

На правах рукописи

МАСТЕРОВ Дмитрий Вячеславович

**МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ПАССИВНЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ
УСТРОЙСТВАХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород - 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт физики микроструктур РАН (ИФМ РАН)

Научный руководитель: академик,
доктор физико-математических наук,
профессор Гапонов Сергей Викторович

Официальные оппоненты: кандидат физико-математических наук
Горшков Олег Николаевич,
директор Нижегородского
физико-технического института

доктор физико-математических наук,
профессор Бобыль Александр Васильевич,
Государственный политехнический уни-
верситет и физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

Защита состоится 25 июня 2009 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.098.01 при Институте физики микроструктур РАН (603950, Н. Новгород, ГСП-105).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института физики микроструктур РАН.

Автореферат разослан “ “ мая 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор

К.П. Гайкович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время сформировалась область практических применений сверхпроводников, в том числе, высокотемпературных (ВТСП) [1-7]. Особенно интенсивно развиваются технологии осаждения сложных многослойных структур, содержащих ВТСП слои для задач электроэнергетики и получения сильных магнитных полей – провода, тоководы [8, 9]. Тонкие ВТСП пленки находят применение в различных устройствах. Главное преимущество ВТСП перед нормальными металлами - низкое поверхностное сопротивление, что и обусловило применение ВТСП в ВЧ и СВЧ электронике. Для таких применений наиболее часто используются соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) и Ti-Ba-Ca-Cu-O с критическими температурами 92 К и 125 К соответственно. Несмотря на то, что таллиевые пленки имеют более высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, в температурном диапазоне 60-77 К оба эти материала имеют примерно одинаковые высокочастотные свойства. Этот факт, а также ядовитость таллиевых соединений, обусловили наибольшее количество исследований и применений YBCO пленок и объемных образцов. Основное применение YBCO пленки находят в приборах магнетрии и высокочастотных устройствах: резонаторах, перестраиваемых и неперестраиваемых фильтрах, антеннах, суммирующих устройствах (мультиплексорах), приемных катушках для медицинских томографов, СКВИДах. В силовоточной электронике используются пленочные ВТСП ограничители тока [10]. Использование ВТСП позволяет существенно улучшить параметры элементов и аппаратуры в целом [3-6].

Слоистые ВТСП, к которым относится и материал YBCO, представляют интерес также и с точки зрения изучения фундаментальных вопросов сверхпроводимости [11]. Однако ВТСП пленки, получаемые с помощью существующих технологий, имеют разнообразные дефекты структуры, которые оказывают существенное влияние на их сверхпроводящие свойства. Можно сказать, что свойства ВТСП пленок и характеристики устройств на их основе определяются именно реальной структурой пленок, а не фундаментальными ограничениями ВТСП материала. В связи с этим при реализации технических приложений ВТСП пленок до сих пор существуют серьезные трудности. Вопрос влияния реальной микроструктуры ВТСП пленок на их электрические параметры наиболее изучен для СВЧ диапазона, но не настолько, чтобы это позволило получать ВТСП пленки с заданными свойствами и систематически улучшать конструкцию и характеристики приборов на их основе. Исследованию свойств ВТСП пленок и устройств на их основе в ВЧ диапазоне посвящены единичные работы.

Одним из методов роста тонких пленок YBCO является магнетронное напыление. Этот метод входит в число наиболее развитых и универсальных способов получения различных пленок, поэтому он продолжает широко при-

МАСТЕРОВ Дмитрий Вячеславович

МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ПАССИВНЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ УСТРОЙСТВАХ

Автореферат

Подписано к печати 14.05.09 г. Тираж 100 экз.
Отпечатано на ризографе в Институте физики микроструктур РАН,
603950, г. Н. Новгород, ГСП-105

меняться и в условиях появления новых конкурентоспособных процессов осаждения пленок [12, 13]. Как правило, при магнетронном напылении YBCO используются многокомпонентные мишени состава близкого к стехиометрии "1-2-3" ($Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$). Однако наличие большого количества взаимовлияющих факторов, определяющих процессы ионного распыления многокомпонентной мишени, транспорт распыленных атомов к подложке и собственно рост YBCO пленки в условиях газового разряда, приводит к значительным и трудно контролируемым отклонениям элементного состава пленок от состава мишени. Между тем элементный состав определяет как структурные, так и электрофизические свойства пленок. Измененное соотношение компонентов на поверхности роста пленки порождает процессы атомных замещений Ba-Y и образование Cu-вакансий в элементарной ячейке кристалла YBCO, что ухудшает сверхпроводящие свойства пленок. С другой стороны, в ряде работ показано, что YBCO пленки с высокими электрофизическими характеристиками всегда имеют отклонения в своем интегральном катионном составе от стехиометрии "1-2-3", приводящие к выделению частиц вторичных фаз [14]. В результате формируется гетерогенная система, состоящая из пленки стехиометрической фазы "1-2-3" и частиц вторичных фаз, как правило, CuO и Y_2O_3 . Наличие крупных CuO-частиц с типичными размерами 0,5 мкм и поверхностной плотностью до 10^8 см⁻² является одной из проблем при реализации многослойных структур на основе ВТСП [14, 15].

Ввиду сложности контроля состава при получении YBCO пленок, в каждом конкретном случае (тип напылительной установки, тип подложки, задаваемые требования к пленкам) задача воспроизводимого получения пленок с нужными характеристиками решается, как правило, опытным путем. Считалось, в частности, что простые планарные конструкции магнетронных распылительных систем (МРС) с симметричным расположением подложки на оси, перпендикулярной плоскости мишени (*on-axis* конфигурация) в сочетании с традиционными для магнетронного метода режимами напыления являются непригодными для получения качественных пленок ВТСП. Решение удавалось найти за счет усложнения конструкции МРС для напыления ВТСП пленок, см., например [13]. В настоящей диссертационной работе предпринята попытка оптимизации процесса получения YBCO пленок, пригодных для приборных применений, на основе исследования процессов, происходящих в напылительной установке, и механизмов влияния технологических параметров на свойства получаемых пленок.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось исследование особенностей магнетронного напыления пленок высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и реализация простой, удобной, надежной системы магнетронного напыления высококачественных пленок для применений в электронных устройствах.

