Высокочастотное магнетронное нанесение пленок высокотемпературных сверхпроводников Y-Ba-Cu-O

З. Иванов, Т. Дончев, Б. Горанчев, Т. Нургалиев, Б. Тодоров

Институт электроники Болгарской академии наук, 1784 София

Получены тонкие пленки Y-Ba-Cu-O на подложках из MgO (100) посредством высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления термически необработанных мишеней, изготовленных путем прессования смеси Y_2O_3, $BaCO_3$, CuO. Сверхпроводящие свойства пленок проявлялись после стандартной процедуры термообработки: температура перехода в полное сверхпроводящее состояние составляла 78 К, а ширина перехода — 5 К. Хранение пленок в течение 90 дней в воздухе не приводило к изменению их критической температуры. По данным энергодисперсионного рентгеновского и Оже анализов, состав пленок, за исключением их поверхностей, оказался близким к составу мишени 1:2:3

I. Введение

За сравнительно короткий период вслед за обнаружением высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в лантановой керамике La-Ca-Cu-O [1] были открыты новые соединения иттриевой Y-Ba-Cu-O [2], висмутовой Bi-Sr-Ca-Cu-O [3], таллиевой Tl-Ca-Ba-Cu-O [4] керамик с критическими температурами 94 К, 80—120 К и 125 К, соответственно. Существование сверхпроводимости при температурах, превышающих точку кипения жидкого азота, создает реальную возможность внедрения в электронику ряда сверхпроводниковых устройств, функционирующих при 78 К. В этом отношении особенно перспективны тонкие ВТСП пленки, плотность критического сверхпроводящего тока в которых на несколько порядков выше, чем в объемных образцах [5, 6]. С практической точки зрения реализация потенциальных возможностей ВТСП пленок может быть осуществлена на основе усовершенствования методов изготовления пленок и формирования на них структур микронных и субмикронных размеров, а также улучшения стабильности этих слоев во времени.

Для получения ВТСП пленок Y-Ba-Cu-O методом ионного распыления обычно используются мишени, подвергнутые предварительной термообработке, в течение которой происходит эффективное взаимодействие между исходными компонентами Y_2O_3, $BaCO_3$, CuO и формируются сверхпроводящие свойства материала [7, 8]. Независимо от этого, сверхпроводящие свойства пленки проявляются только после ее дополнительной термообработки.

В данной работе изучена возможность получения ВТСП пленок методом ВЧ магнетронного распыления термически необработанных мишеней, изготовленных путем холодного прессования смеси Y_2O_3, $BaCO_3$ и CuO [9]. Морфология, состав пленок и распределение Y, Ba, Cu по ее толщине исследовались соответственно методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского и Оже анализов. Сопротивление пленок при различных температурах измерялось четырехточечным методом.

II. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Схема установки для получения тонких пленок представлена на рис. 1. В экспериментах использовалась стандартная вакуумная установка с азотной ловушкой и значением остаточного давления $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ Па. Для напыления использовался разработанный авторами ВЧ магнетрон *6*, работающий на частоте 27,2 MHz. ВЧ гене-

ратор *14* соединен с магнетроном через согласующее устройство *12* и измеритель падающей и отраженной мощности *15*. Держатель подложек *3* представлял собой массивный медный блок с монтированными в нем нагревательными элементами и железо-константановой термопарой. Расстояние между магнетроном и держате-

