

На правах рукописи

ХАШАФА АДЕЛ ХАМУД ДЕРХЕМ

**Структура и свойства сверхпроводящих пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,
полученных магнетронным распылением**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Махачкала – 2016

Содержание

	Стр.
Введение	4
1. Технологии получения, структура и свойства слоев сложных оксидов $YBa_2Cu_3O_7$ для компонентов электронной техники и электроэнергетики.....	10
1.1. Область применения тонких слоев высокотемпературных сверхпроводников.....	10
1.2. Общие сведения структуре и методах получения тонких слоев $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	13
1.2.1. Структура и свойства сложных оксидов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	13
1.2.2. Методы получения тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	14
1.3. Осаждение пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методом магнетронного распыления.....	19
2. Получение тонких пленок сложных оксидов $YBa_2Cu_3O_7$ методом магнетронного распыления.....	33
2.1. Особенности и преимущества магнетронной распылительной системы.....	33
2.2. Описание установки, метод получения тонких пленок сложных оксидов $YBa_2Cu_3O_7$ магнетронным распылением	37
2.2.1. Описание конструкции магнетронной распылительной системы.....	38
2.2.2. Метод получения тонких пленок $YBa_2Cu_3O_7$ магнетронным распылением.....	44
2.2.3. Методика измерения толщины полученных пленок и зависимость скорости роста пленок от тока разряда	48
3. Методы получения, состав, структура и свойства мишеней	54
3.1. Методы получения наноструктурированных керамических мишеней	54

3.2. Фазовый состав, структура, и морфология мишеней	58
3.3. Температурные зависимости электросопротивления мишеней.....	64
4. Структура, морфология и свойства тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	74
4.1. Структура, морфология и свойства тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученных распылением мишени, изготовленной по керамической технологии	75
4.2. Структура, морфология и свойства тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученных распылением наноструктурированной керамической мишени.....	85
4.3. Структура, морфология и свойства тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученных распылением мишени, изготовленной по керамической технологии с добавкой нанопорошка.....	91
4.4. Спектры излучения плазмы при распылении мишеней из микро- и нанокристаллической керамик.....	104
Выводы.....	113
Список литературы.....	115
Приложение.....	125

Введение

Актуальность работы определяется необходимостью создания функциональных материалов в части получения ВТСП-пленок. Преимущества применения ВТСП пленок, в том числе на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, будет способствовать эффективному применению этих материалов в промышленности. Разработка высокотехнологичных методов получения функциональных сверхпроводящих пленок состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 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. По сравнению с другими способами, метод изготовления пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ магнетронным распылением мишеней того же состава имеет преимущества обеспечивая возможность синтеза однородных по толщине пленок с гладкой поверхностью в одну стадию. Однако, как и другие методы, метод магнетронного распыления требует оптимизации технологических параметров, как специфичных для данного способа, так и специфичных для данной конструкции используемого устройства. Поэтому актуальны исследования как в плане изучения физики процесса формирования пленок с требуемым качеством на различных подложках при распылении мишеней, изготовленных разными методами, также и накопление данных по оптимизации технологических параметров при соответствующем способе их изготовления. 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на различных подложках, получаемых методом магнетронного распыления мишеней, в том числе наноструктурированных, при различных значениях плотности тока разряда.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- создание установки для получения пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ методом магнетронного распыления;
- Исследование морфологии и свойств микрокристаллических и нанокристаллических мишеней на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$;
- оптимизация режимов получения пленок на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на различных подложках с высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

- исследование морфологии и свойств пленок, полученных распылением мишеней, в том числе наноструктурированных, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 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 наноструктурированных 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 SrTiO_3 и MgO , установлено, что на аморфном слое SiO_2 , в принципе, можно получать сверхпроводящие пленки с требуемыми на практике свойствами. Дальнейшая работа по оптимизации технологии может обеспечить получение текстурированных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокими скоростями роста.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Тонкие сверхпроводящие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. При получении нанопорошков, изготовлении керамических мишеней на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 Н.М-Р.

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 ученых, 2014. Ижевск; Международного междисциплинарного симпозиума «По-

рядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-19, Ростов-на-Дону – Москва – пос. Южный (п. «Южный») 2016.