национного научно-технического семинара по СВЧ технике - Н. Новгород, 2007. -С.54-55.

[A16] Парафин, А.Е. Разработка основ базовой технологии пассивных ВЧ и СВЧ устройств на основе пленок высокотемпературного сверхпроводника YBCO /А.Е. Парафин, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов //Пассивные электронные компоненты-2008: Труды Международной научно-технической конференции - Н. Новгород, ЭРКОН, 2008. -С.182-187. - пленарный доклад.

М.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, Н.Н. Салашенко, К.А. Прохоров //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2001. - №1. - С.43-47.

[A7] Drozdov, Y.N. SPM investigations of the morphology features and local electric properties of HTS YBaCuO thin films /Y.N. Drozdov, S.V. Gaponov, B.A. Gribkov, D.V. Masterov, V.L. Mironov, Y.N. Nozdrin, N.V. Vostokov //Physics of Low-Dimensional Structures.- 2002. - Vol.5-6. - P.39-46.

[A8] Востоков, Н.В. Исследование влияния катионного состава на сверхпроводящие и микроструктурные свойства тонких пленок YBaCuO /Н.В. Востоков, С.В. Гапонов, Б.А. Грибков, Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, В.Л. Миронов, Ю.Н. Ноздрин, Е.Е. Пестов //Физика Твердого Тела. - 2003. - Т.45. - Вып.11. - С.1928-1933.

[A9] Востоков Н.В. Сравнительные АСМ-СТМ исследования морфологии YBaCuO пленок различного катионного состава /Н.В. Востоков, С.В. Гапонов, Б.А. Грибков, Д.В. Мастеров, В.Л. Миронов //Микросистемная техника. – 2003. – Вып.2. - С. 24-28+обложка.

[A10] Мастеров, Д.В. 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 //Журнал технической физики. – 2007. - Т.77. - Вып.10. - С.109-113.

[A11] Дроздов, Ю.Н. Магнетронное распыление Y-Ba-Cu-O мишени: эффекты изменения напряжения разряда и скорости осаждения пленок /Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Журнал технической физики. – 2009. - Т.79. - Вып.1. - С.125-128.

[A12] Мастеров, Д.В. Влияние циклических отжигов на статические и ВЧ характеристики структур на основе пленок YBa₂Cu₃O_{7-x} /Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //2-я международная конференция “Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости”: Сборник трудов, Звенигород, 9-13 октября 2006. - С.278-279.

[A13] Мастеров, Д.В. Добротность LC- контуров мегагерцового диапазона на основе тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O /Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Журнал технической физики. – 2008. - Т.78. - Вып.5. - С.99-102.

[A14] Мастеров, Д.В. Влияние циклических отжигов на статические и высокочастотные характеристики структур на основе пленок Y-Ba-Cu-O /Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Письма в ЖТФ. - 2008. - Т.34. - Вып.9. - С.49-54.

[A15] Мастеров, Д.В. Разработка основ базовой технологии пассивных ВЧ и СВЧ устройств на основе пленок высокотемпературного сверхпроводника YBCO /Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Материалы XV Коорди-

Научная новизна

1. Посредством усовершенствованного послойного оже-анализа с низкой энергией распыляющих ионов получена детальная информация об изменениях элементного состава в приповерхностной области YBCO мишени, возникших в результате ее магнетронного распыления, и об изменениях в составе YBCO пленок, вызванных селективной десорбцией компонентов в процессе осаждения. С помощью оже-анализа поперечных сколов образцов количественно определены изменения элементного состава в объеме YBCO мишени, то есть степень ее деградации в процессе эксплуатации. С привлечением тест-структур продемонстрированы способы повышения информативности послойного оже-анализа – варьирование энергии и угла наклона распыляющих ионов при условии устранения инструментальных погрешностей.
2. Исследованы зависимости свойств YBCO пленок, получаемых в магнетронной системе напыления 90° *off-axis* конфигурации, от элементного состава используемых мишеней. В данной системе напыления с использованием обогащенных по меди мишеней получены YBCO пленки, не содержащие на поверхности крупных частиц вторичных фаз CuO и имеющие высокие сверхпроводящие транспортные характеристики: критическая температура $T_c \geq 88$ К, критический ток J_c (77 К) до 4×10^6 А/см². Высокие значения критического тока коррелируют с наличием в данных пленках мелких преципитатов Y₂O₃, являющихся вероятными центрами пиннинга вихрей.
3. Обнаружено, что магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных (50-100 Па) давлениях приводит к возникновению газовых потоков, влияющих на скорость роста. Снижение скорости роста YBCO пленок при заданном токе разряда происходит вследствие снижения напряжения разряда в результате оксидизации распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода. Оксидизация мишени приводит к увеличению коэффициента эмиссии вторичных электронов и снижению напряжения магнетронного разряда при заданном токе источника.
4. Показано, что скорость осаждения в реализованной *on-axis* системе напыления может быть повышена без ухудшения свойств получаемых YBCO пленок путем перемещения мишени в область с меньшей величиной индукции магнитного поля и соответствующего повышения рабочего напряжения при фиксированном токе разряда.
5. Обнаружено, что величина разориентации блоков мозаики в направлении оси “с” в YBCO пленках, получаемых в системе напыления конфигурации *on-axis*, линейно коррелирует с напряжением магнетронного разряда при рабочем давлении до 100 Па. Это дает возможность оптимизировать технологические режимы напыления пленок с учетом уменьшения напряжения разряда по мере распыления мишени.
6. Обнаружено отсутствие корреляции между статическими характери-

стиками изготовленного из пленки YBCO высокочастотного ВТСП-контура и его добротностью. Сделан вывод о существовании в YBCO пленках специфических механизмов высокочастотных потерь, играющих доминирующую роль в мегагерцовом диапазоне частот.

