На правах рукописи

ХАШАФА АДЕЛ ХАМУД ДЕРХЕМ

Структура и свойства сверхпроводящих пленок YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученных магнетронным распылением

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2017

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наносистем ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния и наносистем Рабаданов Муртазали Хулатаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой микроэлектроники ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет», Билалов Билал Аругович

> кандидат физико-математических наук, старший. научный сотрудник ИК РАН НИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, **Муслимов Арсен** Эмирбегович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт физики им. Х.И. Амирханова" Дагестанского научного центра РАН (Институт физики ДНЦ РАН)

Защита состоится 15 мая 2017 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.076.02 при Кабардино-Балкарском государственном университете им Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета http//kbsu.ru.

Автореферат разослан «____» ____ 201___года.

И.о. ученого секретаря диссертационного совета Д.212.076.02, д.ф.-м.н. Кармоков А.М.

Актуальность работы определяется необходимостью создания функциональных материалов на основе ВТСП-пленок. Преимущества применения ВТСП пленок, в том числе на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ}, обусловлены отсутствием потерь на постоянном токе и небольшими потерями на переменном токе, возможностью экранирования магнитных и электромагнитных полей, а также возможностью реализации передачи сигналов с минимальными искажениями. Использование компонентов на основе ВТСП обеспечивает многократное повышение быстродействия выполнения аналоговых и цифровых функций при 1000-кратном уменьшении мощности рассеяния. С уменьшением габаритов объектов до наноразмерных, даже в одном направлении, как в случае нанопленок (квантовые ямы), проявляются особые, не характерные для объемных материалов свойства, обусловленные квантовыми эффектами. Внедрение пленок, в том числе ВТСП, существенно расширяет возможности создания компонентов электронной техники, энергетики, космической техники, медицины и т.д. с заданными эксплуатационными характеристиками. Этому, как правило, препятствуют материаловедческие и технологические проблемы. Использование недорогих технологий с низкими энергозатратами при получении совершенных по чистоте, составу и структуре тонких пленок на основе YBa₂Cu₃O₇₋₈, будет способствовать эффективному применению этих материалов в промышленности. Разработка высокотехнологичных методов получения функциональных сверхпроводящих пленок состава YBa₂Cu₃O₇₋₈, в том числе, нанометрового масштаба, с заданной толщиной, структурой и свойствами позволит решить проблему дальнейшей микро- и наноминиатюризации активных элементов, различных устройств и исполнительных механизмов твердотельной электроники и электроэнергетики.

Разработка высокотехнологичных методов получения функциональных сверхпроводящих пленок, в свою очередь, предполагает установление критериев достижения заданных характеристик. Критерии устанавливаются в результате детального анализа особенностей формирования структуры и свойств получаемых пленок в каждом из способов их изготовления. Поэтому актуальны исследования физики процесса формирования пленок с требуемым качеством на различных подложках при распылении мишеней, изготовленных разными методами, а также накопление данных по оптимизации технологических параметров при соответствующем способе их изготовлении. Такие исследования позволят масштабировать разрабатываемые методы при производстве продукции электронной техники и электроэнергетики, и др.

Цель работы. Исследование особенностей формирования структуры и свойств сверхпроводящих пленок YBa₂Cu₃O₇₋₈ на различных подложках, получаемых методом магнетронного распыления мишеней, в том числе наноструктурированых, при различных значениях плотности тока разряда.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

• создание установки для получения пленок YBa₂Cu₃O_{7-δ} методом магнетронного распыления;

- Исследование морфологии и свойств микрокристаллических и нанокристаллических мишеней на основе YBa₂Cu₃O₇₋₈;
- оптимизация режимов получения пленок на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ} на различных подложках с высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние.
- исследование морфологии и свойств пленок, полученных распылением мишеней, в том числе наноструктурированых, при различных плотностях тока магнетронного разряда.
- Установления особенностей формирования структуры, электросопротивления и температуры сверхпроводящего перехода пленок, полученных при распылении микро- и нанокристаллических мишеней.

Научная новизна работы. Впервые получены тонкие сверхпроводящие пленки методом магнетронного распыления неприпаянных керамических мишеней YBa₂Cu₃O₇₋₈, изготовленных: по обычной керамической технологии из микронного порошка; по обычной керамической технологии с добавкой нанопорошка; из нанопорошка.

Значения электросопротивлений пленок, полученных распылением наноструктурированной мишени, оказываются почти на порядок (при больших токах разряда) выше, чем для пленок, полученных распылением микрокристаллической мишени.

Показано, что скорости роста сверхпроводящих пленок при распылении нагретых керамических мишеней заметно выше, чем при обычно используемом методе распыления «холодных» мишеней, которые припаиваются к магнетрону. Скорость роста увеличивается с увеличением «нано»- составляющей в материале мишени при относительно высоких значениях мощности магнетронного разряда, поскольку с поверхности наноструктурированной мишени летят крупные фрагменты.

Практическая значимость. Тонкие пленки, полученные распылением мишеней, изготовленных по обычной технологии, обычной керамической технологии с добавкой нанопорошка и наноструктурированной керамики YBa₂Cu₃O₇₋₈, близки по структуре, морфологии и наследуют электрические свойства мишеней, что обеспечивает возможность получать пленки ВТСП с необходимыми электрическими характеристиками. Высокие скорости роста сверхпроводящих пленок с нагретых керамических мишеней, при прочих равных условиях, могут обеспечить высокую эффективность производства сверхпроводящих слоев любой толщины. Использование наноструктурированых мишеней, обладающих оптимальным содержанием кислорода при синтезе в один этап, обеспечивает получение пленок с меньшими энергозатратами относительно микрокристаллической мишени, полученной по обычной керамической технологии.