Основные результаты работы исследований, выполненных автором самостоятельно и совместно с коллегами, **опубликованы в 4 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, выводов и приложений, содержит 49 рисунка. Список используемой литературы включает 88 наименований.

1. Технологии получения, структура и свойства слоев сложных оксидов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для компонентов электронной техники и электроэнергетики

1.1. Область применения тонких слоев высокотемпературных сверхпроводников

Функциональные материалы широко применяются в производстве современных устройств электронной техники и электроэнергетики [1]. Особую актуальность представляют слои и тонкие пленки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Основные направления коммерческого применения различных ВТСП, в том числе тонких пленок, включают: системы сверхпроводниковых высокочастотных фильтров в базовых станциях сотовой и других системах связи [2]; крупноразмерные применения - провода, токовводы и ограничители тока [3-5], а также СКВИДы [6]. В этой связи существует потребность в надежной, по возможности, простой и удобной для лабораторных условий технологии получения ВТСП-пленки, в частности, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO). Использование эффекта размерного квантования в наноструктурах позволяет создавать электронные устройства с повышенным быстродействием и информационной емкостью. Создание нового поколения самоорганизующихся фрактальных материалов, необходимых для решения как проблем микро- и нанoeлектроники, так и проблем микроэлектромеханики.

Крайне перспективной областью практического применения ВТСП является мобильная связь. Целесообразно использование ВТСП-узлов [7], спроектированных для работы в диапазоне частот: 1927,5...2157,5 МГц, учитывая интерес производителей телекоммуникационного оборудования и операторов именно к системам связи третьего поколения (система 3G). Создание компактного, надежного и недорогого криокулера (рефрижератора) позволит широко использовать технологию ВТСП в макро-, микро- и пико-базовых станциях [7].

В настоящее время интенсивно развиваются технологии создания многослойных структур [8 - 10], содержащих ВТСП слои, для получения силь-

ных магнитных полей – провода, токовводы [11,12]. Главное преимущество ВТСП перед нормальными металлами - низкое поверхностное сопротивление, что и обусловило их применение в сильноточной, ВЧ и СВЧ электронике [13-16]. Основное применение YBCO пленки находят в приборах магнитометрии и высокочастотных устройствах: резонаторах, перестраиваемых и не перестраиваемых фильтрах, антеннах, суммирующих устройствах (мультиплексорах), приемных катушках для медицинских томографов. Применение ВТСП перспективно так же [17] при создании магнитных и электромагнитных датчиков, магнитометров, быстродействующих и компактных микропроцессоров и компьютеров.

Наибольшее число исследований посвящено изучению СВЧ-свойств тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Для керамики этого состава получена частотная зависимость [14] поверхностного сопротивления объемного материала и тонкой пленки керамики в сравнении с медью и ниобием. Важнейшее значение для определения качества ВТСП-пленок имеет температурная зависимость поверхностного импеданса. Преимущество использования ВТСП-проводников (для СВЧ- или импульсной техники) заключается в отсутствии тепловых потерь при достаточно высокой плотности тока, а так же возможность формирования линий передач различной конфигурации. Причем, при их изготовлении ВТСП-пленка осаждается только на одну сторону единственной диэлектрической подложки, а для копланарной линии нужен всего один ВТСП-слой.

На основе керамической проволоки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ были разработаны дипольные антенны на подложке из полимерного материала [14]. Коэффициент усиления антенны, охлажденной до температуры жидкого азота, превышает коэффициент усиления медной антенны при комнатной температуре на 12 дБ, а при температуре жидкого азота – на 6 дБ [18]. Миниатюрная антенна, изготовленная напылением тонких $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок на подложки SrTiO_3 и LaAlO_3 на частоте 2 GHz при 77 К, обладает добротностью 800, а ее КПД составляет 0,9 (соответствующее значение для меди – 0,25) [14].