Научная и практическая значимость

Полученные результаты могут быть использованы в практике ионно-распылительных методов элементного анализа и осаждения ВТСП с целью разработки и оптимизации технологии получения пленок приборного качества. В частности:

1. Показано, что информация о степени деградации эксплуатируемых мишеней и соответствии состава получаемых YBCO пленок исходному составу мишени может быть получена методом элементного оже-анализа.

2. Установлена эмпирическая связь между отношением концентраций Cu/Ba в магнетронных мишенях, используемых в системе напыления конфигурации 90° *off-axis*, и электрофизическими и структурными свойствами получаемых YBCO пленок, а также формированием в данных пленках характерных преципитатов вторичных фаз. Получены пленки с высокими транспортными характеристиками, не содержащие на поверхности крупных частиц CuO и, следовательно, пригодные для многослойной технологии.

3. Выявлено, что окисление YBCO мишени в процессе магнетронного распыления приводит к изменению параметров разряда, скорости осаждения и характеристик получаемых пленок. Составлено подробное описание этих изменений в системе напыления конфигурации *on-axis*.

4. В планарной МРС *on-axis* конфигурации с простейшей магнитной системой без экранирующих электродов и высоковакуумной откачки получены двусторонние YBCO пленки с высокими структурными и электрофизическими характеристиками: T_c до 90 К, J_c до 4 МА/см², R_S (10 ГГц, 77 К) < 1 мОм, $\gamma = \rho_{300K}/\rho_{100K} \geq 3$. Скорость осаждения пленок без ухудшения качества существенно (в 2-2,5 раза) повышена за счет оптимизации индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени. Повышение скорости осаждения в этих условиях связано с потоковыми процессами в газовой среде.

5. Полученные результаты подтверждены характеристиками изготовленных высокочастотных фильтров. Дисковые резонаторы на частоты 3,5 Гц и 10 ГГц имеют собственную добротность более 2×10^4 при температуре 77 К. Эти характеристики соответствуют мировому уровню. Лучшие одиночные резонансные контуры имеют собственную добротность более 2×10^5 на частотах 38 МГц и 66 МГц при температуре 77 К. Перестраиваемые контуры имеют добротность более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки частоты (10-30 МГц). Это существенно (в несколько раз) выше результатов других групп.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Метод элементного оже-анализа позволяет количественно оценить изме-

croscopy /N. Kanda, M. Kawasaki, T. Kitajima, H. Koinuma //Physical Review B. – 1997. - Vol.56. - No.13. - P. 8419-8425.

[15] Alarco, J.A. Early stages of growth of YBa₂Cu₃O_{7-δ} high T_c superconducting films on (001) Y-ZrO₂ substrates /J.A. Alarco, G. Brorsson, H. Olin, E. Olsson //Journal of Applied Physics. – 1994. - Vol.75. - No.6. - P. 3202-3204.

[16] Selinder T.I. Yttrium oxide inclusions in YBa₂Cu₃O_x thin films (Enhanced flux pinning and relation to copper oxide surface particles) /T.I. Selinder, U. Helmersson, Z. Han, J.-E. Sundgren, H. Sjöström, L.R. Wallenberg //Physica C. – 1992. – Vol.202. – P.69-74.

[17] Знаменский, А.Г. Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой среде /А.Г. Знаменский, В.А. Марченко //Журнал технической физики. – 1998. - Т.68. - вып.7. - С.24-32.

[18] Вендик О.Г. Распределение тока в поперечном сечении и погонное сопротивление сверхпроводящей микрополосковой линии /О.Г. Вендик, А.Ю. Попов //Журнал технической физики. – 1993. - Т.63. - Вып.7. - С.1-9.

[19] Jin B.B. How the Surface Resistance R_S of Patterned High- T_c Superconducting Thin Film Is Affected by the Film's Edge /B.B. Jin, R.X. Wu //Journal of Superconductivity. – 1998. - Vol.11. - No.2. - P.291-296.

Список публикаций автора по теме диссертации

[A1] Дроздов, М.Н. Сверхвысокое разрешение при послыном оже-анализе гетероструктур In_xGa_{1-x}As/GaAs с глубоко залегающими квантовыми ямами /М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Письма в ЖТФ. - 1996. - Т.22. - Вып.18. - С.61-66.

[A2] Дроздов, М.Н. Послойный элементный анализ структур Mo/B₄C методом оже-электронной спектроскопии/ М.Н. Дроздов, С.С. Андреев, Д.В. Мастеров, Н.Н. Салащенко //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 1997. - №11. - С.57-63.

[A3] Воробьев, А.К. Влияние десорбции на формирование состава тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников при магнетронном напылении /А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, М.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, В.И. Лучин, Д.В. Мастеров //Письма в ЖТФ. - 1998. - Т.24. - Вып.24. - С.13-17.

[A4] Drozdov, M.N. Y-Ba-Cu-O Thin Films Composition Formation during Magnetron Sputtering /M.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Kluev, V.I. Luchin, D.V. Masterov, S.K. Saykov, A.K. Vorobiev //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. - 1999. - Vol.9. – No.2. - P.2371-2374.

[A5] Воробьев, А.К. Исследование изменений состава мишени высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O при ионном распылении /А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, М.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, Д.В. Мастеров //Физика Твёрдого Тела. - 2000. - Т.42. - Вып.4. - С.589-594.

[A6] Востоков, Н.В. Послойный элементный анализ многослойных структур Mo/Si методом электронной оже-спектроскопии /Н.В. Востоков,

(10-30 МГц). Это существенно (в несколько раз) лучше результатов других групп.