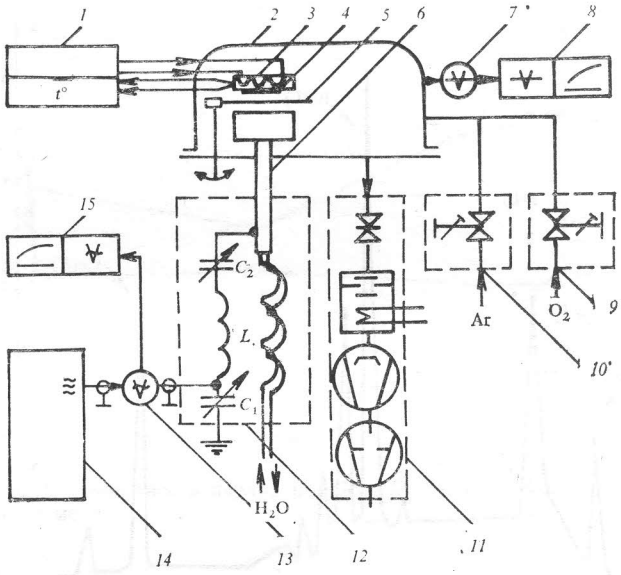

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

1 — блок питания нагревателя и измеритель температуры подложек, *2* — вакуумная камера, *3* — держатель подложек, *4* — подложки, *5* — заслонка, *6* — ВЧ магнетрон, *7* — датчик вакуумметра, *8* — вакуумметр, *9* — натекатель кислорода, *10* — натекатель аргона, *11* — вакуумные насосы, *12* — ВЧ согласующее устройство, *13* — измерительная головка ВЧ мощности, *14*— ВЧ генератор, *15* —измеритель падающей и отраженной ВЧ мощности

лем подложки равно 3 cm, а типичная скорость напыления — 2 nm/min. Распыление производилось в атмосфере из чистого аргона при давлении 2 Pa.

Мишени для распыления изготовлялись из смеси компонент Y_2O_3, $BaCO_3$ и CuO с чистотой 99,9 %. После предварительного сухого гомогенизирования в течение двух часов из материала прессовались под давлением 700 kg/cm² мишени диаметром 50 mm и толщиной 3 mm. Для определения состава пленки производился энергодисперсионный рентгеновский анализ тестового образца, полученного на ситаловой подложке. Этот образец не подвергался термообработке. Энергия электронного луча выбиралась равной 15 keV, достаточной для возбуждения *L*-линии Y, Ba, и *K*-линии Cu, но в то же время позволяла избегать влияния материала подложки Al_2O_3 на спектр. Типичный спектр пленки Y-Ba-Cu-O показан на рис. 2. При определении состава использовались стандарты Y, Cu, BaF_2 и стандартный образец $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, измеренный независимо в двух лабораториях. Погрешность метода не превышала 2 %. Сопротивление пленок измерялось с использованием стандартной четырехточечной методики. Температура измерялась с помощью 100-омного Pt сопротивления.

Непосредственно после напыления пленки имели зеркальную поверхность и были высокорезистивными. Сверхпроводящие свойства пленок проявлялись после

термообработки. Термообработка производилась в трубной печи в потоке кислорода с расходом 0,5 l/min. Температурный режим печи откалибровался по точкам плавления Al, Ge и Cu. Подложки с нанесенными слоями вносились в печь после достижения температуры 930°C, подвергались термообработке в течение 15—60 min, а

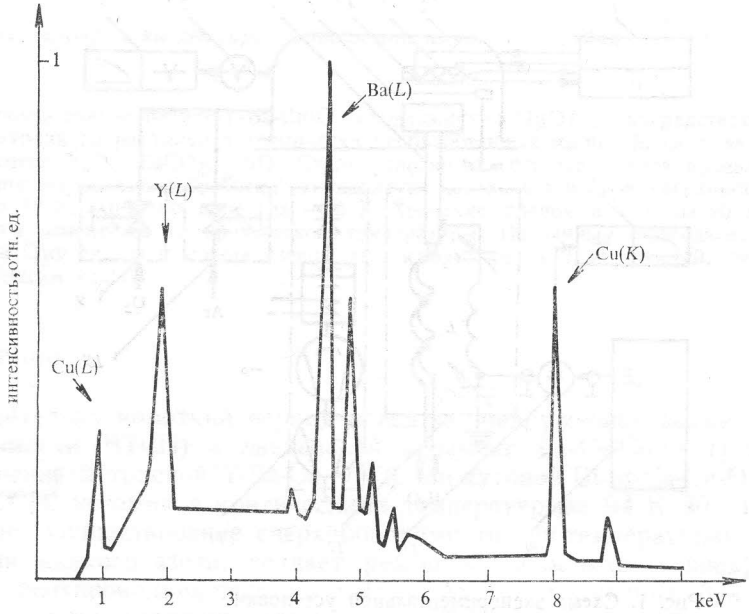

Рис. 2. Спектр пленки $Y_1 Ba_{2.1}Cu_{3.4}O_{7-\delta}$, полученный методом энергодисперсионного рентгеновского анализа