В радиосвязи, астрономии, медицине [19] и военной технике крайне необходимы резонаторы с прецизионной избирательностью. Считается [13], что применение ВТСП-керамических пленок в резонаторах СВЧ-диапазона позволит снизить шумовой сигнал в 100 и более раз, а полосу пропускания сжать более чем в 10 раз. Кроме того, на сравнительно низких частотах (десятки мегагерц) габариты ВТСП-резонаторов намного меньше традиционных. Уже создан цилиндрический резонатор, представляющий собой трубку из стабилизированного цирконием иттрия, которая с обеих сторон покрыта $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленкой. К концам трубки плотно прижаты крышки из того же материала. Для изготовления планарного резонатора специалисты фирмы Siemens (Германия) использовали пленку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, нанесенную на монокристаллическую подложку LaAlO_3 . На частоте 6,5 GHz добротность резонатора в 40 раз выше, чем у резонатора аналогичной топологии, изготовленного на тонких медных проводниках [13].

По мнению некоторых специалистов [21], при создании компактных планарных фильтров передающих устройств с очень высокой добротностью (>105) и допустимой мощностью 50 KW перспективно использование дисковых резонаторов. Эта концепция использовалась американскими, японскими и европейскими учеными, которые разработали фильтры на базе пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Фирмой Superconductor Technologies (США) изготовлен сложный блок ВТСП-фильтров, в состав которого входят 32 фильтра и оптоэлектронный переключатель с временем переключения 10 ns. В различных СВЧ-устройствах широко применяются фазовращатели (в том числе магнитоперестраиваемые и фазовращатели с регулируемым сдвигом), в которых применяются высококачественные ВТСП-пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, нанесенные на подложки LaAlO_3 [20]. При нанесении пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложку LaAlO_3 [21, 22] обычно используются две технологии: 1) метод [23] (фирма Theva GmbH (Германия)) осаждения из трех источников вакуумного испарения металлов Y, Ba, Cu в атмосфере кислорода при заданной температуре подложки; 2) метод магнетронного распыления [24], освоенный

в Институте физики микроструктур РАН в Нижнем Новгороде (размер пленок $12.5 \times 12.5 \times 0.5$ nm).

1.2. Общие сведения структуре и методах получения тонких слоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

1.2.1. Структура и свойства сложных оксидов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Элементарная ячейка сложного слоистого оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с дефицитом кислорода имеет перовскитную структуру и включает (рис. 1.1): дефицитные блоки, состоящие из слоев Cu(1) - O(1), зарядовые блоки, служащие донорами заряда и транспортные блоки, состоящие из слоев Cu(2) - O(2), по которым осуществляется перенос носителей заряда [25, 26].

Бездефектная, гипотетическая структура со стехиометрией $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, в которой атомы Cu находились бы в октаэдрических пустотах, а упорядоченно расположенные атомы Y и два атома Ba занимали бы центры кислородных кубооктаэдров, не может быть реализована [25], так как медь не может быть четырехвалентной. Стехиометрическая формула ВТСП, где атомы меди находятся в разной степени окисления $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{+2}\text{Cu}^{+3}\text{O}_7$, соответствует составу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ является диэлектриком, поскольку предполагает нормальную степень окисления для меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{+2}\text{Cu}^{+1}\text{O}_6$, в дефицитных блоках кислород O(1) отсутствует. Переход от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ фазе сопровождается переходом от орторомбической к тетрагональной структуре. Изменение количества атомов кислорода от 6 до 7 приводит к возрастанию кислорода в зарядовом блоке и вызывает дополнительное окисление меди в слоях Cu(2) - O(2) транспортного блока.

Явление высокотемпературной сверхпроводимости в структуре YBCO возникает при дефиците кислорода, однако его оптимальное количество приближается к индексу «7», а значения критической температуры на уровне 92 К. Поскольку медь в проводящих слоях была уже окислена дважды, то дополнительное её окисление приводит лишь к делокализации (возбужде-

нию) третьего электрона, который является как бы свободным фиктивным зарядом [27]. Наличие фиктивных зарядов на меди от 2,05 до 2,25 предполагает наличие дырок на кислороде, а фиктивные заряды на меди от 1,8 до 1,9 – избыток электронов на кислороде. Эффект Яна – Теллера и упорядочение ионов существенно влияют на структуру и свойства ВТСП [26]. Первый эффект приводит к образованию в структуре низко координированных полиэдров меди, а второй к локальным искажениям и переносу заряда между структурными блоками.

