

05;11;12

Получение тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника Y—Ba—Cu—O для высокочастотных применений в упрощенной магнетронной системе напыления

© Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, Ю.Н. Дроздов

Институт физики микроструктур РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: SVG@imp.sci-nnov.ru

(Поступило в Редакцию 9 января 2007 г.)

Физико-химические свойства высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ таковы, что не существует стандартных конфигураций магнетронных распылительных систем и режимов роста пленок, применение которых гарантировало бы высокий и воспроизводимый результат. Представлена простая и гибкая в эксплуатации магнетронная система напыления, позволяющая получать пленки высокого качества: критическая температура 90 К, плотность критического тока 4 MA/cm^2 и поверхностное сопротивление $\leq 0.5 \text{ m}\Omega$ на частоте 10 GHz при температуре 77 К. Качество пленок подтверждается примером их успешного применения в высокочастотном контуре, имеющем величину собственной добротности 58 000 на частоте 70 MHz при температуре 77 К, что выше аналогичных результатов различных групп.

PACS: 74.78.Bz, 85.40.Sz

Введение

В настоящее время основные коммерческие применения различных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в том числе тонких пленок, включают: системы сверхпроводниковых высокочастотных фильтров в базовых станциях сотовой и других системах связи [1], крупноразмерные (Large Scale) применения — провода, тоководы и ограничители тока [2–4], а также СКВИДы [5]. Научно-технологические работы по этой тематике проводятся во многих исследовательских и учебных центрах. Поэтому существует потребность в надежной, по возможности, простой и удобной для лабораторных условий технологии получения ВТСП-пленок, и в частности, пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO).

Для получения тонких эпитаксиальных YBCO-пленок используются различные методы: вакуумное соиспарение компонентов ВТСП, лазерное и магнетронное распыление, а также химическое осаждение из паровой фазы (MOCVD). Ввиду сложности физико-химических свойств материала YBCO каждый из этих методов имеет свои специфические преимущества, а также недостатки, которые, вообще говоря, могут быть преодолены с большей или меньшей степенью затрат. В результате с помощью данных ростовых методов были получены YBCO-пленки с высокими характеристиками: температура нуля сопротивления $T_c(R=0) > 88 \text{ K}$, плотность критического тока J_c (77 К) до $7 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$, поверхностное сопротивление при 10 GHz $R_S < 1 \text{ m}\Omega$ (см., например, [6] и ссылки в ней).

В ряду технологических методов получения тонких YBCO-пленок магнетронное распыление на постоянном токе занимает, на наш взгляд, особое место именно в

силу своей простоты и надежности. Вместе с тем такая „простота“, универсальность метода имеет и обратную сторону. Так, в обзоре [7] было отмечено, что в процессе осаждения пленок ВТСП с помощью магнетронных распылительных устройств (МРУ) температура осаждения отличается \sim в 1.5 раза, магнитное поле у мишени \sim в 2 раза, соотношение $\text{Ar}:\text{O}_2$ в рабочей смеси \sim в 4 раза, напряжение на разрядном промежутке \sim в 4 раза, расстояние мишень–подложка \sim в 6 раз, а используемые давления смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ лежат в диапазоне от $5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$. Существенно отличаются конструкции катодных узлов МРУ и геометрия расположения подложки относительно распыляемой мишени (различные варианты on-axis и off-axis конфигураций). Анализ литературы за последние 10–15 лет показывает, что не существует единой методики, стандартных режимов роста, применение которых гарантировало бы высокий и воспроизводимый конечный результат. Это объясняется наличием большого количества трудно контролируемых, взаимовлияющих факторов, определяющих процессы распыления многокомпонентной мишени, транспорта распыленных атомов к подложке и собственно роста YBCO-пленки в условиях газового разряда. Поэтому в каждом конкретном случае задача получения высококачественных YBCO-пленок решается, как правило, опытным путем.

