Овсянников, Й.Л. Сков. *ЖТФ* **69**, 2, 119 (1999).
- [24] S. Bevilacqua, S. Cherednichenco. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **4**, 6, 653 (2014).
- [25] Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин. *ФТТ* **64**, 9, 1169 (2022). [D.V. Masterov, S.A. Pavlov, A.E. Parafin. *Phys. Solid State* **64**, 9, 1172 (2022)].
- [26] Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин. *Письма в ЖТФ* **24**, 1, 55 (1998).
- [27] J.R. Gavaler, J. Talvacio, R.W. Weinert. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 2, 1173 (1995).

Редактор Е.В. Толстякова