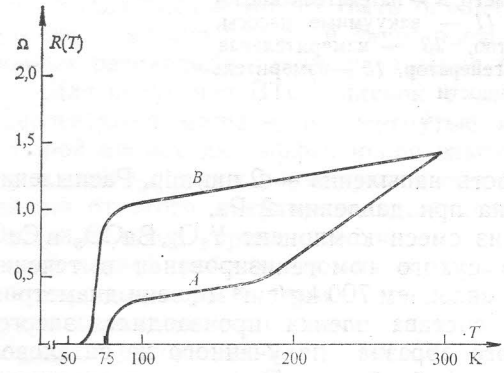

Рис. 3. Зависимость сопротивления пленок *A* и *B* от температуры. Толщина пленок — 2 μ

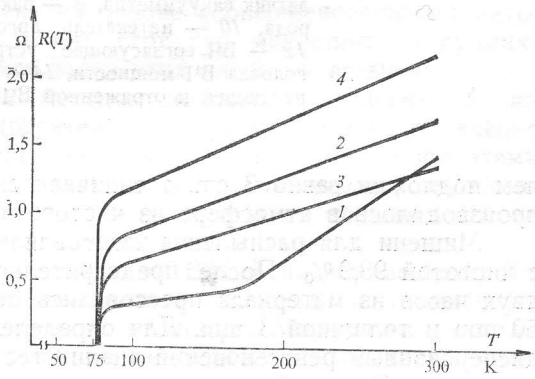

Рис. 4. Результаты измерения зависимости сопротивления пленки *A* от температуры, полученные в первый (*1*), второй (*2*), тринадцатый (*3*) и двадцать третий (*4*) дни после изготовления пленки

затем охлаждались со скоростью 2°C/min до температуры ~500°C. Обработанные таким образом пленки имели рыхлую поверхность и становились проводящими.

В работе качество образцов характеризовано следующими параметрами: критическая температура T_c, при которой образец полностью переходит в сверхпроводящее состояние; ширина перехода ΔT_c, в пределах которой происходит от 10%

до 90 % изменения сопротивления по отношению к его значению в начале сверхпроводящего перехода; специфическое сопротивление пленки ρ_{300}, измеренное при 300 K; отношение сопротивлений, измеренных при 300 K и 100 K. R_{300}/R_{100}.

Зависимости $R(T)$ для двух образцов A и B, нанесенных на подложки MgO с ориентацией (100), показаны на рис. 3. Состав слоя A достаточно близок к стехио-