На наш взгляд, такое положение дел связано с не всегда достаточно ясным пониманием отличий осаждения ВТСП от напыления традиционных для магнетронного метода материалов — пленок металлов, сплавов и диэлектриков. Дело в том, что в целях термализации частиц плазмы тлеющего разряда (в основном электронов и отрицательных ионов кислорода) осаждение ВТСП-пленок происходит, как правило, при давлениях

рабочей смеси в десятки и даже сотни паскалей [8–11]. При таких давлениях практически теряется основное преимущество магнетронного метода перед простыми диодными системами напыления — возможность эффективного распыления материала мишени при низких (ниже 1 Па) давлениях. Например, в работе [12] именно в диодной системе были получены вполне качественные YBCO-пленки при рабочем давлении смеси $\text{Ar}(50\%)/\text{O}_2$ 200 Па. При рабочих давлениях до 100 Па термализация эмитированных мишенью энергичных атомов приводит к нагреву и движению газовой среды как целого — возникает газовый поток [13]. Ясно, что в этих условиях транспорт атомов мишени к подложке имеет свои существенные особенности. С практической точки зрения магнетронное напыление YBCO-пленок при повышенных давлениях представляет собой эпитаксию из газопаровой фазы, а катодный узел является сравнительно простым и удобным источником YBCO-компонентов.

Магнитные поля арочной конфигурации локализуют зону эрозии мишени, т. е. позволяют избежать распыления периферийных частей мишени и деталей конструкции, что предотвращает загрязнение растущей пленки. Применяя в одном и том же катодном узле мишени разной толщины, можно изменять величину индукции магнитного поля вблизи поверхности зоны эрозии и тем самым существенно влиять на характеристики разряда. Следует отметить возможность непосредственно изменять катионный состав выращиваемых пленок путем использования мишеней различного элементного состава, что было продемонстрировано, в частности, в работе [14]. Катионный состав влияет на все электрофизические и структурные свойства YBCO-пленок. В обзоре [1] особо отмечено, что, как показали эмпирические исследования, состав пленок с лучшими высокочастотными свойствами несколько отличается от канонической стехиометрии „1–2–3“, и что „оптимальные составы являются строго охраняемыми секретами производителей пленок“.

В настоящей работе приводятся результаты и особенности получения высококачественных YBCO-пленок в простой планарной магнетронной распылительной системе (МРС), демонстрируется возможность применения данных пленок в приборах высокочастотного (ВЧ) диапазона.

Методика эксперимента

Для напыления пленок YBCO использовался штатный магнетрон универсального откачного стенда ВУП-5М с так называемой „разбалансированной“ магнитной системой. Считается, что в такой системе плазма тлеющего разряда сконцентрирована в основном вне центра мишени, над которым размещается подложка. В результате этого уменьшается преимущественное распыление атомов меди и бария с поверхности растущей пленки, ухудшающее ее сверхпроводящие свойства. Сходная

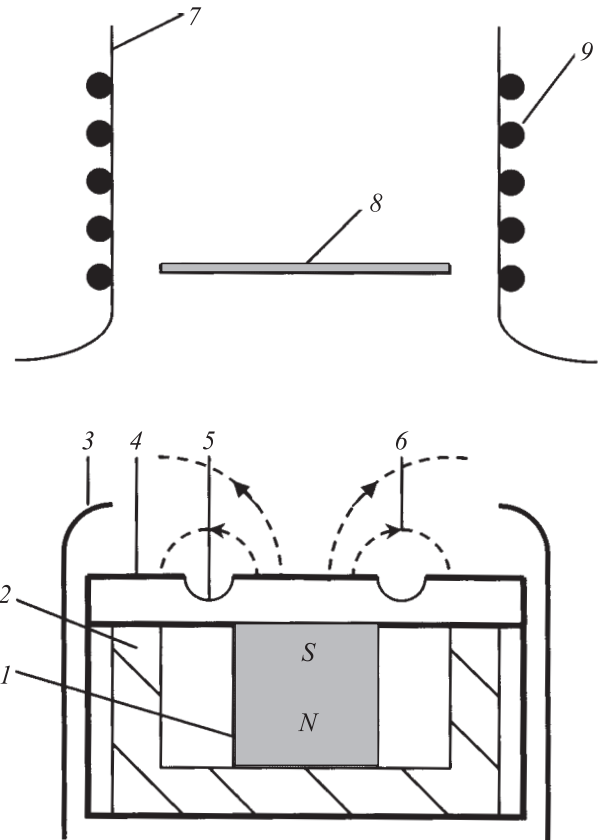


Рис. 1. Схематическое изображение магнетронной напылительной системы on-axis конфигурации: 1 — магнит, 2 — магнитопровод (мягкое железо), 3 — анод, 4 — мишень, 5 — зона эрозии, 6 — линии индукции магнитного поля, 7 — кварцевый реактор, 8 — подложка, 9 — спираль нагревателя подложек.