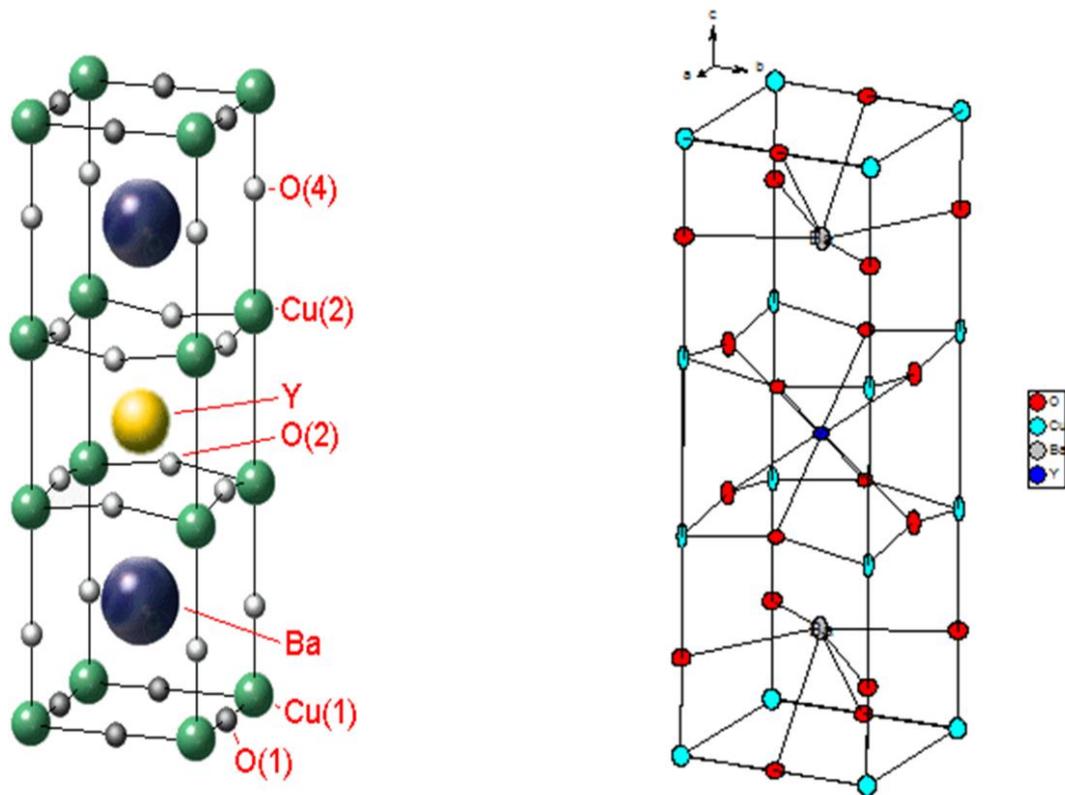


Рис. 1.1. Элементарные ячейки соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

1.2.2. Методы получения тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Эффективность применения тонких ВТСП- пленок напрямую связана с плотностью критического тока (j_c) и ее устойчивостью в магнитном поле H . Высокие значения j_c , присущие гетероэпитаксиальным пленкам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, результат двух факторов [9]. Во-первых, структуру пленок можно рассматри-

вать как мозаичный монокристалл с малыми углами относительной ориентации соседних зерен, что исключает появление «слабых звеньев», которые могут существенно ограничивать плотность критического тока (в отличие от неориентированной ВТСП-керамики). Во-вторых, в структуре пленок находится достаточное количество неравновесных дефектов: дислокаций, дефектов упаковки, антиструктурных дефектов, образующихся при их росте и способствующих пиннингу магнитных вихрей [9].

