

УДК 621.315.592:538.945

Приготовление ВТСП-пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O разного фазового состава и различной толщины с помощью метода магнетронного распыления на постоянном токе с последующим отжигом

С. В. Антоненко, К. В. Брызгунов

Московский государственный инженерно-физический институт
(Технический университет), Москва, Россия

В двухстадийном процессе приготовлены пленки ВТСП на основе висмута разного фазового состава и различной толщины. Исследовано влияние длительности отжига аморфных пленок, напыленных методом магнетронного распыления на постоянном токе на подложки MgO <100>, на фазовый состав отожженных пленок различной толщины. Обнаружено, что для пленок толщиной около 2 мкм при увеличении времени отжига наблюдается ухудшение адгезионных характеристик, в то время как для пленок толщиной около 7 мкм увеличение времени отжига приводит к образованию фазы 2223.

В настоящее время широкое распространение получили тонкие пленки ВТСП на основе иттрия. Иттриевые пленки применяются для создания ВТСП-резонаторов, болометров [1, 2]. Это объясняется тем, что процесс образования сверхпроводящей (СП) фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ протекает в достаточно широком температурном интервале (десятки градусов), что существенно облегчает технологию приготовления пленок, делая возможным применение методики in-situ в напылительных процессах. Качественные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x-8}$ готовят жидкофазной эпитаксией, магнетронным распылением, лазерным распылением и др. Однако следует отметить химическую нестабильность иттриевых материалов (в особенности пленочных образцов), приводящую со временем к ухудшению сверхпроводящих характеристик (понижение критической температуры, уширение переходов). В особенности это касается качественных тонких пленок с хорошими характеристиками.

С другой стороны, в качестве объемных образцов, проводов для высоко-точных устройств и т. п. уже давно применяются ВТСП-соединения на основе висмута фазового состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с критическими температурами 80–90 и 110–115 К, соответственно. Это соединение имеет значительно более узкий температурный диапазон формирования сверхпроводящих фаз (градусы) и из-за сложности изготовления не получило широкого распространения в качестве пленочных образцов. Тем не менее это соединение значительно стабильнее ВТСП на основе иттрия, и висмутовые пленочные образцы годами сохраняют свои свойства на воздухе.

Приготовление висмутовых пленок обычно включает два этапа, связанных с отдельным осаждением мелкодисперсной или аморфной пленки и последующим отжигом для формирования сверхпроводящей фазы [3], так как из-за сложности контроля режимов фазообразования в методиках in-situ (формирование кристаллической структуры в процессе напыления) конечные пленки чаще всего бывают многофазными [4].

В настоящей работе мы исследовали влияние длительности отжига аморфных пленок на основе висмута на формирование фаз 2212 и 2223, а также влияние длительности отжига на качество пленок различной толщины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для напыления пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O использовался магнетрон на постоянном токе. При изготовлении магнетрона преследовалась цель обеспечить хороший теплосъем с мишени для обеспечения более стабильных условий напыления, а также увеличения срока службы мишени вследствие снижения термических деформаций и уменьшения ее растрескивания. Для этого катод был выполнен в виде полый кольцеобразной медной камеры с водяным охлаждением. Магнетронный узел размещался в вакуумной камере установки УРМ-3, что позволяло проводить предварительную откачку до 10^{-6} торр и поддерживать стабильные по давлению условия в течение более 4 ч. Напыление проводили на подложки, закрепленные над мишенью в подвижном нагревателе, что давало возможность менять расстояние мишень — подложка. Температура нагревателя контролировалась с помощью пирометра "Смотрич-1".

Отжиг полученных образцов проводился в камерной печи. На рис. 1 представлена типичная кривая нагрева и охлаждения образца в этой печи. В процессе отжига температура контролировалась термопарой PtPt-Rh . Для изучения фазового состава пленок использовался рентгеновский дифрактометр "Дрон-3". Визуальные наблюдения поверхности пленок и микрофотографии поверхности пленок проводили на оптическом микроскопе *Erival*. Критическая температура перехода измерялась четырехконтактным резистивным методом.