конфигурация магнитного поля применялась авторами работы [8].

Схематическое изображение магнетронной напылительной системы представлено на рис. 1. Расстояние мишень–подложка ~ 65 мм.

Использовались мишени стехиометрического состава, изготовленные в ИФМ РАН, толщиной 2.5 мм, а также мишени производства Пышминского опытного завода «Гидермет» (марка КИБ-1) толщиной 4 мм. Диаметр зоны эрозии мишени ~ 25 мм, ток разряда до 450 мА.

Исследуемые пленки выращивались *in-situ* в рабочей смеси $\text{Ar}(50\%)/\text{O}_2$ на подложках NdGaO_3 . Нагрев подложек осуществлялся бесконтактным методом посредством резистивного нагревателя. Перед напылением рабочий объем откачивался форвакуумным насосом до остаточного давления $\sim 1\text{--}3$ Па.

Анализ микроструктуры YBCO-пленок был проведен на дифрактометре ДРОН-4, оснащенный гониометрической приставкой ГП-3. Измерение электрофизических характеристик проводилось четырехзондовым методом непосредственно на пленках, а также на мостах шири-

Таблица 1. Пример характеристик пленок, получаемых в описанной MPC

Номер образца	T_c , К	Ширина перехода (по уровню 10–90%)	$\gamma = \rho_{300\text{ К}}/\rho_{100\text{ К}}$	Критический ток при 77 К, МА/см ²	FWHM ω , °	c , nm
MP 18	90	1 К	3.1	2.5	0.38	1.167
MP 19	88.6	1 К	3.07	4	0.55	1.168

Таблица 2. Зависимость свойств пленок и скорости осаждения от давления рабочей смеси

Толщина мишени, mm ¹	Давление рабочей смеси, Pa	Напряжение разряда, V	Скорость осаждения, nm/h	T_c , К	γ
2.5	25	145	25	< 77	2
	35	130	20	88–90	2.9–3.1
4.0	35	175	53	84.5	2.8
	50	165	45	89.2	3
90° off-axis ²	20	155	50	86–88	2.7

Примечание. ¹ Ток разряда во всех случаях 400 мА; ² расстояние от центра мишени (толщиной 3 мм) до центра подложки ~ 50 мм.

ной 60 и длиной 400 μm . Для определения поверхностного СВЧ-сопротивления использовался метод резонатора с параллельными пластинами [15].

Результаты и обсуждение

1. Характеристики пленок

В табл. 1 в качестве примера, характеризующего получаемые в описанной системе YBCO-пленки, приведены данные измерений двух образцов. Пленки выращены в оптимальном режиме из мишени толщиной 2.5 mm.

Разброс значений критической температуры T_c по подложке размером ~ 20 mm составляет $\leq 0.5\text{ K}$, разброс величины критического тока — около 20%. Отношение сопротивления при 300 К к сопротивлению при 100 К характеризует качество межгранульных связей, величина $\gamma \approx 3$ соответствует высококачественным пленкам [16]. Величина полуширины кривой качания (FWHM ω) рентгеновского отражения (YBCO)005 характеризует величину разориентации блоков мозаики в направлении оси c . Величина периода решетки c свидетельствует об отсутствии дефицита кислорода в пленках. Различия в характеристиках пленок, выращенных в одном режиме, связаны с различными углами среза зеркала подложки NdGaO₃ относительно кристаллографической плоскости.