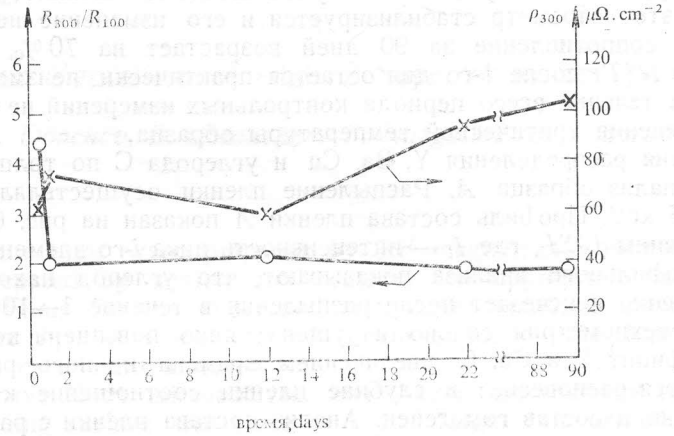

Рис. 5. Зависимость параметров R_{300}/R_{100} и ρ_{300} образца A от времени

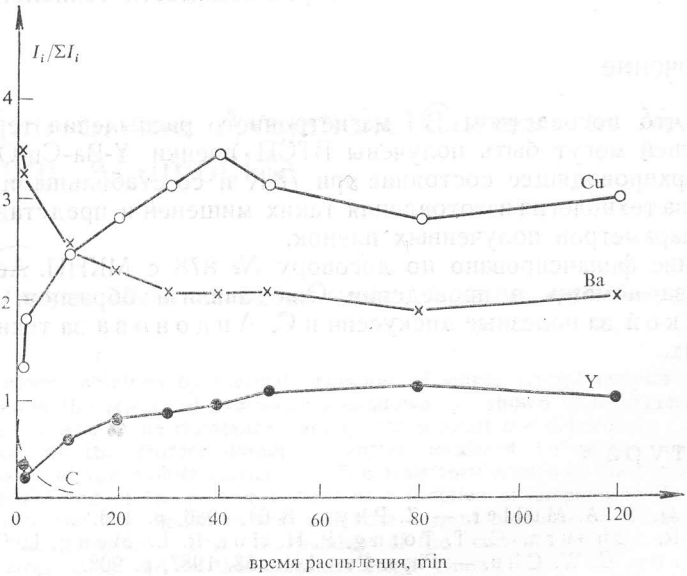

Рис. 6. Профиль состава пленки A, полученный методом Оже анализа

метрическому 1:2:3, а слой B имеет излишек меди на 15 %. Как видно, излишек Cu приводит к понижению критической температуры T_c до 60 K и к увеличению ΔT_c до 10—20 K. Критическая температура пленки A составляет 78 K, а ширина перехода —5 K. Литературные данные свидетельствуют о быстрой деградации кри-

тической температуры ВТСП пленок даже при хранении и измерении их в защитной азотной атмосфере [10]. Наши образцы хранились в воздухе и соответственно могли подвергнуться воздействию водяных паров как при хранении, так и при измерениях. Для исследования степени стабильности параметров полученных слоев в продолжении 90 дней проводились контрольные измерения образца A (рис. 4, 5). После первого измерения обнаруживается существенное уменьшение отношения R_{300}/R_{100} от 4,4 до 2. В дальнейшем этот параметр стабилизируется и его изменение не превышает 5 %. Специфическое сопротивление за 90 дней возрастает на 70 %, тогда как угол наклона кривой $R(T)$ после 1-го дня остается практически неизменным. Интересно отметить, что в течение всего периода контрольных измерений не были обнаружены какие-либо изменения критической температуры образца.

Для изучения распределения Y, Ba, Cu и углерода C по толщине пленки проводился Оже анализ образца A. Распыление пленки осуществлялось ионами Ar с энергией до 2,5 keV. Профиль состава пленки A показан на рис. 6. По оси ординат отложены величины $I_i/\Sigma I_i$, где I_i — интенсивность пика i-го элемента в Оже спектре. Результаты профильного анализа показывают, что углерод находится только на поверхности пленки и исчезает после распыления в течение 1—10 min. На поверхности пленки стехиометрия сильно нарушена: явно повышена концентрация Ba и существует дефицит Y и Cu. С увеличением времени ионного распыления постепенно достигается равновесие: в глубине пленки соотношение концентраций элементов постоянно и состав гомогенен. Анализ состава пленки с размерами 1×1 cm^2 на различных точках поверхности показал, что отклонение концентрации элементов не превышает нескольких процентов. Методом Оже анализа исследовалась и другая пленка из этой серии. Результаты для этих двух пленок оказались идентичными, что свидетельствует о стабильности и воспроизводимости технологических условий.

III. Заключение

Показано, что посредством ВЧ магнетронного распыления термически необработанных мишеней могут быть получены ВТСП пленки Y-Ba-Cu-O с температурой перехода в сверхпроводящее состояние при 78 K и со стабильными во времени параметрами. Описана технология изготовления таких мишеней и представлены результаты исследования параметров полученных пленок.