Путем сравнения значений электросопротивления пленок, полученных на кремниевой подложке (с оксидным слоем) и на монокристаллических

подложках SrTiO₃ и MgO, установлено, что на аморфном слое SiO₂, в принципе, можно получать сверхпроводящие пленки с требуемыми на практике свойствами. Дальнейшая работа по оптимизации технологии может обеспечить получение текстурированных пленок YBa₂Cu₃O_{7-δ} с высокими скоростями роста.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Тонкие сверхпроводящие пленки YBa₂Cu₃O₇₋₈, полученные распылением микрокристаллических, микрокристаллических с добавкой нанопорошка и наноструктурированных мишеней, близки по структуре, морфологии и наследуют электрические свойства мишеней. Электросопротивление в нормальном состоянии и температура сверхпроводящего перехода пленок возрастают с уменьшением размера частиц материала мишени.
- 2. С повышением тока разряда скорость роста пленок и абсолютные значения их электросопротивлений возрастают, а значения температур сверхпроводящего перехода понижаются.
- 3. Скорости роста пленок YBa₂Cu₃O₇₋₈ при распылении нагретой мишени заметно выше, чем при распылении «холодной». При распылении наноструктурированной мишени, а так же мишени с добавлением нанопорошка скорость роста пленок выше, чем при распылении микрокристаллической мишени. Низкая механическая прочность наноструктурированной мишени способствует ее дополнительному термическому испарению и формированию потока, в котором помимо атомов содержатся крупные частицы.

Личный вклад автора. Планирование работы, обсуждение задач, постановка экспериментов, анализ полученных данных и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем – профессором М.Х. Рабадановым и профессором Д.К. Палчаевым. Под непосредственным руководством М.Х. Рабаданова автором, совместно с м.н.с. С.Л. Гамматаевым, получены пленки на основе YBa₂Cu₃O₇₋₈. При получении нанопорошков, изготовлении керамических мишеней на основе YBa₂Cu₃O₇₋₈ и выполнении исследования температурных зависимостей электросопротивления образцов оказали консультативную помощь Д.К. Палчаев и ст. преподаватель С.Х. Гаджимагомедов. Исследования морфологии, структуры и комбинационного рассеяния проведены совместно с аспирантами Эмировым Р.М. и Алихановым H.M-P.

Работа, в целом, выполнена в рамках ГЗ №№ 2560 и 16.1103.2014/К, программы «Стратегическое развитие «Дагестанский государственный университет» при поддержке коллектива сотрудников, выполняющих эти контракты с использованием оборудования НОЦ «Нанотехнологии», ЦКП «Аналитическая спектроскопия» ДГУ и АЦКП ДНЦ РАН. Особую благодарность автор выражает профессору Мурлиевой Ж.Х., а так же доценту Исмаилову А.М.

Апробация результатов работы и публикации.

Результаты работы были представлены на следующих конференциях:

VII Всероссийской научно-практической конф. «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов Российских вузов». 2014. Томск.; VIII Всероссийской конференции «Физическая электроника». 2014. Махачкала; XX Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученных, 2014. Ижевск; Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОDPO-19, Ростов-на-Дону – Москва – пос. Южный (п. «Южный») 2016.

Основные результаты работы исследований, выполненных автором самостоятельно и совместно с коллегами, **опубликованы в 3 работах** в журналах из перечня **ВАК** Министерства образования и науки РФ.

Структура и объем диссертации.

Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений, содержит 49 рисунка. Список используемой литературы включает 88 наименований.

Основное содержание работы.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, сформулированы цель, решаемые задачи и защищаемые положения, указаны новизна, практическая ценность и личный вклад автора, приведены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

В главе 1 обозначены основные направления коммерческого применения ВТСП-пленок в электронике, энергетике и других отраслях; приведен обзор химических и физических методов осаждения пленок, составленный по литературным источникам с указанием преимуществ и недостатков. Описаны особенности механизмов формирования сверхпроводящих пленок YBa₂Cu₃O₇₋₈ с перовскитной структурой на различных подложках. Отмечены особенности и достоинства метода магнетронного распыления. Поскольку основными характеристики качества ВТСП-пленок являются такие параметры как: критическая температура, плотность критического тока, наличие центров пиннинга, то этим вопросам уделено особое внимание. Подробно описаны технологические режимы и конфигурация мишеней, обеспечивающие заданные параметры.

Во второй главе приведена методика, экспериментальная установка и обоснование выбранных технологических режимов при распылении керамических мишеней YBa₂Cu₃O₇₋₈ собственного изготовления.

В настоящей работе использовалась классическая планарная система магнетронного распыления с тороидальной формой разряда, позволяющая устанавливать основные узлы в различных положениях друг относительно друга. Узел с держателем подложки можно располагать под углом к плоскости мишени в диапазоне от 0^0 до 90^0 на расстоянии 15-45mm от центра мишени. Отличительной особенностью этого узла является то, что подложка находится внутри резистивного нагревателя. Осаждение пленки на подложку

происходит через маску из нержавеющей стали с прямоугольным отверстием $4 \times 8 \text{ mm}^2$. При углах между плоскостями мишени и подложки менее 90° , обеспечивается возможность выбора потенциала поля (плавающего) в пространственно неоднородной по плотности магнетронной плазме. Распыление осуществлялось с нагретой мишени, т.е. в отсутствии хорошего теплового контакта подложки с магнетроном. Пленки получены в режиме стабилизированного разряда в диапазоне значений тока 100-600 mA при постоянном значении напряжения (~130 V).