Список цитированной литературы

- [1] CCAS: Coalition for the Commercial Application of Superconductors /<http://www.tcsuh.uh.edu/ccas/>.
- [2] <http://www.theva.com/>.
- [3] Rosner, C.H. Superconductivity: Star Technology for the 21st Century //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. - Vol.11. - No.1. - P.39-48.
- [4] Mansour, R.R. Microwave Superconductivity //IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 2002. - Vol.50. - No.3. - P.750-759.
- [5] Мухортов, Вл.М. Высокотемпературные сверхпроводники в современной аппаратуре связи (Перспективы применения и состояние исследований). Часть I /Вл.М. Мухортов, В.А. Следков, В.М. Мухортов //Микросистемная техника. – 2002. - №8. - С.20-24.
- [6] Мухортов, В.М. Высокотемпературные сверхпроводники в современной аппаратуре связи (Перспективы применения и состояние исследований) Часть II /В.М. Мухортов, В.А. Следков, В.М. Мухортов //Микросистемная техника. – 2002. - №9. - С.11-18.
- [7] Special Issue on Application of Superconductivity //Proceedings of the IEEE. – 2004. - Vol.92. - No.10.
- [8] Kang, S. High-Performance High-Tc Superconducting Wires /S. Kang, A. Goyal, J. Li, A.A. Gapud, P.M. Martin, L. Heatherly, J.R. Thompson, D.K. Christen, F.A. List, M. Paranthaman, D.F. Lee //Science. – 2006. - Vol.311. - No.5769. – P.1911-1914.
- [9] Schwartz, J. High Field Superconducting Solenoids Via High Temperature Superconductors /J. Schwartz, T. Effio, X. Liu, Q.V. Le, A.L. Mbaruku, H.J. Schneider-Muntau, T. Shen, H. Song, U.P. Trociewitz, X. Wang, H.W. Weijers //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2008. - Vol.18. - No.2. – P.70-81.
- [10] Villard, C. Limitation of DC Currents by YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Au Superconducting Films /C. Villard, C. Peroz, B. Guinand, P. Tixador //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2005. - Vol.15. - No.1. - P.11-16.
- [11] Chu, C.W. HTS: A Macroscopic View //Journal of Superconductivity. – 1999. - Vol.12. - No.1. - P.85-88.
- [12] Helmersson, U. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications /U. Helmersson, M. Latteman, J. Bohlmark, A.P. Ehiastian, J.T. Gudmundsson //Thin Solid Films – 2006. – Vol.513. - No.1-2. - P.1-24.
- [13] Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные устройства для осаждения пленок высокотемпературных сверхпроводников //Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. – 1992. - Вып.4(8). С.101-151.
- [14] Kanda, N. Diagnosis of precipitate formation in pulsed-laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7-δ} by means of *in-situ* laser-light scattering and *ex-situ* atomic force mi-

нения в составе YBCO мишеней, сформировавшиеся в процессе магнетронного распыления, и изменения в составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов с поверхности роста под воздействием ионов плазмы. Полностью разделены эффекты ионного распыления при послойном анализе и магнетронном распылении в условиях минимизации аппаратурных погрешностей оже-спектрометра.

2. Экспериментально показано, что критическая температура и критический ток YBCO пленок, получаемых в магнетронной напылительной системе конфигурации *90° off-axis*, в большой степени определяются отношением концентраций Cu/Ba в используемых мишенях. В данной конфигурации системы напыления определены условия роста, при которых YBCO пленки, получаемые из стехиометрических и обогащенных медью мишеней, не содержат Cu-обогащенных преципитатов и имеют сверхпроводящие характеристики: $T_c \geq 88$ К, J_c (77 К) не ниже 1×10^6 А/см².
3. В планарной магнетронной системе напыления *on-axis* конфигурации с простейшей магнитной системой, без экранирующих электродов и высоковакуумной откачки получены YBCO пленки с высокими структурными и электрофизическими характеристиками, пригодные для высокочастотных применений. На основе данных пленок изготовлены дисковые СВЧ резонаторы с добротностью более 2×10^4 на частотах 3.5 Гц и 10 ГГц, а также ВЧ контуры с собственной добротностью $Q_0 > 10^5$ на частотах 38 МГц и 66 МГц при температуре 77 К. Критическим параметром, определяющим качество пленок, является давление рабочей смеси.
4. Магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных (50-100 Па) давлениях приводит к возникновению газовых потоков, влияющих на скорость роста. Снижение скорости роста YBCO пленок при заданном токе источника в системе *on-axis* происходит вследствие снижения напряжения разряда в результате окисления распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода.
5. Скорость осаждения YBCO пленок в MPC *on-axis* конфигурации может быть существенно (в 2-2,5 раза) увеличена без ухудшения свойств получаемых пленок за счет уменьшения величины индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени и соответствующего повышения рабочего напряжения.

Личный вклад автора в полученных результатах

Вклад автора в совместных с соавторами исследованиях следующий:

- меньший в исследовании тест-структур методом послойного элементного оже-анализа с высоким разрешением по глубине [A1, A2, A6].
- основной в исследовании YBCO мишеней и пленок методом оже-спектроскопии и равнозначный – в интерпретации результатов [A3-A5].
- основной в исследовании влияния элементного состава мишеней на сверхпроводящие и микроструктурные свойства пленок YBCO, получаемых

- мых методом магнетронного напыления [А7-А9].
- равнозначный в разработке планарной магнетронной напылительной системы *on-axis* конфигурации и основной - в исследовании особенностей получения YBCO пленок в данной системе [А10, А11].
- равнозначный в изготовлении и исследовании элементов пассивных высокочастотных приборов на основе YBCO пленок [А12-А16].