В стандартный набор параметров YBCO-пленок входит эффективное поверхностное сопротивление пленки R_{eff} на частоте 10 GHz. На пленках размером 10×10 mm и толщиной 0.1 μm , выращенных на подложках LaAlO₃, было получено значение $R_{\text{eff}}(10\text{ GHz}, 77\text{ K}) \leq 2.7\text{ m}\Omega$, что при лондонской глубине проникновения $\lambda_L = 0.2\text{ }\mu\text{m}$, соответствует поверхностному сопротивлению материала $R_S(10\text{ GHz}, 77\text{ K}) \leq 0.5\text{ m}\Omega$.

2. Особенности роста

Очень важен вопрос о скорости роста YBCO-пленок. Продолжительность цикла напыления влияет не только на воспроизводимость процесса, но и на качество получаемых пленок. При слишком низких (менее 10 nm/h) скоростях осаждения в составе конденсата возрастает доля атомов загрязняющих примесей, распыленных с окружающих элементов конструкции. Следует иметь в виду, что даже в тех ситуациях, когда используется высоковакуумная безмасляная откачка объема, всегда существуют неконтролируемые потоки YBCO-компонентов, реиспаряющихся со стенок реактора, периферийных частей нагревателя при контактом нагреве подложки, и прочих деталей конструкции.

Как известно, скорость осаждения в магнетронной распылительной установке (МРУ) определяется в основном тремя факторами: током разряда, рабочим давлением и расстоянием мишень–подложка. Повышение тока разряда в стандартном планарном магнетроне, имеющем кольцевую зону эрозии, может быть целесообразно лишь до определенного предела. Увеличение плотности тока в зоне эрозии ведет к перегреву мишени и усилению диффузионных процессов в ее объеме [17], т.е. к изменению катионного состава конденсата и растущей пленки. Кроме того, возрастает вероятность образования мелких дуговых разрядов на мишени, в результате чего в составе конденсата возникает капельная фаза. Такие капли сильно загрязняют получаемые пленки и в ряде случаев делают невозможным их применение в приборных структурах. По мере выработки мишени зона эрозии сужается и действие этих эффектов усиливается.

Давление рабочей смеси при магнетронном напылении YBCO-пленок в on-axis конфигурации является критическим параметром. Зависимость сверхпроводящих свойств пленок от давления продемонстрирована в табл. 2. Видно, что оптимальное давление зависит от напряжения разряда, которое, в свою очередь, опреде-

ляется толщиной мишени, т.е. индукцией магнитного поля вблизи ее поверхности. Также видно, что даже при повышении давления и неизменном токе разряда скорость осаждения существенно (более чем в два раза) возрастает при увеличении напряжения на разрядном промежутке, т.е. подводимой к магнетрону мощности, на 20–25%. Для сравнения в табл. 2 приведены данные по YBCO-пленкам, полученным на этом же магнетроне в конфигурации 90° off-axis [14].

По мере распыления мишени индукция магнитного поля в зоне эрозии увеличивается, и напряжение разряда постепенно падает, т.е. постепенно уменьшается и скорость осаждения. В этой ситуации для повышения скорости роста без ухудшения свойств пленок целесообразно также постепенно понижать рабочее давление. Приближительным эмпирическим критерием „оптимальности“ параметров разряда (при данном расстоянии мишень–подложка) может служить отношение напряжения разряда (в вольтах) к давлению рабочей смеси (в паскалях). В нашем случае оно составляет ≈ 3.3 –3.7.

Расстояние мишень–подложка, как правило, задано конструкцией конкретной МРС и может изменяться лишь в узких пределах. По-видимому, для напыления высококачественных YBCO-пленок в МРС on-axis конфигурации с приемлемыми скоростями осаждения это расстояние целесообразно выбирать минимально возможным, избегая лишь перегрева мишени нагревателем подложек. Размер получаемых однородных по толщине пленок приблизительно равен диаметру зоны эрозии мишени. Термализация частиц плазмы легко достигается соответствующим повышением давления рабочей смеси. При этом скорость осаждения возрастает также из-за уменьшения диффузии распыленных атомов в направлениях, отличных от прямого направления мишень–подложка. Например, в работе [11] использовалась довольно сложная высоковакуумная система, позволяющая изменять расстояние между поверхностью нагревателя и катодом магнетрона в диапазоне 0–10 см. Расстояние мишень–подложка при напылении YBCO-пленок составляло 12 мм, рабочее давление — 180 Па. При токе разряда, равном 700 мА, скорость осаждения была 90 нм/ч.