Откачка воздуха из вакуумной камеры производится до остаточного давления (~ 0,003Pa). Напуском рабочего газа (Ar/O₂ в необходимом соотношении) давление доводится до рабочего в диапазоне 1 – 20Pa. Подложка нагревается до температуры осаждения (в диапазоне 923-1143K) и выдерживается при такой температуре в течение 15 минут. Время тренировки мишени задавалось в соответствии со значениями токов разряда. Время напыления варьировалось от 0,5 до 2 часов, в зависимости от технологических параметров. После отключения откачки рабочей камеры в нее напускается кислород до давления 1,01·10⁵ Pa. Температура подложки постепенно снижается до температуры 723K и выдерживается при этой температуре 30 минут для оптимального насыщения пленки кислородом. Затем выключается нагрев подложки, и она самопроизвольно охлаждается до комнатной температуры.

В таблице 1. приведены типичные оптимальные условия для осаждения пленки YBCO в использованной магнетронной системе распыления. Вариация указанных в таблице параметров (смесь газов в соотношениях Ar/O₂ от 35:65 до 50:50) позволяла получать сверхпроводящие пленки с различной скоростью роста, проводимостью и морфологией.

	Гаолица 1.
1. Остаточное давление газов в системе, Ра	$< 3 \cdot 10^{-3}$
2. Рабочий газ	Ar, O_2 , Ar/ O_2 ,
3. Давление рабочего газа, Ра	1-20
4. Ток разряда, mA	100 - 500
5. Расстояние мишень - подложка, mm.	15-25
6. Угол наклона печи подложек, град.	35-45
7. Температура подложки,К	923 -1043
8. Скорость осаждения, µ /h	0,2 -4,5

Толщина полученных пленок определялась по SEM изображениям поперечного скола подложки с нанесенной пленкой, а так же экспресс-методом измерения толщины пленки с помощью профилометра. На рисунке 1 приведены результаты исследований скорости роста тонких пленок, полученных при распылениях мишеней из трех типов керамики YBa₂Cu₃O₇₋₈: спеченной по обычной технологии, керамики, полученной по обычной технологии с добавлением 20% нанопорошка и плотной наноструктурированной керамики. Синтез пленок проводился при фиксированных параметрах: давление смеси

Ar/50%O₂ ~ 4 Pa; расстояние подложка-мишень ~ 20 mm; угол между плоскостями подложки и мишени ~ 40° ; температура подложки ~ 973K.



Рис. 1. Зависимость скорости роста от тока разряда при распылении мишеней YBa₂Cu₃O_{7-δ}, изготовленных: а) по обычной керамической технологии; b) с добавкой 20% нанопорошка; с) из плотной наноструктурированной керамики.

Приведенные выше технологические параметры, обеспечивали условия получения гладких сверхпроводящих пленок. Погрешность измерения толщины пленок на профилометре (точность ±12 nm) со значениями от 0,4 μ до 4 μ составляет от 3% до 0,3% соответственно. Для пленки, полученной распылением мишени, изготовленной по обычной керамической технологии (рис. 1a), зависимость скорости роста от тока разряда возрастает с тенденцией насыщения выше 300mA. Скорость роста от 100 mA до 400 mA имеет значения от ~0,4 μ /h до ~2,0 μ /h. У пленок, осажденных с использованием мишеней с добавлением 20% нанопорошка, зависимость (рис. 1b) восходящая со значениями скорости от ~ 0,5 μ /h до ~2,5 μ /h в том же диапазоне токов разряда.

При распылении мишени из плотной наноструктурированной керамики (рис. 1с) скорость роста пленки при токах разряда 500 mA достигает ~15 μ /h. Шероховатость пленки при этом в разы выше, чем у образцов, полученных при токах разряда ниже 500 mA, а проводимость этой пленки снижается на порядки. Скорость роста пленок при токах до 400 mA (см. вставку на рис. 1в) значительно ниже ~3,0 μ /h, но по качеству они не уступают пленкам, получаемым при использовании двух предыдущих мишеней. При токе 500mA для мишени из наноструктурированной керамики наблюдалось неустойчивое состояние – переход тлеющего разряда в дуговой режим и обратно в состояние тлеющего разряда. Эти процессы сопровождались сравнительно высокой скоростью распыления мишени в области тороида плазмы тлеющего разряда. Для двух других мишеней такое состояние возникало при 600 мA и выше. Низкие значения тока разряда при которой разряд переходит в дуговой для этой мишени, видимо, связаны с ее низкой механической прочностью.

В третьей главе представлены методы получения, состав, структура и свойства изготовленных нами трех типов керамических мишеней. Первая получена из смеси микронных порошков оксидов иттрия, бария и меди. Предварительно синтезировалось соединение YBa₂Cu₃O_{7-δ} путем спекания спрес-

сованного порошка при 1203К в течение 24 часов. После синтеза, для обеспечения высокой фазовой однородности и насыщения этой фазы кислородом, процессы перемалывания, прессования и спекания при температурах 1211К, 1213К и 1216К повторялась три раза. Плотность полученной керамики при этом не превышала ~ $4,5 \text{ g/cm}^3$. Во втором случае также предварительно синтезировалось соединение YBa₂Cu₃O₇₋₈ из смеси спрессованных микронных порошков оксидов иттрия, бария и меди путем спекания при 1183К в течение 24 часов. После перемолки к микронному порошку добавлялось 20% нанопорошка того же состава, полученного методом [1]. Разнодисперсные порошки перемешивались, смесь прессовалась и однократно спекалась при 1211К в течение 24 часов. Плотность керамики в этом случае составляла ~ 5,6 g/cm³. В третьем случае нанопорошок и наноструктурированная керамика изготавливались методами, описанными в [2]. Исходный порошок подвергался термообработке при температуре 1183К в течение 20 часов, затем он прессовался (100 МРа) и спекался при 1193К в течение 1 часа. Эффективная плотность наноструктурированной керамики, полученной за один этап спекания по этой технологии, достигала ~ $6,0 \text{ g/cm}^3$.