Апробация полученных результатов работы

Результаты данной работы опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, а также докладывались на всероссийских и международных конференциях: “The 1998 Applied Superconductivity Conference”(Palm Desert, California, 1998 год), рабочее совещание «Рентгеновская оптика - 2000» (Нижний Новгород, 2000 год), “Scanning Probe Microscopy – 2002”, Workshop (Нижний Новгород, 2002 год), «Белорусский семинар по зондовой микроскопии (БелСЗМ-5)» (Минск, 2002 год), «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости - ФПС’06», (Москва, 2006 год), «XV Координационный научно-технический семинар по СВЧ технике», (Нижний Новгород, 2007 год), «Пассивные электронные компоненты-2008» (Нижний Новгород, 2008 год). Кроме того, результаты данной работы были доложены на семинарах в Институте физики микроструктур РАН.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 13 статей в реферируемых журналах и 3 публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения. Общий объём диссертации составляет 142 страницы, включая 48 рисунков. Список цитированной литературы включает 151 наименование, список публикаций автора по теме диссертации - 16 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, показана ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели работы, а также представлены сведения о структуре и содержании работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** рассмотрены структура и свойства высокотемпературного сверхпроводника YBCO. Проведен обзор основных современных методов получения ВТСП пленок, методов исследования элементного состава, морфологии поверхности и структурных неоднородностей тонких пленок YBCO. Приведены необходимые сведения из физики ионного распыления материалов и

в данных пленках мелких преципитатов Y_2O_3 , являющихся вероятными центрами пиннинга вихрей;

- Обнаружено сильное влияние окисления распыляемой поверхности мишени на скорость роста YBCO пленок в системе со стабилизированным током источника питания магнетрона. Окисление мишени приводит к увеличению коэффициента эмиссии вторичных электронов и снижению напряжения разряда при заданном токе источника;

- Показано, что магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных (40-100 Па) давлениях приводит к возникновению газовых потоков, влияющих на скорость осаждения пленок;

- Обнаружено, что величина разориентации блоков мозаики в направлении оси “*c*” в YBCO пленках, получаемых в системе напыления конфигурации *on-axis*, линейно коррелирует с напряжением магнетронного разряда при рабочем давлении до 100 Па.

2. На основе анализа работы магнетронных систем напыления найдено новое решение для конфигурации *on-axis*:

- повышено рабочее давление в системе до уровня 50-100 Па, что изменило характер переноса вещества от мишени к подложке и ослабило воздействие ионов и электронов плазмы на растущую пленку;

- изменено положение мишени в катодном узле, при котором уменьшается индукция магнитного поля у ее поверхности и, соответственно, возрастает (на 20-25%) напряжение разряда. При этом скорость осаждения пленок увеличена более чем в два раза за счет потокового механизма переноса материала от мишени к подложке. В условиях высокого рабочего давления это не привело к ухудшению свойств получаемых YBCO пленок;

- в конструкции системы отсутствуют экранирующие электроды и высоковакуумная откачка, применена простейшая магнитная система катодного узла, использованы простые в изготовлении мишени. Упрощение конструкции повысило надежность работы системы;

- за счет изменения положения мишени в катодном узле и соответствующего увеличения зоны эрозии увеличена площадь однородной пленки, получаемой при данных размерах мишени без вращения подложки, и повышена степень утилизации используемых мишеней.

3. Реализация разработанной магнетронной системы напыления позволила воспроизводимо получать двухсторонние пленки YBCO с высокими структурными и электрофизическими характеристиками: температура “нуля сопротивления” 90 К, плотность критического тока до 4 МА/см² при температуре 77 К, $\gamma = \rho_{300K}/\rho_{100K} \geq 3$ и поверхностное СВЧ сопротивление R_{eff} менее 1 МОм на частоте 10 ГГц при температуре 77 К. Дисковые резонаторы СВЧ диапазона на основе YBCO пленок по характеристикам соответствуют мировому уровню. В мегагерцовом диапазоне лучшие одиночные контуры имеют собственную добротность более 2×10^5 при температуре 77 К. Перестраиваемые контуры имеют добротность более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки частоты

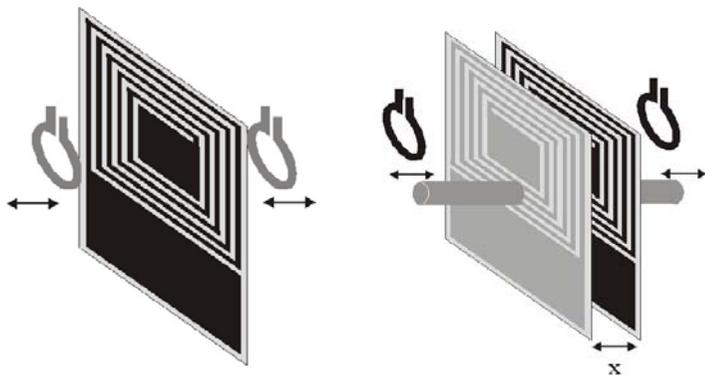


Рис.6. Схематическое изображение неперестраиваемого и перестраиваемого фильтров на основе планарных ВТСП контуров мегагерцового диапазона.

магнетронного напыления *on-axis* конфигурации получены YBCO пленки, позволяющие изготавливать на их основе элементы ВЧ и СВЧ приборов с характеристиками на уровне лучших мировых образцов. Кроме этого, в данной главе на примере резонансного ВТСП-контра обсуждается вопрос о наличии специфических механизмов высокочастотных потерь в пленках YBCO, играющих доминирующую роль в мегагерцовом диапазоне частот.

В **Заключении** представлены основные результаты работы:

1. Выполнен анализ специфических особенностей метода магнетронного напыления слоев $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$:

- С помощью усовершенствованного послойного оже-анализа (разрешение по глубине порядка ед. нм) выявлены изменения элементного состава в зоне эрозии YBCO мишени. Показана существенная деградация данной мишени за счет радиационно-стимулированной диффузии атомов меди из объема к поверхности. Определены изменения в составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов с поверхности роста под воздействием ионов плазмы, ускоренных в поле плавающего потенциала;

- Используя 90° *off-axis* конфигурацию системы напыления, в которой обеспечивается соответствие состава конденсата составу мишени, установлено, что для получения YBCO пленок с высокими сверхпроводящими транспортными характеристиками необходимо стехиометрическое (3:2) либо повышенное отношение концентраций Cu/Ba в YBCO мишени. Экспериментально определены режимы роста, при которых образование в YBCO пленках крупных Cu-обогащенных преципитатов подавлено, что важно для технологии многослойных структур, а высокие значения критического тока коррелируют с наличием

магнетронного разряда. Рассмотрены основные вопросы, касающиеся особенностей магнетронного напыления YBCO пленок. Показано, что задача развития технологии магнетронного напыления YBCO пленок требует более глубокого понимания процессов распыления, осаждения пленок, а также понимания связей между параметрами процесса напыления, структурой и элементным составом пленок и их электрофизическими свойствами. Для установления этих связей применяется широкий спектр аналитических методов исследования.