3. Тест на ВЧ-применения

Для исследования возможности применения полученных YBCO-пленок в приборах ВЧ-диапазона были изготовлены тестовые структуры, включающие планарную катушку индуктивности (ширина полоска 145 $\mu\text{м}$, длина полоски около 60 см, число витков 20, резонансная частота вблизи 70 МГц, индуктивность 3.5 $\mu\text{Н}$) и четыре мостика по периметру катушки для контроля качества пленки. Для получения рисунка применялась стандартная фотолитография и жидкостное травление пленок. Фотошаблон тестовой структуры показан на рис. 2.

Для характеристики ВЧ-свойств пленок использовалась величина собственной добротности контура, пред-

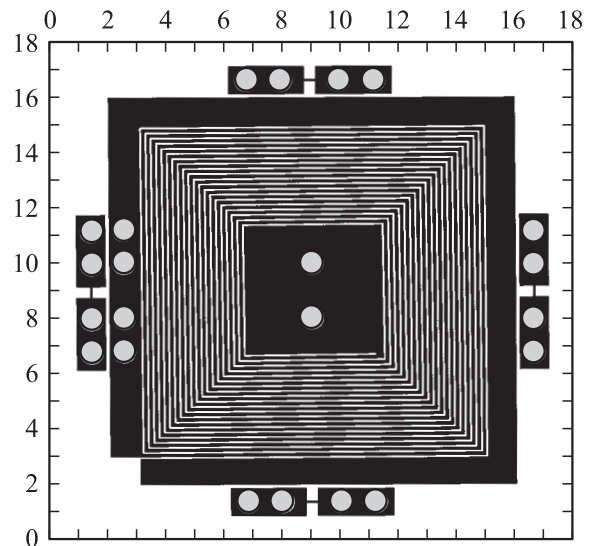


Рис. 2. Фотошаблон тестовой планарной ВЧ-структуры.

ставляющего собой катушку индуктивности с межвитковой емкостью. Определение добротности проводилось посредством измерения АЧХ фильтра, состоящего из контура и элементов связи. Связь с контуром осуществлялась по магнитному полю петлями связи. Собственная добротность контура в случае симметричной связи определяется выражением

$$Q_0 = Q_L / (1 - K_U),$$

где Q_0 и Q_L — собственная и нагруженная добротности, K_U — коэффициент передачи по напряжению. Для симметрирования связи петли связи устанавливались так, чтобы АЧХ контура в нелинейном режиме не менялась при смене приемной и передающей петель.

Полученная в нашей работе величина собственной добротности тестовых ВЧ контуров составляет $Q_0 = 55\,000$ (кат. № 604), $Q_0 = 58\,000$ (кат. № 606), что, вообще говоря, ниже ожидаемого значения. Дело в том, что причины, ограничивающие добротность и динамический диапазон устройств ВЧ-диапазона, в настоящее время не ясны. Известная зависимость поверхностного сопротивления ВТСП-пленки от частоты по закону $R_S \sim \omega^2$, по-видимому, не может применяться для ВЧ-диапазона. При такой оценке, считая $R_{\text{eff}} = 2.7\text{ м}\Omega$ ($f = 10\text{ ГГц}$, $T = 77\text{ К}$), контур с резонансной частотой 70 МГц должен иметь величину собственной добротности $Q_0 \approx 2\,950\,000$. Эта оценка по формуле $Q_0 = \omega L / R$ получена в предположении однородного распределения тока в поперечном сечении полоска. Если учесть поправку, связанную с действительным неоднородным распределением тока [18], то для нашего случая будем иметь $Q_0 \approx 980\,000$. Тем не менее в известных нам работах различных групп [19–23] для ВЧ-диапазона приводятся максимальные значения $Q_0 \sim 40\,000$.

Таблица 3. Сравнительные характеристики тестовых мостиков и полоска контура

Контур № 604	T_c , К	γ	$\rho_{100\text{K}}$, $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	J_c , MA/cm^2
Полосок катушки	88.8	3	110	1.5
Мост № 1	90	2.9	160	2.9
Мост № 2	89.9	3	170	2.1
Мост № 3	89.7	3	150	3.0
Мост № 4	89.5	2.9	170	2.8

О качестве и однородности полоска катушки можно судить по результатам измерений, представленных в табл. 3.