Оптимальные температуры нами устанавливались путем многократных спеканий при различных температурных и временных режимах. Все мишени в процессе охлаждения насыщались кислородом при 723К в течение 5 часов. Мишени имели толщину от 2 до 6 mm и диаметр 30 - 40 mm. Истинная и кажущаяся плотности образцов измерялись методом гидростатического взвешивания (± 10^{-4} g) в бутиловом спирте с погрешностью, не превышающей 0,2%.

Фазовый состав и структура мишеней определялись на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2. Морфология исследовалась на сканирующих электронных микроскопах LEO-1450 (с EDS-анализатором INCA Energy) и ASPEX EXpress (с анализатором ASPEX SDD EDS). Керамика, изготовленная по обычной технологии, содержит в основном ~ 89% сверхпроводящей фазы с индексом по кислороду - 6,93. Керамика мишени с 20% добавкой нанопорошка, содержит ~ 90% сверхпроводящей фазы с индексом по кислороду - 6,90. В наноструктурированной керамике, в основном, ~ 87% сверхпроводящей фазы с индексом по кислороду - 6,90. Расхождения по фазовому составу и кислородному индексу для всех мишеней лежат в пределах погрешности определения этих параметров.

Результаты исследования морфологии и анализ дифрактограмм свидетельствуют, что зерна микронных размеров у наноструктурированной керамики состоят из наноразмерных кристаллитов с размерами > 50nm. Эта керамика отличается от двух предыдущих образцов более развитой межзеренной поверхностью. Прочность у разных видов керамических мишеней отличается, поэтому у них различные способности к распылению, что имеет значение при разработке технологии получения тонких пленок.

При одних и тех же токах разряда площадь зоны эрозии для мишеней разных видов была одинаковой и, с увеличением силы тока, изменялась от

2,36 cm² (внутренний диаметр ~10mm, внешний ~20mm) до 4,90 cm². С ростом тока до 500 mA возрастал только внешний диаметр области эрозии до ~25mm. Зависимость плотности тока (J) от устанавливаемого тока разряда (I) при распылении мишеней описывалась линейным выражением:

$$J = 11, 7 + 0, 18 \cdot I \tag{1}$$

С учетом погрешности определения диаметра зоны эрозии (0.05 mm), рассчитанная погрешность определения плотности тока не превышает 2%. Оценка площади эрозии мишени позволила рассчитать плотности токов разрядов (J) 29.7, 48.0, 65.0, 83.0, 102.0 mA/cm² для токах разрядов (I) 100, 200, 300, 400, 500mA соответственно.



Рис.2. Температурная зависимость электросопротивления мишеней: a) - полученной по обычной технологии; b) – с 20% добавкой нанопорошка; c) – наноструктурированной.

Электросопротивление керамических образцов небольших размеров измерялось 4-х зондовым методом в среде гелия для обеспечения однородности температурного поля в образце и его эффективного теплообмена с наружной полостью ячейки, погружаемой в жидкий азот. Температура измерялась хромель-константановой термопарой. Провода для токовых контактов и потенциальных зондов припаивались к полоскам, нанесенным серебряной пастой: токовые – к торцам образца, а потенциальные зонды – на расстоянии от токовых контактов, превышающем поперечные размеры образца.

Результаты исследования температурной зависимости сопротивления трех керамик приведены на рисунке 2. Плотность мишени, изготовленной по обычной керамической технологии, заметно меньше (4,5 g/cm³), чем у изготовленной с 20% добавкой нанопорошка (5,6 g/cm³) и наноструктурированной (~ 6,0 g/cm³), а абсолютные значения ее электросопротивления (рис.2а) более, чем на порядок меньше, чем у двух других (рис.2b и 2c). Поскольку, как отмечено выше, все мишени насыщены кислородом примерно одинаково, высокие значения сопротивления этих образцов могут быть связаны с рассеянием на развитой поверхности границ раздела между наночастицами, где силы межатомного взаимодействия намного ниже, чем в самих частицах. Об этом свидетельствует низкая механическая прочность этих мишеней, связанная с относительно низкими значениями температур спекания по сравнению

с керамикой, полученной по обычной керамической технологии. У всех полученных керамических мишеней на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ} наблюдается металлический характер проводимости с более, или менее резким спадом до нуля электросопротивления при значениях T_c, различающихся между собой не более, чем на 3 градуса (см. рис. 2). Таким образом оптимизация режимов изготовления мишеней трех типов позволила позволяла уменьшить число неконтролируемых технологических параметров – неодинаковое количество кислорода в распыляемых мишеней.

В четвертой главе представлены структура, морфология и свойства тонких пленок, полученных из выше упомянутых мишеней. Описана технология получения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с указанием угла φ между плоскостями подложки и мишени, а также расстояния г между их центрами. Диапазон изменения этих значений выбирался исходя из того, что ВТСП пленки с горячей мишени хорошо росли при помещении подложки в область плазменного конуса над тороидом магнетронного разряда. Оптимизация технологии проводилась при давлениях рабочего газа 1÷11 Ра с шагом 5 Ра и токах разряда: 100, 200, 300, 400, 500 mA. Контроль содержания кислорода в пленках осуществлялся качественным анализом на АСМ «Ntegra Spectra» по интенсивности пиков рамановского спектра при 340 и 500 cm⁻¹.

На рисунке 3 приведены изображения сверхпроводящей пленки YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученной в среде Ar/50%O₂ на кремниевой подложке (Si/YBa₂Cu₃O_{7-δ}), распылением мишени, изготовленной по обычной керамической технологии.



Рис.3. Морфология - а) и спектр КР - b) пленки Si/YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученной в смеси Ar/50%O₂. на вставке а) - электронограмма этой пленки.