В синтезе ВТСП-пленок, в общем, применяются методы одно- и двухстадийного осаждения [28]. В одностадийном методе пленки кристаллизуются сразу в процессе напыления и, при соответствующих условиях, осуществляется их эпитаксиальный рост. В двухстадийных методах, сначала пленки напыляются при более низкой температуре, недостаточной для формирования необходимой кристаллической структуры, а далее подвергаются обжигу в атмосфере кислорода при температуре, необходимой для кристаллизации нужной фазы (например, для пленок YBCO это температура из интервала 1173-1223К). Как правило, одноэтапные методы реализуются при значительно более низких температурах, чем в двухстадийных методах. Более того, последующий высокотемпературный обжиг способствует формированию крупных кристаллитов и шероховатой поверхности, что приводит к низкой плотности критического тока [28]. Поэтому, одностадийные методы обладают явным преимуществом.

Способы получения ВТСП- пленок можно условно разделить на физические и химические по способам получения и доставки на подложку компонентов ВТСП. Физическими считаются: метод лазерной абляции (процесс испарения вещества с поверхности тела под действием мощного лазерного излучения [29] и метод магнетронного распыления [28] (MP).

Для создания пленок больших размеров используются химические методы, среди которых наиболее часто используются методы осаждения из газовой фазы (CVD (Chemical Vapour Deposition)). Среди них наиболее перспективным считается метод осаждения продуктов термического разложения

высоколетучих металлоорганических прекурсоров на монокристаллических подложках (MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Technique)) [9]. В работе [9] получены эпитаксиальные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокими значениями криттока, определяющего коммерческую привлекательность пленок, ($j_c=0.9 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$) на подложках $\text{SrTiO}_3(001)$ методом MOCVD с различными нановключениями для повышения j_c и его устойчивости во внешнем магнитном поле. Установлено, что включения в сверхпроводящую матрицу находятся в напряженном состоянии, причем, напряжения возникают не в момент кристаллизации нанокompозита, а при последующем низкотемпературном окислении сверхпроводящей матрицы, что сопровождается уменьшением c -параметра ее элементарной ячейки. Изменяя степень кислородной нестехиометрии сверхпроводящей фазы, можно регулировать величину механических напряжений. Показано, что небольшие включения окиси иттрия в матрицу сверхпроводящей фазы существенно препятствуют образованию a -ориентированных кристаллитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что является одним из благоприятных факторов для увеличения плотности критического тока и его устойчивости в магнитных полях до 1 Т. Превышение оптимального содержания для всех типов включений приводит к ухудшению эпитаксиального качества сверхпроводящей матрицы и ее транспортных характеристик.

Одновременное или послойное соосаждение компонентов ВТСП, испаряемых из различных источников электронно-лучевыми пушками или резистивными испарителями, осуществляется в методах вакуумного соиспарения. Эти методы [28] используются при двух стадийном синтезе, когда структура напыляемых на первом этапе пленок и содержание в них кислорода не имеют принципиального значения. Получаемые по такой технологии пленки уступают по своим сверхпроводящим свойствам образцам, изготавливаемым методами лазерного или магнетронного напыления.

Другим широко используемым способом напыления пленок является метод лазерной абляции, основными достоинствами которого являются: про-

ста в реализации, высокая скорость напыления, возможность использования небольших мишеней с одинаково хорошим испарением всех химических элементов, содержащихся в ней [29]. При обеспечении определенных условий можно получить пленки того же состава, как и сами мишени. Высокая энергия напыляемых компонентов и присутствие в лазерном факеле атомарного и ионизированного кислорода позволяют изготавливать ВТСП-пленки в одну стадию [28, 29]. В результате получают монокристаллические или высоко текстурированные пленки *c*-осной ориентации (ось *c* перпендикулярна плоскости подложки). Из-за сильной анизотропии сверхпроводящих материалов с перовскито-подобной структурой, хорошие транспортные и экранирующие свойства могут иметь только пленки с *c*-осной ориентацией. В то же время, для изготовления качественных джозефсоновских переходов, используются пленки с *a*-осной ориентацией, имеющие большую длину когерентности в направлении, перпендикулярном поверхности, и отличающиеся высокой гладкостью.