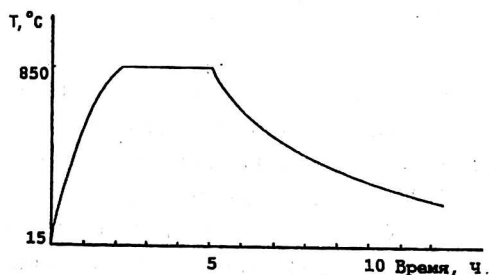


Рис. 1. Типичная кривая нагрева, отжига и охлаждения образцов в печи.

В качестве мишени использовался диск $\text{Bi}_{2,7}\text{Pb}_{2,0}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,25}\text{Cu}_{3,75}\text{O}_x$ диаметром 50 мм, в качестве рабочего газа — смесь 90 % Ar + 10 % O_2 при давлении 1,3 Па. Электрический режим разряда был следующим: постоянный ток питания мишени 0,50—0,56 А; напряжение разряда — 150—170 В. Напыление проводили на подложки $\text{MgO} \langle 100 \rangle$, закрепленные в нагревателе на расстоянии 25 мм до мишени. В процессе напыления нагреватель находился при температуре 400 °С. Напыление длилось в течение 0,5—4 ч, и по его окончании в камеру напускался кислород, после чего нагреватель охлаждался. Полученные образцы отжигались в камерной печи в течение различного времени при температуре 845—855 °С. Остывание до комнатной температуры проходило в печи в течение 10—12 ч. Отжиг образцов проводился на воздухе.

После напыления все пленки имели металлический блеск и аморфную структуру. В результате отжига пленки приобретали серый цвет и поликристаллическую структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала мы исследовали время отжига для пленок, напыленных в течение 3 ч. Пленки, отожженные в течение 3 ч, имели начало перехода при 71,5 К, обращение сопротивления в ноль происходило при 64,3 К. Зависимость сопротивления от температуры носила полупроводниковый характер. График температурной зависимости сопротивления представлен на рис. 2, кривая *a*. При повторном отжиге этой пленки при той же температуре в течение 7 ч в пленке обнаружено 50 % фазы 2223 и 50 % — фазы 2212. Начало перехода наблюдалось при 113,5 К, обращение сопротивления в ноль происходило при 69,5 К. Температурная зависимость сопротивления (см. рис. 2, *б*) приняла металлический характер. Непрерывный отжиг пленки в течение 8 ч дал начало перехода при температуре 112 К. Обращение сопротивления в ноль происходило при 77 К (см. рис. 2, *в*). Температурная зависимость сопротивления носила металлический характер. Толщина этих пленок была около 7 мкм, ориентация оси *C* перпендикулярна подложке.

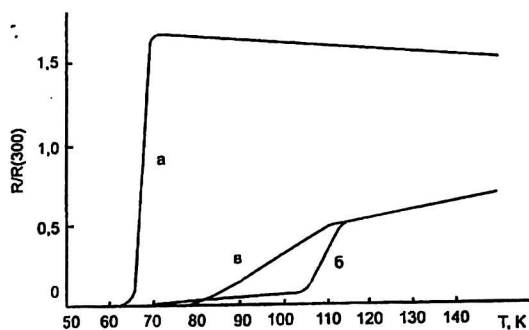


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления для образца: *a* — отожженного в течение 3 ч; *б* — после повторного отжига в течение 7 ч; *в* — образца, непрерывно отожженного в течение 8 ч

Одна из пленок, напыленных в течение 30 мин, также была подвергнута отжигу в течение 7 ч. После отжига пленка обладала плохой адгезией, была поликристаллической с разориентированной осью *C*. Фазовый состав представлял собой фазу 2212 с примесью фазы 2223. Пленки имели толщину около 2 мкм. Из-за осыпания провести измерения сопротивления для этой пленки было невозможно. Аналогичные результаты наблюдались для пленок, напыленных в течение 30 мин при временах отжига выше 4 ч.