Технологические параметры: угол между плоскостями подложки и мишени 45°, расстояние центра подложки от мишени 15mm, давление ~ 4 Ра, ток разряда ~100 mA, плотность тока разряда– 29,7 mA/cm², продолжитель-

ность 30 минут, температура подложки ~973К. Толщина пленки составляет ~600 nm.

Пленка имеет блочную структуру из кристаллов, но без явного оформления текстуры (см. вкладку на рис.3), скорость роста ~1,2 µ/h. Отношение интенсивностей линии рамановского сдвига на спектре КР (рис.5) этой пленки при 500 cm⁻¹ и 340 cm⁻¹ такое, которое, согласно [3], свидетельствует о хорошей кислородной насыщенности и подтверждает, что она является сверхпроводящей. Согласно результатам исследования морфологии пленки, полученным на ACM Ntegra Spectra, перепад высот зернистой структуры составляет 180 nm, средняя шероховатость порядка 25 nm, размеры зерен изменяются от 60 до160 nm.

Исследования температурных зависимостей электросопротивления пленки Si/YBa₂Cu₃O_{7-δ} (Ar/O₂) проводились так же, как для образцов из керамических мишеней (см. выше). Для некоторых пленок T_c оказалась ниже температуры точки кипения азота при атмосферном давлении. Поэтому сосуд Дьюара был снабжен системой откачки, которая состояла из форвакуумного насоса и натекателя для поддержания необходимого низкого давления над жидким азотом. Сравнение значений р пленки (см. рис.4) с данными для материала мишени, показывает, что их абсолютные значения хорошо согласуются по порядку величины. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для пленок ниже. При повышении плотности тока более, чем в 2 раза (от ~47,7 до ~107,7 mA/cm²), абсолютные значения ρ увеличиваются (на $\sim 12\%$), но на $\sim 20\%$ снижается температура начала и увеличивается (в 2 раза) протяженность интервала сверхпроводящего перехода. Возможно, это связано с высокой скоростью роста пленки. Чтобы получить пленку с близкими к мишени характеристиками, мы снизили ток разряда до 100 мА, однако электросопротивление, вопреки ожиданиям, возросло в несколько раз.



Рис.4. Зависимости р=f(T) пленок Si/YBa₂Cu3O_{7- δ} (Ar/O₂) при токах разряда: 1 –200 mA; 2 – 500mA

На рисунке 5 приведены данные по абсолютным значениям электросопротивлений при комнатной температуре для пленок, полученных при различных токах разряда. Из большого числа пленок были отобраны те, которые имели наименьшие значения р. Разброс данных на рисунке 6 указывает на то, что обнаруживается лишь тенденция роста зависимости абсолютных значений удельных электросопротивлений от тока разряда при магнетронном распылении.



Рис.5. Значения электросопротивления пленок Si/YBa₂Cu₃O_{7-δ} (Ar/O₂) при комнатной температуре в зависимости от тока разряда.

При распылении наноструктурированной мишени были получены пленки с характеристиками, не уступающими пленкам, от мишени, изготовленной по обычной керамической технологии. Технологические параметры: давление ~ 10 Ра; среда Ar/O₂ 50%, угол между плоскостями подложки и мишени в пределах 35° - 45°; расстояние мишень подложка – 15-20mm; температура подложки 973К -1023К; токи разряда 100 – 400 mA. При токах разряда ~ 500 mA зажигалась дуга, скорость роста пленки экспоненциально возрастала, поверхность пленки оказывалась сильно шероховатой с перепадами высот более 0,3 µ. Мишень быстро деградировала.

На рисунках 6 и 7 приведены морфология (Si /SiO₂/YBa₂Cu₃O_{7- δ}) скола пленки, полученной при указанных выше технологических режимах, и температурная зависимость электросопротивления пленки YBa₂Cu₃O_{7- δ} при охлаждении и нагревании. При этом угол был в пределах 35°- 40°; расстояние мишень подложка – 20 mm; ток разряда 200 mA; температура подложки 1023K; продолжительность процесса – 60 минут. Эти параметры обеспечивали достаточно высокую скорость роста пленки ~0,5 µ/h.

На рисунке 6(а), (b), (c) приведены ПЭМ изображения фрагментов пленки (Si/SiO₂/YBa₂Cu₃O_{7-δ}) в разных точках. На фрагменте 6(а) с высоким разрешением снизу вверх просматриваются: монокристаллический Si с аморфным слоем SiO₂, затем переходный слой от SiO₂ к аморфному слою

YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Монокристаллическая структура Si блокируется аморфным слоем SiO₂. Тем не менее, на ней, вслед за небольшим по размеру аморфным слоем (~10nм), растет поликристаллический слой YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Причем поликристаллы достигают размеров порядка микронов. На переходном аморфном слое (рис. 6(b)) наблюдается плавный переход в осаждаемой пленке от нанокристаллического к микрокристаллическому состоянию, после которого растет поликристаллический слой сверхпроводящей пленки.



Рис. 6. Морфология пленки полученной распылением наноструктурированной мишени: а) снизу вверх – кремниевая подложка, окисная пленка на ней и пленка YBa₂Cu₃O_{7-δ}; b) пленка выше оксидного слоя; с) пленка YBa₂Cu₃O_{7-δ}

На рисунке 8 приведены температурные зависимости электросопротивления пленок на Si подложках, полученных распылением наноструктурированной керамической мишени при тех же технологических параметрах, кроме токов разряда -300 mA и 400mA. Сравнение данных р пленок на рисунках 4, 7 и 8 с данными, приведенными на рисунке 2(a), (c) для материалов соответствующих мишеней показывает, что пленки наследуют свойства мишеней. Абсолютные значения удельных электросопротивлений пленок (см. рис. 4, 7 и 8) вблизи Т_с отличаются примерно на порядок, так же как и материалов микрои наноструктурированых мишеней (см. рис. 2(a), (c), с использованием которых они были получены. Это свидетельствует о том, что пленки наследуют свойства мишеней. Большой разброс абсолютных значений электросопротивления у пленок, выращенных при использовании наноструктурированной мишени, видимо, связан с тем, что различие мощностей разряда, в этом случае, сильнее сказывается на значениях плотности получаемых пленок. Абсолютные значения электросопротивления зависят от формируемой структуры и плотности пленки при сравнительно одинаковой кислородной стехиометрии.