В работе [30] показано, что в тонкой пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, нанесенной методом импульсной лазерной абляции на подложку SrTiO_3 (STO), предварительно модифицированную наночастицами $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, наблюдается значительное улучшение плотности критического тока и дополнительный эффект пиннинга, по сравнению с пленкой, выращенной на чистой монокристаллической подложке SrTiO_3 . При этом температура подложки во время осаждения в обоих случаях поддерживалась на уровне 1023К, парциальное давление кислорода ~ 30397 Па. После осаждения пленок, ростовую камеру заполняли кислородом (~ 66137 Па), медленно охлаждали пленки до 823К, выдерживали в этих условиях в течение часа, а затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 293К /min.

Об улучшении свойств тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$, полученных методом лазерной абляции на подложках титаната стронция, легированных магнитными наночастицами Fe_2O_3 , сообщается в [31]. Проведено сравнение свойств трех конфигураций пленок толщиной около 1 μm . В первом случае

наночастицы Fe_2O_3 напылялись поверх пленки YBCO/STO ($T_c = 88\text{K}$, $J_c = 1.58 \text{ mA/cm}^2$). Во второй пленке на подложке сначала создавался буферный слой Fe_2O_3 , на который затем осаждался YBCO ($T_c = 84\text{K}$, $J_c = 1.18 \cdot 10^6 \text{ /cm}^2$), а третья пленка из чистого YBCO/STO служила эталонным образцом ($T_c = 90\text{K}$, $J_c = 3.50 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$). Исследования, проведенные методами (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о высоком качестве всех эпитаксиальных пленок YBCO. В магнитном поле ($H \parallel c$) у первой пленки (с осажденным слоем наночастиц Fe_2O_3 поверх матрицы YBCO) при температурах 65 К и 40 К значения критического тока существенно выше, чем у чистой YBCO/STO пленки, т.е. выше способность к пиннингованию магнитного потока. Однако при 5 К вторая пленка демонстрирует лучшую возможность пиннингования, чем первая пленка. Авторы полагают, что это связано с тем, что создание буферного слоя обеспечивает равномерное распределение магнитных наночастиц Fe_2O_3 в матрице YBCO. Возможно, что при низких температурах равномерно распределенные магнитные частицы сильнее взаимодействуют с вихрями и, следовательно, проявляют большую эффективность, чем случае поверхностного легирования. В то же время, при высоких температурах, магнитные частицы, осажденные на поверхность YBCO, лучше закрепляют вихри.

Авторы [32] так же решали задачу установления механизма сильного пиннинга вихрей и получения пленок с более высокой плотностью критического тока. Тонкие монокристаллические пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ наносились методом лазерной абляции на поверхность подложке SrTiO_3 (100) так, чтоб ось c была перпендикулярна поверхности пленки. В нулевом магнитном поле критическая температура пленки составляла $T_c = 90 \text{ K}$, толщина и ширина пленки были 400 nm и 7,53 μm соответственно. Измерения сопротивления осуществлялось 4-х - зондовым методом на постоянном токе, сопротивление в области контакт – образец менее 1 Ом.

Метод импульсного лазерного напыления, используемый для получения пленок и проводов YBCO с высокой текстурой на различных моно- и поли-

кристаллических подложках с подслоями и без них, уже позволяет достичь значений плотности критического тока $J_c = 2,4 \cdot 10^6$ А/см² при температуре 77 К и нулевом магнитном поле. К недостаткам метода лазерной абляции можно отнести: малые размеры области, в которой можно напылить стехиометрические по составу пленки; неоднородность их толщины и шероховатость поверхности.

1.3. Осаждение пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методом магнетронного распыления

В ряду ионно-плазменных методов получения тонких YBCO-пленок магнетронное распыление занимает особое место именно в силу своей простоты и надежности. Среди достоинств метода можно отметить следующее:

1. универсальность процесса, позволяющая получать пленки металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков;
2. высокие значения скорости напыления и возможность ее регулирования в широких пределах; чистота пленок; адгезионная прочность пленок к подложке;
3. возможность изменения структуры пленок, реактивного и ВЧ-распыления, автоматизации процесса, получения покрытий с высокой степенью однородности на больших площадях без применения оснастки со сложными пространственными траекториями движения;
4. низкое температурное воздействие на подложку;
5. отсутствие в паро-плазменном потоке капельной фракции;
6. низкие давления плазмообразующего газа ($p = 0,1 \dots 1$ Па) по сравнению с диодными системами;
7. снижение уровня рабочих напряжений до значений, при которых наблюдается максимальная энергетическая эффективность процесса ионного распыления.