Исследование финансировано по договору № 878 с МКНП. Авторы благодарят А. Шопова за помощь в проведении Оже анализа образцов, И. Недкова и Р. Тодоровской за полезные дискуссии и С. Андонова за техническую помощь в экспериментах.

Литература

1. Bednorz, J. G., K. A. Muller. — Z. Phys., B 64, 1986, p. 189.
2. Wu, M. K., J. R. Ashburn, C. T. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu. — Phys. Pev. Lett. 58, 1987, p. 908.
3. Maeda, H., Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano. — Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1988, p. L 209.
4. Zheng, Z. Z., A. M. Herman. — Nature, 332, 1988, p. 138.
5. Mankiewich, P. M., J. H. Scofield, W. J. Scocpol, R. E. Howard, A. H. Dayem, E. Good. — Appl. Phys. Lett., 51, 1987, p. 1753.
6. Enomoto, Y., T. Murakami, M. Suzuki, K. Moriwaki. — Jpn. J. Appl. Phys., 26, 1987, p. L 1248.
7. Hong, M., S. H. Liou, J. Kwo, B. A. Davidson. — Appl. Phys. Lett., 51, 1987, p. 694.
8. B. L. Sandstrom, W. J. Gallagher, T. R. Dinger, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, A. W. Kleinsasser, R. J. Gambino, B. Bumble, M. F. Chisholm. — Appl. Phys. Lett., 53, 1988, p. 444.

9. Иванов, З. Г., Б. Г. Горанчев, И. И. Недков, Т. Х. Нургалиев, Т. И. Дончев, Б. Н. Тодоров. Авт. свид., № 84633, 1988.
10. Tsaur, B. Y., M. S. Dilorio, A. J. Strauss. — Appl. Phys. Lett., 51, 1987, p. 858.

Поступила в редакцию 2 февраля 1989 года

RF Magnetron Deposition of High T Superconductors Y-Ba-Cu-O

Z. Ivanov, T. Donchev, B. Goranchev, T. Nurgaliev, B. Todorov

(Summary)

Y-Ba-Cu-O thin films were prepared by RF magnetron sputtering from unannealed targets, prepared by mixing and pressing the appropriate amounts of Y_2O_3, $BaCO_3$ and CuO. Films became superconducting after standard annealing procedure. Critical temperature $T_c=78$ K with $\Delta T=5$ K was obtained. The films showed stable T_c within 90 days in ambient atmosphere.

Energy dispersive X-ray microanalysis and Auger spectroscopy showed that film composition, excluding surface, was close to 1:2:3 target composition.

Heat Action of the Avalanche Current in MOS Diodes of *n*-Indium Antimonide

I. A. Baev

Department of Physics, Higher Mining and Geological Institute, Sofia 1156

For MOS diodes obtained by thermal oxidation of single crystal samples of *n*-InSb, the differential resitance in the region of avalanche breakdown is shown to be represented as a sum of two components: 1. Avalanche resistance, taking into account the dependence on the voltage of impact ionization of the surface impurity centres localized below the oxide and the effect of the space charge of the mobile carriers; 2. The resistance related to the variation of the impact ionization coefficient and of the reverse current as a function of temperature. In the regime of developed breakdown, the heat action of the avalanche current produces an increase in the differential resistance with a constant value, independent of the current, as a result of which, a region with a positive slope is formed on the current-voltage characteristic. For sufficiently high values of the avalanche current and at a critical temperature, the avalanche breakdown becomes a thermal breakdown, known as a second breakdown with a typical sharp drop in voltage with a negligible variation of the current.

We have recently shown [1] that for certain critical values of the reverse voltage U_c and current I_c, there appears impact ionization of the surface impurity centres, localized below the oxide of the metal-own oxide-*n*-InSb structure with diode properties (MOSD). The current-voltage characteristic (CVC) of MOSD written only with a choice of the power m in the formula [1]