Температурный коэффициент электросопротивления (ТКС)

$$\alpha_{\rho} = \frac{\Delta \rho}{\rho \Delta T}$$

для пленок здесь заметно ниже (в среднем в ~5 раз для всех пленок), чем α_{ρ} (0,0065) материала мишени. Тогда как ТКС для пленок, полученных при распылении микрокристаллической мишени, со значения α_{ρ} (0,0045), ниже в ~3 раза.



Рис. 7. Зависимость $\rho=f(T)$ пленки УВа₂Си₃О_{7- δ}, ток разряда 200 mA (наноструктурированная мишень).



Рис.8. Зависимости $\rho{=}f(T)$ пленок YBa2Cu3O7- $_{\delta}$, токи разряда 300 mA – 1 и 400 mA – 2

Наблюдается, в какой-то мере, наследование свойств мишень-пленка и по этому параметру, поскольку при распылении к подложке летят наночастицы сравнительно меньших размеров, у которых адсорбционные свойства по кислороду выше. С повышением температуры ТКС в оксидных ВТСП формируется механизмами возрастания сечения рассеяния носителей заряда, как в металлах, и увеличения числа носителей заряда, как в полупроводниках. Вклады в результирующее удельное электросопротивление, связанные с этими механизмами, имеют прямую и обратную зависимости от температуры. Вклад, связанный с возрастанием числа носителей заряда, сильно зависит от кислородной стехиометрии, поэтому можно предположить, что стехиометрия по кислороду в пленках снижается относительно материала мишени с повышением тока разряда. Абсолютные значения ρ_c в близи температуры сверхпроводящего перехода для пленок, получаемых при токах разряда ~ 400 мА, оказываются выше, а при 200 мА и 300мА ниже значения р_с материала мишени. Эти результаты и уменьшение α_0 могут быть связаны с тем, что наноструктурированная керамика, в отличие от микроструктурированной, способна дополнительно адсорбировать кислород [4], который может быть десорбирован при повышении температуры и токов разряда. Температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние здесь, так же как и для пленок от микрокристаллической мишени, ниже, чем у материала мишеней. Оптимальными являются токи разряда выше 100 мА.

На рисунке 9 приведены абсолютные значения электросопротивлений при комнатной температуре для пленок, полученных при различных токах разряда. Здесь, как и на рис. 6, обнаруживается тенденция роста значений ρ в зависимости от тока разряда: ρ пленок с использованием наноструктурированной мишени при больших токах разряда оказываются почти на порядок выше, чем у пленок, полученных с использованием микрокристаллической мишени. Возможно потому, что при больших мощностях, с поверхности наноструктурированной мишени летят крупные фрагменты агломератов наночастиц с высокими значениями электросопротивления.



Рис. 9. Электросопротивления пленок YBa₂Cu₃O_{7-δ} на кремниевых подложках при комнатной температуре в зависимости от тока разряда

Лучшие характеристики имели пленки от мишени, изготовленной по керамической технологии с добавкой 20% нанопорошка при технологических параметрах: давление ~ 4 Ра; конфигурация – off-axis, угол между подложкой и мишенью 35° - 45° ; расстояние мишень-подложка 18 - 20 мм; температура подложки 973К -1023К; токи разряда 100 - 400 мА. Синтез проводился в смеси Ar/O₂ (1:1-1:2) с небольшим избытком кислорода, поскольку скорость роста в среде чистого O₂ на порядок ниже. На морфологии скола пленки Si/SiO₂/YBa₂Cu₃O_{7-δ} снизу вверх просматривается монокристаллический Si с аморфным слоем SiO₂, затем переходный слой от SiO₂ к нанесенному слою YBa₂Cu₃O_{7-δ}, как и на рисунке 7(а).

На рисунке 10 приведена морфология (с атомным разрешением) и электронограммы пленки YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученной распылением микрокристаллической мишени с добавкой нанопорошка. Поверхность пленки представляет собой различным образом ориентированные монокристаллические блоки YBa₂Cu₃O_{7-δ}. На нашей пленке просматриваются разориентированные фрагменты такого роста. Фазовый анализ мишени и пленки показывает соответствие состава пленки фазе сверхпроводника YBa₂Cu₃O_{7-δ}.



Рис.10. Морфология пленки полученной распылением микрокристаллической мишени YBa₂Cu₃O_{7-δ} и электронограммы этой пленки: при большом – слева и меньшем – справа разрешениях.

На рис. 11 показаны АСМ изображения (2D, 3D) и профиль ее поверхности. Она имеет зернистую (зерна различных размеров) структуру, перепад высот составляет 100 пм, средняя шероховатость – 25 nm, размеры зерен от 50 до 80 nm. По данным просвечивающей электронной микроскопии наблюдается тенденция увеличения размера зерен по мере удаления от интерфейса.

Температурные зависимости электросопротивления, полученных пленок, представлены на рисунке 12. Сравнение данных на рисунках 12 и 2(б) показывает, что для пленок абсолютные значения р (вблизи перехода) более чем на порядок меньше, чем у материала мишени. Причем они ниже, чем р для пленок, полученных распылением нанокристаллической мишени, и выше, чем для пленок, полученных распылением микрокристаллической мишени.