В случае проводящей мишени распыление осуществляется на постоянном токе, а распыление мишени из диэлектрика производится на переменном токе. При напуске реактивного газа в магнетронный разряд могут происхо-

дить различные процессы, способные привести к изменению электрических параметров разряда и состояния поверхности мишени. В [33] приводятся сведения о замене контроля по оптическому излучению плазмы разряда контролем по напряжению разряда, величина которого управляла потоком напускаемого в камеру кислорода (с помощью системы обратной связи).

Метод магнетронного распыления позволяет в один этап создавать пленки YBCO, не уступающие по своим сверхпроводящим свойствам образцам, выращенным методом лазерной абляции [24]. Полученные этим методом пленки более однородны по толщине и имеют более гладкую поверхность. Образование плазмы при магнетронном распылении, как и при лазерном испарении, порождает высокоэнергетичные атомы и ионы, что дает возможность получать ВТСП-пленки за одну стадию при невысоких температурах. В этом методе также большое значение имеет расстояние «мишень - подложка» [34]. В случае близкого к подложке расположения мишени и недостаточном давлении в распылительной системе, подложка подвергается интенсивной бомбардировке отрицательными ионами кислорода, что может привести к разрушению структуры растущей пленки и ее стехиометрии. Эта проблемы решается различными способами, включающими защиту подложки от бомбардировки ионами путем ее расположения под определенным углом на оптимальном расстоянии от газоразрядной плазмы для обеспечения высокой скорости напыления пленки при максимально низких температурах. Для напыления пленок YBCO в [24] использовался штатный магнетрон с „разбалансированной“ магнитной системой, где плазма тлеющего разряда сконцентрирована в основном вне центра мишени, над которым размещается подложка. Это приводит к улучшению сверхпроводящих свойств пленки, поскольку препятствует распылению атомов меди и бария с поверхности растущей пленки. Использовались промышленные мишени стехиометрического состава, толщиной 2.5 и 4 mm. Расстояние мишень-подложка ~65 mm, диаметр зоны эрозии мишени ~25 mm, ток разряда до 450 mA. Исследуемые пленки выращивались в рабочей смеси Ar(50%)/O₂ на подложках NdGaO₃.

Нагрев подложек осуществлялся бесконтактным методом посредством резистивного нагревателя. Перед напылением рабочий объем откачивался форвакуумным насосом до остаточного давления $\sim 1\text{--}3$ Па. Тонкие YBCO-пленки, изготовленные методом вне осевого магнетронного распыления, имели [24] оптимальные электрические свойства и температуру сверхпроводящего перехода $T_c = 92$ К и плотность критического тока $J_c = 7 \cdot 10^6$ А/см².

Оборотная сторона универсальности и простоты реализации магнетронного распыления [24] заключается в сложности установления однозначных параметров роста для создания пленок с заданными воспроизводимыми свойствами. Это связано с наличием большого числа трудно контролируемых, взаимовлияющих факторов, определяющих процессы распыления многокомпонентной мишени, транспорта распыленных атомов к подложке в условиях газового разряда. Так, например, температура осаждения отличается \sim в 1.5 раза, магнитное поле у мишени \sim в 2 раза, соотношение Ar:O₂ рабочей смеси \sim в 4 раза, напряжение на разрядном промежутке \sim в 4 раза, расстояние мишень - подложка \sim в 6 раз, а используемые давления смеси Ar/O² лежат в диапазоне от $5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^2$ Па. Различаются конструкции катодных узлов установок и конфигурация расположения системы мишень - подложка. Поэтому задача получения высококачественных YBCO-пленок решается, как правило, опытным путем. В целях термализации частиц плазмы тлеющего разряда осаждение ВТСП-пленок происходит, как правило, при давлениях рабочей смеси в десятки и даже сотни паскалей [24], т.е. практически теряется основное преимущество магнетронного метода— возможность распыления мишеней при давлениях ниже 1Па.