На наш взгляд, получаемые значения добротности нельзя объяснить потерями в подложке или в измерительной системе [24]. Можно предположить, что потери определяются свойствами сверхпроводящего полоска, причем их механизм является общим для структур, изготовленных в различных условиях. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

Заключение

1. В простейшей планарной магнетронной системе напыления on-axis конфигурации без высоковакуумной откачки получены YBCO-пленки с высокими структурными и электрофизическими характеристиками. Критическим параметром, определяющим качество пленок, является давление рабочей смеси.

2. На примере высокочастотного контура продемонстрирована возможность использования получаемых пленок в пассивных приборах ВЧ-диапазона. При этом величина собственной добротности контура выше, чем в известных нам работах различных групп.

3. Рассмотрены некоторые технологические особенности роста и даны общие рекомендации по получению высококачественных YBCO-пленок в планарных МРУ на постоянном токе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 05-02-08177.

Список литературы

- [1] *Simon R.W., Hammond R.B., Berkowitz S.J.* et al. // Proc. IEEE. 2004. Vol. 92. N 10. P. 1585.
- [2] *Scanlan R.M., Malozemoff A.P., Larbalester D.C.* // Proc. IEEE. 2004. Vol. 92. N 10. P. 1639.
- [3] *Villard C., Peroz C., Guinand B.*, et al. // IEEE Trans. on Appl. Superconductivity. Vol. 15. N 1. P. 11.
- [4] Сверхпроводники для электроэнергетики. Инф. бюл. 2006. Т. 3. Вып. 3. 10 с.
- [5] *Kleiner R., Koelle D., Ludwig F.* et al. // Proc. IEEE. 2004. Vol. 92. N 10. P. 1534.
- [6] *Климонский С.О.* // Сверхпроводимость: исследования и разработка. 1995. № 5–6. С. 116.
- [7] *Данилин Б.С.* // Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. 1992. Вып. 4 (8). С. 101.
- [8] *Rauch W., Behner H., Gieres G.* et al. // Physica C. 1992. Vol. 198. P. 389.
- [9] *Rao R.A., Gan Q., Eom C.B.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. N 25. P. 3911.
- [10] *Moritakis E., Anagnostou M., Pissas M.* et al. // Supercond. Sci. Technol. 2000. Vol. 13. P. 1441.
- [11] *Iavarone M., Andreone A., Orgiani P.* et al. // Supercond. Sci. Technol. 1998. Vol. 11. P. 686.
- [12] *Lin R.J., Chen L.J.* // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N 1. P. 105.
- [13] *Знаменский А.Г., Марченко В.А.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 7. С. 24.
- [14] *Востоков Н.В., Гапонов С.В., Грибков Б.А.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 11. С. 1928.
- [15] *Taber R.C.* // Rev. Sci. Instr. 1990. Vol. 61. N 8. P. 2200.
- [16] *Cikauskas E.J., Allen L.H., Sherrill G.K.* et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 11. P. 6780.
- [17] *Воробьев А.К., Гапонов С.В., Дроздов М.Н.* и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 4. С. 589.
- [18] *Вендик О.Г., Попов А.Ю.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 7. С. 1.
- [19] *Gao E., Sahba S., Xu H.* et al. // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1999. Vol. 9. N 2. P. 3066.
- [20] *Xu H., Gao E., Ma Q.Y.* // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001. Vol. 11. N 1. P. 353.
- [21] *Withers R.S., Liang G.-C., Cole B.F.* et al. // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1993. Vol. 3. N 1. P. 2450.
- [22] *Bracanovic D., Esmail A.A., Penn S.J.* et al. // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001. Vol. 11. N 1. P. 2422.
- [23] *Ginefri J.-K., Darrasse L., Crozat P.* et al. // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1999. Vol. 9. N 4. P. 4695.
- [24] *Мастеров Д.В., Павлов С.А., Парафин А.Е.* // Мат. конф. ФПС-06. Звенигород, 9–13 октября 2006. С. 280.