Рис. 11 Сканы морфологии пленки YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученной на кремнии.

Значения ТКС α_{ρ} для пленок примерно в два раза меньше, чем для мишени. Значения $\alpha_{\rho} \approx 0,0014$ (200mA) и $\alpha_{\rho} \approx 0,0014$ (400mA) для пленок здесь близки к средним значениям $\alpha_{\rho} \approx 0,0016$ (200mA) и $\alpha_{\rho} \approx 0,0013$ (500mA) для пленок, получаемых при распылении мишени, изготовленной по обычной керамической технологии. При распылении наноструктурированной мишени значения α_{ρ} зависят так же от тока разряда и составляют: 0,0014 (200mA), 0,0013 (300mA) 0,0012 (400mA).

На рисунке 13 приведены значения абсолютных значений ρ для пленок YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученных на различных подложках, в том числе: SrTiO₂, MgO, SiO₂ при комнатной температуре (ток разряда 200mA). Они составляют: Si – 2, 62·10⁻⁴ Om·cm, SrTiO₂ – 2, 55·10⁻⁴ Om·cm, MgO – 1, 70·10⁻⁴ Om·cm, SiO₂ – 17, 5·10⁻⁴ Om·cm. Значение ρ пленки, полученной на толстой (~1,5 mm) подложке аморфного кварца большого диаметра оказалось выше на порядок. Это объясняется, видимо, тем, что теплопередача в аморфном кварце такой толщины крайне низка, поэтому рекристализационные процессы протекают медленнее. Увеличение площади границ поликристаллической структуры для этой пленки, приводит к возрастанию электросопротивления. Абсолютные значения и ТКС пленки выращенной на подложке SrTiO₃ близки к значениям этих параметров для пленки, полученной на Si подложке.



Рис.12. Зависимости ρ =f(T) пленок YBa₂Cu₃O_{7- δ} (с добавлением 20% нанопорошка) при охлаждении и нагревании. Токи разряда: 200 mA – 1 и 400mA – 2.



Рис. 13. Зависимость ρ пленок от тока разряда (T=300K), полученных на Si (\blacksquare) и для сравнения на SrTiO₂, MgO и SiO₂ подложках.

Анализ АСМ изображений (2D, 3D) и профилей поверхности пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на подложках SrTiO₃ и MgO показал, что они также имеют зернистую структуру. Размеры зерен и перепады высот на профилях поверхности этих пленок и пленки, полученной на кремниевой подложке, примерно одинаковы. Отношение интенсивностей линии рамановского сдвига 500 cm⁻¹ и 340 cm⁻¹, согласно результатам исследования зависимости интенсивности КР от частоты в диапазоне 100-600 cm⁻¹ для пленки YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученной на подложке SrTiO₃ в атмосфере Ar/50%O₂, свидетельствует о хорошей кислородной насыщенности.

В процессе получения пленок обнаружена зависимость яркости излучения плазмы не только от изменения тока разряда, но и от вида использованной мишени (микро- и наноструктурированной). Исследования спектра плазмы магнетронного разряда при распылении мишеней из микро- и нанокристаллической керамик проводились высокочувствительный оптоволоконным спектрометром AvaSpec-ULS 2048х64-USB2 с волновым диапазоном измерений 250-1160 nm и оптическим разрешением спектрометра – 2,4 nm.

Выводы

- 1. Создана установка и впервые получены тонкие сверхпроводящие YBCOпленки методом магнетронного распыления «горячих» керамических: микрокристаллических, микрокристаллических с добавкой нанопорошка и наноструктурированных мишеней. Определены оптимальные технологические параметры изготовления пленок магнетронным распылением соответствующих мишеней.
- Исследования структуры, морфологии и электросопротивления керамических YBa₂Cu₃O₇₋₈ мишеней показали их примерно одинаковую и высокую насыщенность кислородом (индекс кислородной стехиометрии 6,9), что обеспечило металлический характер проводимости (в нормальной фазе) со значениями температуры сверхпроводящего перехода, различающимися не более чем на 3 градуса.
- 3. Пленки, полученные распылением мишеней, изготовленных по обычной технологии, с добавкой нанопорошка и наноструктурированной керамики YBa₂Cu₃O₇₋₈ близки по структуре, морфологии и свойствам. Кроме того, они наследуют электрические свойства соответствующих мишеней. При распылении наноструктурированных мишеней абсолютные значения электросопротивления пленок, как и для этих мишеней, выше. У пленки на кремниевой подложке, полученной распылением наностркутурированной мишени при токе разряда 200 mA и температуре подложки 1023К абсолютное значение электросопротивления оказалось самой высокой с температурой начала сверхпроводящего перехода 89К.
- 4. На кремниевых подложках с аморфным слоем SiO₂ растет поликристаллический слой YBa₂Cu₃O_{7-δ} после небольшого по протяженности аморфного слоя (интерфейс ~10 nm) того же состава. Далее наблюдается плавный переход осаждаемой пленки от нанокристаллической к микрокристаллической структуре. Результаты исследования электросопротивления пленок, полученных на кремниевой подложке показывают, что на аморфном слое SiO₂, в принципе, можно получать сверхпроводящие пленки с требуемыми на практике сверхпроводящими свойствами как и на монокристаллических подложках SrTiO₃ и MgO.
- 5. Установлено, что при токах разряда от 100 до 500 mA с горячих керамических мишеней, полученных: по обычной технологии, с добавкой 20% нанопорошка и плотной наноструктурированной керамики, можно распылять сверхпроводящие пленки со сравнительно высокими скоростями

роста. Наибольшая скорость роста наблюдалась при распылении наноструктурированной мишени. Для всех мишеней скорость роста пленок нелинейно возрастает с увеличением тока разряда. Кислородная насыщенность пленок, оцениваемая по отношению интенсивностей линий рамановского сдвига на частотах ~500 cm⁻¹ и 340 cm⁻¹, служила дополнительным подтверждением того, что пленки являются сверхпроводящими.