Глава 2 посвящена исследованию возможностей метода электронной оже-спектроскопии в приложении к керамическим YBCO мишеням и пленкам, получаемым при магнетронном распылении этих мишеней. Контроль элементного состава получаемых пленок и используемых мишеней аналитическими методами необходим для установления закономерностей формирования состава и структуры пленок в ходе ростового процесса, определения его стабильности и надежности. В данной главе изложены основы метода электронной оже-спектроскопии и основное внимание уделено послойному элементному анализу образцов. Информативность этого метода зависит, прежде всего, от достигаемого разрешения по глубине. Поэтому с целью выяснения оптимальных условий послойного оже-анализа было исследовано распределение элементов по глубине в «тест-структурах», обладающих атомарно гладкими поверхностями раздела: металлических сверхрешетках Mo/B₄C, Mo/Si и полупроводниковых гетероструктурах In_xGa_{1-x}As/GaAs с квантовыми ямами. В ре-

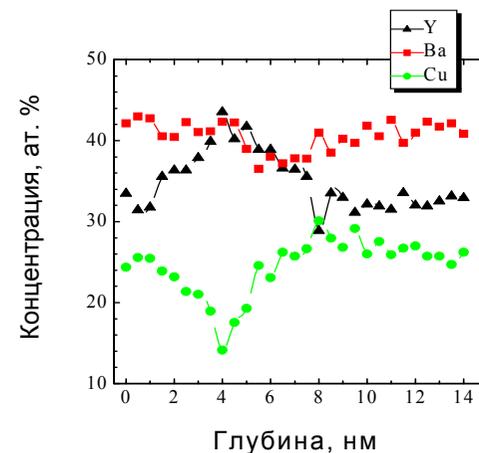


Рис.1. Элементный профиль YBCO мишени после 130 циклов распыления в области зоны эрозии. Энергия распыляющих ионов Ag^+ - 0.5 кэВ. Суммарная концентрация Y, Ba и Cu в соотношении 1:2:3 принята за 100% (Y - 17%, Ba - 33%, Cu - 50%).

зультате оптимизации процесса послойного анализа получено разрешение по глубине 1,2-1,5 нм, которое определяется только фундаментальными физическими ограничениями – глубиной выхода оже-электронов и атомным перемешиванием. В главе рассмотрены основные физические и технологические факторы, определяющие разрешение по глубине, продемонстрировано влияние параметров ионного распыления на анализируемую структуру. Показано, что для достижения предельного разрешения по глубине необходимо проводить распыление границ раздела ионами низких ($E_i < 1$ кэВ) энергий. Так, применение при послойном оже-анализе низкоэнергетичных ($E_i = 0,5$ кэВ) ионов Ag^+ позволило получить профиль изменений элементного состава в приповерхностном слое зоны эрозии YBCO мишени на масштабе в единицы нанометров (Рис.1). Использование усовершенствованного оже-анализа позволило получить количественную информацию о процессах, определяющих состав YBCO пленок: изменение состава многокомпонентной мишени в результате преимущественного распыления и диффузии компонентов из объема селективное распыление и/или десорбция атомов компонентов с поверхности роста в результате бомбардировки ионами плазмы. Результаты оже-анализа образцов позволили сделать вывод о существенной роли процессов диффузии меди из объема YBCO мишени к поверхности, приводящие к деградации мишени в использованных режимах магнетронного распыления. Из полученных оже-профилей концентрации элементов оценены коэффициенты диффузии при магнетронном и ионно-лучевом распылении мишени, вычислены отношения коэффициентов распыления атомов Y, Ba и Cu в мишенях и пленках в различных условиях ионного распыления. По этим данным, применяя физические модели распыления, проведены оценки отношений поверхностных энергий связи атомов Y, Ba, и Cu в мишенях и пленках YBCO.

В Главе 3 приводятся результаты исследований влияния катионного состава YBCO мишеней на сверхпроводящие свойства и микроструктуру пленок, получаемых методом магнетронного напыления в системе 90° off-axis конфигурации. Схематическое изображение такой системы приведено на Рис.2. Необходимость варьирования интегрального элементного состава пленок возникает в целях оптимизации их сверхпроводящих и/или структурных свойств, так как установлено, что независимо от метода получения YBCO пленок (лазерное, магнетронное, электронно-лучевое (co-evaporation) напыление, металлоорганический синтез), оптимум их сверхпроводящих свойств достигается не в области стехиометрического состава “1-2-3” [7, 14]. Пленки с высокими электрофизическими характеристиками получаются, как правило, при значительном обогащении конденсата медью. Избыточная медь выделяется в частицы вторичных фаз – преципитаты CuO. В общем случае YBCO пленка состоит из стехиометрической матрицы и включенных в нее различных преципитатов. Частицы CuO имеют характерные размеры $\sim 0,5$ мкм и поверхностную плотность до 10^8 см⁻². Это затрудняет применение данных пленок в многослойных структурах, для которых необходимы гладкие пленки.

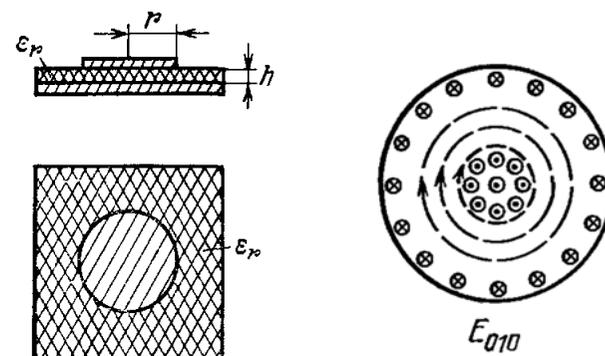


Рис.5. Схематическое изображение дискового резонатора и структуры моды TM_{010} (E_{010}). h – толщина подложки, r – радиус ВТСП-диска, ϵ_r – эффективная диэлектрическая проницаемость. Электрическое поле в подложке направлено перпендикулярно плоскости рисунка, магнитное – в плоскости рисунка по стрелкам.