В связи с полученными результатами были проведены исследования влияния длительности отжига на свойства пленок малой толщины. На рис. 3 представлены графики зависимости сопротивления от температуры для пленок, напыленных в течение 60 мин (кривая *a*) и 30 мин (кривые *б* и *в*) и отожженных в течение 2 ч (кривые *a* и *б*) и 1 ч (кривая *в*). Все пленки, отожженные при сокращенных временах, были поликристаллическими, однофазными (более 90 % фазы 2212, по данным рентгеновской дифракции, см. рис. 4), мелкозернистыми, имели хорошую адгезию с подложкой. Ширина перехода для пленок (см. рис. 3, *a*) составила около 7–8 К, наклон dR/dT был менее 0,9 Ом/К. Пленки (см. рис. 3, *б*) имели более высокую критическую температуру. Ширина перехода у этих пленок была около 5–6 К, наклон $dR/dT = 1,4$ Ом/К. У пленок (см. рис. 3, *в*) ширина перехода составила 5 К, и $dR/dT = 1,5$ Ом/К, однако наблюдалось уменьшение критической температуры.

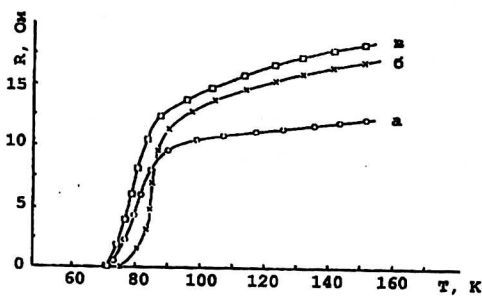


Рис. 3. Графики зависимости сопротивления от температуры для пленок:

а — время напыления — 60 мин, время отжига — 2 ч; б — время напыления — 30 мин, время отжига — 2 ч; в — время напыления — 30 мин, время отжига — 1 ч

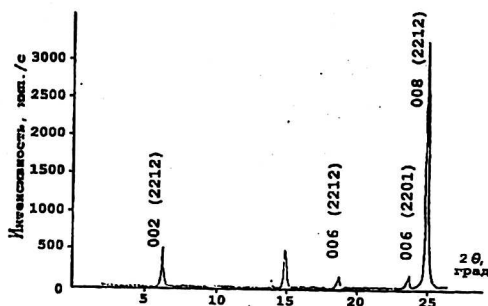


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма пленки, напыленной в течение 60 мин и отожженной в течение 60 мин

Таким образом, обнаружено, что для формирования пленок с содержанием высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223 следует прибегать к максимально возможным длительным отжигам (более 6—7 ч). При этом существует некоторая критическая толщина готовых пленок (~ 3—4 мкм), ниже которой длительные отжиги (более 4 ч) приводят к существенному ухудшению адгезии пленок, вплоть до их отслаивания. Можно также отметить, что формирование сверхпроводящей фазы в процессе отжига аморфных пленок малой толщины (ниже критической) лежит в достаточно узкой временной области. Для достижения максимальных критических температур и малых ширин переходов пленок фазового состава 2212 требуется проводить отжиг, достаточный для минимизации аморфной фазы, однако длительные отжиги приводят к появлению в пленках примеси фазы 2223 или к ухудшению адгезионных и структурных параметров.

Литература

1. Бандурян Б. Б., Гордиенко Э. Ю., Дмитрико И. М., Ефременко В. Г., Кучмий И. А.// Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1994. Т. 7, № 6. С. 1085—1090.
2. Хребтов И. А., Краюхин М. Б., Климов А. Ю., Леонов В. Н., Павельев Д. Г., Ткаченко А. Д.// Приборы и техника эксперимента. 1993. № 2. С. 162—166.
3. Евдокимов, Коган Ю. И., Малето М. И.// Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 9. С. 2108—2111.
4. Някишев К. Ф., Митрофанов А. П., Чакалов Р. А., Карманенко С. Ф.//Журнал технической физики. 1995. Т. 65. № 1. С. 64—69.

Preparation of the Bi-Sr-Ca-Cu-O HTSC-films with different phase structure and various thickness by the DC magnetron sputtering method with a consequent annealing

S. V. Antonenko, K. V. Bryzgunov

Moscow State Engineering Physics Institute (Technical University), Moscow, Russia

Bi-based HTSC-films with a different phase structure and various thickness was prepared with the help of two-stage process. The influence of duration of an annealing on a phase structure of annealed films of a various thickness for films, sputtered by a method of dc magnetron sputtering on MgO <100> substrates, was investigated. It was revealed, that for films with the thickness about 2 mkm at magnification of an annealing duration the degradation of adhesion properties had been observed, while for films with a thickness about 7 mkm the magnification of an annealing duration had led to formation of a phase 2223.