- 6. Во всех нетекстурированных пленках, полученных при низких значениях тока разряда ~ 200 mA, абсолютные значения проводимости и температуры перехода (80-89К) в сверхпроводящее состояние близки к значениям, востребованным на практике.
- 7. Магнетронное распыление наноструктурированной мишени сопровождается ее дополнительным разогревом, что приводит к повышению интенсивности термического распыления, тем большему, чем больше подводимая мощность. Вследствие низкой механической прочности наноструктурированной мишени, она проявляет низкую термическую прочность, которая при ионной бомбардировке и термическом испарении приводит к направленному потоку не только атомов, но и крупных частиц. Установлено, что сценарии процессов, происходящих при распылении «горячих» микро- и наноструктурированной мишеней различны, тем не менее, получаемые тонкие пленки близки по структуре, морфологии и свойствам.
- 8. Установлено, что инструментом контроля процессов, происходящих при распылении «горячих» мишеней, а так же за содержанием ионизированных и неионизированных элементов в плазме разряда, могут быть исследование (in situ) спектра излучения магнетронной плазмы.

Список цитируемой литературы:

- Гаджимагомедов, С.Х. Получение наноструктурированных материалов на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ}.С.Х. Гаджимагомедов, М.П. Фараджева, А.Ф. Табит и др.// Вестник Дагестанского государственного университета. –2014. – № 1. – С. 36-42.
- 2. Гаджимагомедов, С.Х. Керамические материалы на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученные из нанопорошков/С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов и др.//Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. №. 1 С. 9-16.
- 3. Бойцова, О.В. Синтез структура и свойства тонкопленочных нанокомпозитов на основе сверхпроводника YBa₂Cu₃O_{7-δ}./O. В. Бойцова// Диссертация канд. хим. наук. Москва. 2010. 126 с.
- 4. Табит А. Ф. А. Получение и свойства наноструктурированных материалов на основе BiFeO3 и YBa₂Cu₃O_{7-δ}/ A. Φ. А. Табит/ Диссертация канд. ф-м. н. Махачкала, 2015. -132 с.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Гаджимагомедов С.Х., Фараджева М.П., Табит А.Ф.А., Гамматаев С.Л., Хашафа А.Х.Д., Палчаев Д.К. Получение наноструктурированных материалов на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ} / Вестник Дагестанского государственного университета. - 2014. - № 1. - С. 36-42.

- Гамматаев С.Л., Хашафа А.Х.Д., Палчаев Д.К., Эмиров Ю.Н., Мурлиева Ж.Х., Гаджимагомедов С.Х., Гасанов Н.Г., Алиханов Н.М.-Р., Эмиров Р.М. Получение тонких пленок на основе YBa₂Cu₃O₇₋₈ методом магнетронного распыления// Вестник Дагестанского государственного университета.-2015. – Т. 30.- Вып. 6. - С.14-20.
- 3. Гаджимагомедов С.Х., Алиханов Н.М.-Р., Эмиров Р.М., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Рабаданов М.Х., Садыков С.А., Хамидов М.М., Хашафа А.Х.Д. Структура и свойства наноструктурированных материалов: YBCO, BiFeO₃, Fe₃O₄// Известия вузов Электроника.- 2016.-Т.21- № 5.- С. 405-411.

Доклады на конференциях:

- 1. Гамматаев С. Л., Хашафа А. Х.Д. Установка для получения слоев сложных оксидов методом магнетронного распыления//Труды молодых ученых ДГУ. Махачкала, Издательство ДГУ 2012. С. 40-43
- Табит, А. Ф. А., Гаджимагомедов С. Х, Фараджева М. П., Гамматаев С. Л., Хашафа А. Х. Д, Палчаев Д. К. Получение наноструктурированных материалов на основе YBa₂Cu₃O₇₋₈//(ВНКСФ-20, Ижевск): материалы конференции АСФ России, 2014.- С.238-239.
- Гамматаев С. Л., Хашафа А. Х.Д., Алиханов Н. М.-Р., Эмиров Р. М. Технология получения тонких пленок купратных ВТСП методом магнетронного распыления //Материалы VIII Всероссийской конференции «Физическая электроника» ФЭ 20 - 22 ноября.- 2014.-С.292-293.
- 4. Хашафа А. Х. Д., Гамматаев С.Л., Палчаев Д.К.Технология получения тонких пленок на основе сложных оксидов Y(Ba_{1-x} Be_x)₂Cu₃O₇₋₈//VII Всеросс.научно-практической конф. «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов Российских вузов». Томск.-2014.- С.118-121.
- 5. Хашафа А. Х. Д., Рабаданов М.Х., Палчаев Д.К., Гамматаев С.Л. Гаджимагомедов С.Х., Мурлиева Ж.Х. Получение сверхпроводящих пленок YBa₂Cu₃O₇₋₈ магнетронным распылением, их структура и свойства//Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-19, Ростов-на-Дону – Москва – пос. Южный (п. «Южный»), 5-10 сентября 2016 г. - Выпуск 19. – Т.1. С.324-328.
- 6. Табит А.Ф.А., Хашафа А. Х. Д., Фараджева М. П., Палчаев Д.К. Синтез и структура нанопорошков BiFeO3 //VII Всеросс.научно-практическойконф. «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов Российских вузов». Томск.-2014.- С.288-293.