~ 10 мкм) [18, 19]. При превышении определенного уровня мощности, подаваемой на резонатор, и соответственного возрастания ВЧ тока в полоске, зависимость R_{eff} от тока становится нелинейной. В результате этого добротность полоскового ВТСП резонатора сильно падает. Кроме того, как видно из рисунка, в данной моде, так же как и в других аксиально-симметричных модах, ток на краю диска равен нулю, что минимизирует также влияние технологических краевых дефектов на характеристики дискового резонатора.

Собственная добротность дисковых резонаторов на частотах 3,5 Гц и 10 ГГц составила величину более 2×10^4 при температуре 77 К. Эти характеристики соответствуют мировому уровню. Характеристики резонансных контуров мегагерцового диапазона, изготовленных на основе полученных YBCO пленок, существенно (в несколько раз) превосходят результаты других групп. Планарные ВТСП-контур (планарные индуктивности с емкостными площадками) с индуктивными элементами связи представляют собой ВЧ и ОВЧ фильтры (Рис.6). Лучшие одиночные контуры имеют собственную добротность более 2×10^5 на частотах 38 МГц и 66 МГц при температуре 77 К. Перестраиваемые контуры имеют добротность более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки частоты (10-30 МГц). Топология мегагерцового контура, представляющего собой длинный и узкий полосок, является хорошим тестом на однородность свойств и воспроизводимость качества пленок. Реализованная система напыления показала высокую степень воспроизводимости качества пленок, которая оказалась выше, чем в лазерном методе, также развивавшемся в ИФМ РАН [A13]. Таким образом, показано, что в разработанной установке

электронной эмиссии и, следовательно, снижению напряжения разряда при заданном токе. Это, в свою очередь, приводит к значительному снижению скорости роста YBCO пленок в данной системе. Эффект изменения скорости роста с напряжением связан с потоковым механизмом. При используемых рабочих давлениях до 100 Па термализация эмитированных мишенью энергичных атомов приводит к нагреву и движению газовой среды как целого, то есть возникает газовый поток. В результате с увеличением мощности разряда скорость осаждения растет быстрее, чем линейно. Для повышения скорости осаждения YBCO пленок в системе *on-axis* предложено понизить индукцию магнитного поля у мишени, и, таким образом, повысить напряжение разряда. Показано, что за счет потокового эффекта, возникающего при магнетронном распылении мишени в условиях высокого рабочего давления, скорость роста пленок можно увеличить более чем в два раза при увеличении мощности, подводимой к магнетрону, на 20-25%. Поскольку ток разряда в данном случае фиксирован, увеличение мощности происходит за счет повышения напряжения.

Обнаружено, что величина разориентации блоков мозаики в направлении оси "с" ($\Delta\omega^{005}$) получаемых YBCO пленок линейно коррелирует с напряжением разряда в МРС *on-axis* конфигурации при рабочих давлениях до 70 Па (Рис.4). Зависимость на Рис.4 непосредственно отражает степень энергетического воздействия на пленку, определяемого напряжением разряда. При напряжении на разрядном промежутке 135 В, рабочем давлении 60 Па и расстоянии мишень-подложка ≈ 65 мм были получены YBCO пленки имеющие величину $\Delta\omega^{005}$ менее 0,3 градуса. При более высоких рабочих давлениях (~ 100 Па) изменение напряжения разряда в наблюдаемых пределах уже не играет такой роли в процессе эпитаксиального роста, что говорит о полной термализации частиц плазмы и отраженных нейтралов. Это факт был зафиксирован в эксперименте по уменьшению индукции магнитного поля вблизи мишени при расстоянии мишень-подложка ≈ 60 мм.

Глава 5 посвящена демонстрации возможностей применения YBCO пленок, полученных в магнетронной напылительной системе *on-axis* конфигурации, с точки зрения их применения в высокочастотных устройствах в диапазоне от 10 МГц до 10 ГГц. Для этой цели были изготовлены элементы пассивных высокочастотных приборов: СВЧ фильтры на основе дискового резонатора и фильтры ВЧ диапазона. Схематическое изображение дискового ВТСП резонатора и структуры моды TM_{010} (E_{010}), обладающей аксиальной симметрией, показано на Рис.5. При такой геометрии моды удается избежать «краевого» эффекта, свойственного обычным полосковым ВТСП резонаторам и ограничивающего их динамический диапазон. Дело в том, что в полосковом резонаторе из-за эффекта Мейсснера плотность тока, протекающего параллельно краям полоска, как минимум на порядок выше на краю полоска, чем в его центре. Поэтому эффективное поверхностное СВЧ сопротивление полоска R_{eff} определяется, в основном, сопротивлением краевого участка (шириной

С другой стороны, частицы Y_2O_3 имеют нанометровые размеры и являются эффективными центрами пиннинга вихрей [16]. Чтобы минимизировать изменения состава растущей пленки вследствие радиационной десорбции адатомов следует располагать подложку вне зоны тлеющего разряда. Это условие в большой степени выполняется в использованной магнетронной напылительной системе конфигурации 90° *off-axis*, которая позволяет легко менять мишени и расстояние мишень-подложка.

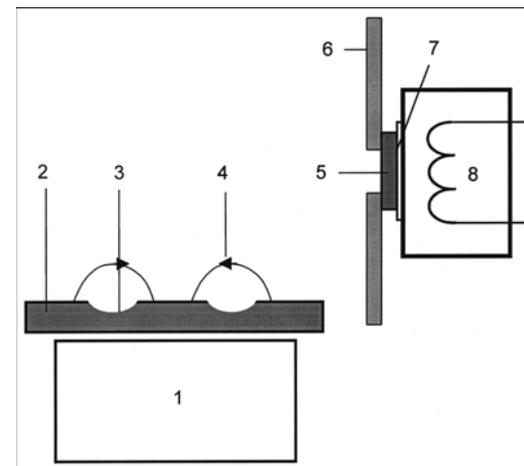


Рис.2. Схематическое изображение магнетронной напылительной системы 90° *off-axis* конфигурации: 1 – катодный узел магнетрона; 2 – мишень; 3- зона эрозии мишени; 4 - линии индукции магнитного поля; 5 – подложка; 6 – кварцевый экран; 7 – слой In-Ga; 8 – резистивный нагреватель подложки.

Было установлено, что основные сверхпроводящие свойства получаемых YBCO пленок определяются отношением концентраций Cu/Ba в используемых мишенях. При использовании для напыления как стехиометрических, так и обогащенных медью мишеней, были получены YBCO пленки, не содержащие крупных преципитатов CuO, что важно для технологии многослойных структур, и имеющие сверхпроводящие характеристики: $T_c \geq 88$ К, J_c (77 К) не ниже 1×10^6 А/см². Пленки из мишеней с пониженным относительно стехиометрии отношением Cu/Ba обладают плохими сверхпроводящими свойствами во всем диапазоне температур осаждения. Лучшие транспортные характеристики (J_c (77 К) до 4×10^6 А/см²) имеют пленки из мишеней с повышенным соотношением Cu/Ba. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено также, что повышенные значения критического тока получаемых пленок кор-

релируют с наличием в них мелких кристаллических включений Y_2O_3 , которые являются вероятными центрами пиннинга вихрей.

В Главе 4 подробно рассматриваются особенности получения высококачественных YBCO пленок в планарной магнетронной напылительной системе *on-axis* конфигурации. Магнетронное осаждение ВТСП существенно отличается от напыления традиционных для этого метода материалов – пленок металлов, сплавов и диэлектриков. Дело в том, что в целях термализации частиц плазмы тлеющего разряда, осаждение ВТСП пленок происходит, как правило, при давлениях рабочей смеси в десятки паскалей. При этом движение распыленных атомов от мишени к подложке становится диффузионным, а главное преимущество магнетронного метода перед простыми диодными системами напыления – возможность более эффективного распыления материала мишени – становится не столь принципиальным как при низких (ниже 1 Па) давлениях. Кроме того, при рабочих давлениях до 100 Па термализация эмитированных мишенью энергичных атомов приводит к нагреву и движению газовой

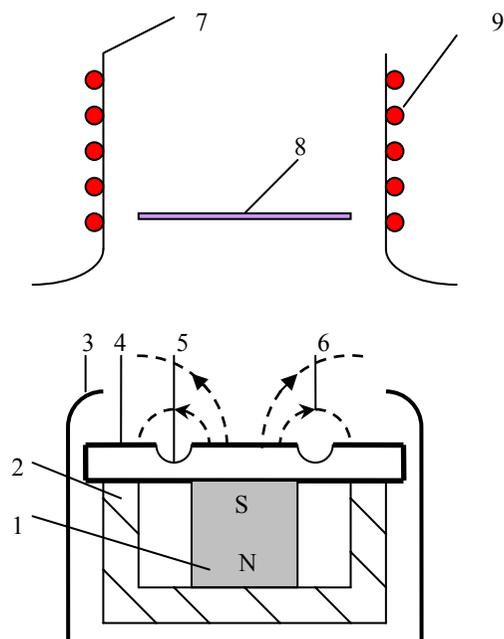


Рис.3. Схематическое изображение магнетронной напылительной системы *on-axis* конфигурации: 1- магнит; 2 – магнитопровод (мягкое железо); 3 – анод; 4 – мишень; 5 – зона эрозии; 6 – линии индукции магнитного поля; 7 – кварцевый реактор; 8 – подложка; 9- спираль нагревателя подложек.

среды как целого – возникает газовый поток [17]. С практической точки зрения магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных давлениях представляет собой эпитаксию из газовой-паровой фазы, а катодный узел является источником YBCO-компонентов. Магнитная ловушка магнетрона обеспечивает существование разряда при более низких (относительно диодных систем) рабочих напряжениях, что необходимо для минимизации влияния высокоэнергетичных частиц плазмы на растущую пленку. Конфигурация магнитного поля определяет и границы зоны эрозии мишени. В этих условиях целесообразно выбирать наиболее простую, удобную в эксплуатации конфигурацию системы напыления. Схема такой системы напыления представлена на Рис.3. Была определена область параметров технологического процесса (расстояние мишень-подложка, рабочее давление и температура осаждения), позволяющего получать качественные пленки в данной системе напыления. В главе приведены примеры характеристик полученных пленок, соответствующих лучшим мировым образцам и пригодных (согласно полученным значениям поверхностного сопротивления R_S) для высокочастотных применений. Размер получаемых в данной системе однородных по толщине пленок приблизительно равен диаметру зоны эрозии мишени (что существенно больше, чем в системе 90° *off-axis* – см. Гл.3). Простота конструкции используемого катодного узла позволяет надеяться на получение качественных YBCO пленок большего размера без вращения подложки путем увеличения соответствующих размеров магнетрона.

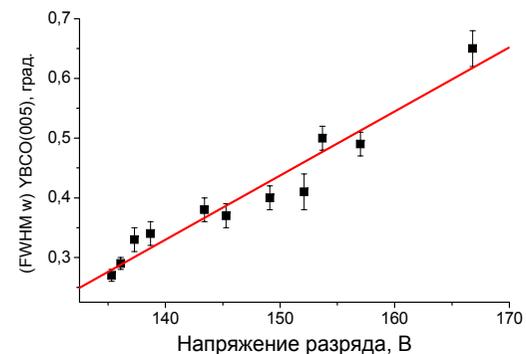


Рис.4. Зависимость полуширины кривой качания (FWHM ω) рентгеновского отражения YBCO(005) в пленках, получаемых в МРС *on-axis* от напряжения магнетронного разряда. ■ – эксперимент, — – аппроксимирующая прямая.

Были изучены долговременные (десятки часов) изменения параметров магнетронного разряда и свойств получаемых пленок. Установлено, что эти изменения связаны с окислением распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода, которая приводит к повышению коэффициента вторичной