С практической точки зрения [24] магнетронное напыление YBCO-пленок при повышенных давлениях представляет собой эпитаксию из газопаровой фазы, а катодный узел является относительно простым и удобным источником компонентов для YBCO пленки. Загрязнение растущей пленки предотвращается в результате локализации зоны эрозии мишени магнитным полем

арочной конфигурации, что позволяет избежать распыления периферийных частей мишени и деталей конструкции.

Использование мишеней различного элементного состава позволяет непосредственно изменять катионный состав выращиваемых пленок, влияющий на все электрофизические и структурные свойства YBCO-пленок [34]. Кроме того, независимо от метода получения YBCO-пленок (МР или лазерная абляция), оптимальные сверхпроводящие свойства пленок не достигаются при распылении мишеней стехиометрического состава. Например, пленки с высокими сверхпроводящими свойствами (температура нуля сопротивления $T_c > 90$ К, плотность критического тока $j_c > 2$ mA/cm² при 77К, $R_s < 1.0$) получают [34] при обогащении (до 100% и более) конденсата медью и иттрием в процессе роста. С другой стороны, частицы вторичной фазы CuO с размерами порядка микрон и поверхностной плотностью более 100 см⁻² представляют проблему при создании приборов на основе многослойных структур. Пленки, распыляемые с мишеней стехиометрии Y₁Ba₂Cu₃O₇₋₆ (123), не содержат частицы вторичных фаз, они более гладкие, но их сверхпроводящие свойства, как правило, хуже ($T_c < 88$ К, $j_c < 2$ mA/cm²).

В работе [34] пленки YBCO толщиной 50–70 nm выращивались на подложках NdGaO₃ методом магнетронного распыления дисковых мишеней стехиометрического состава 123 (марка КИБ-1, завод „Гиредмет“) и мишеней составов 1-2-2.5, 1-2-3.3, 1-2.25-3 и 1-2.6-3, изготовленных в ИФМ РАН, диаметр мишеней 40–60 mm, диаметр зоны эрозии 25 mm. Технологические параметры роста: давление рабочей смеси Ar:O₂ (1:1) 20 Pa; напряжение на мишени ~150V; ток разряда 400 mA; температура роста 963–1033К. Нагрев подложек осуществлялся резистивным нагревателем с применением In–Ga-эвтектики. После напыления рабочая камера заполнялась кислородом до давления 10⁵ Pa и образец охлаждался до комнатной температуры в течение ~1h (1 часа). Для пленок стехиометрического состава 123 оптимальные свойства получены в узком диапазоне ростовых температур вблизи 993К.

Установлено [34], что отжиг пленок состава 123 в вакууме при $\sim 473\text{K}$ в течение 20–30 минут, повышает температуру сверхпроводящего перехода на 1–3 К, но снижает величину критического тока на 20–40%. Это объясняется тем, что при охлаждении в среде кислорода, формируется «переокисленное» состояние YBCO-кристаллитов, т.е. в плоскостях Cu–O концентрация дырок не оптимальна. Отжиг пленки приводит к потере избыточного кислорода и оптимизации концентрации носителей в плоскостях Cu–O. Изменение содержания кислорода контролировалось по увеличению параметра c решетки, величина которого связана с концентрацией дырок проводимости в плоскости Cu–O.

При получении тонких пленок одной из приоритетных технологических задач является установление взаимосвязи между их микроструктурой, элементным составом и электрофизическими свойствами [35]. Эти параметры при магнетронном напылении YBCO пленок сложным образом зависят от условий роста. Кроме того, механизмы роста и релаксации слоя YBCO определяются типом используемой подложки, углом отклонения среза от кристаллографической плоскости и метода подготовки подложек к эпитаксии. Если рассогласование периодов решеток YBCO и подложки существенно, то с целью обеспечения эпитаксиального роста ВТСП пленки используют различные буферные слои [36], например оксид церия.

Особый интерес при получении эпитаксиальных пленок YBCO представляют фиабитовые подложки. В частности, они применяются для создания джозефсоновских переходов и приборов на их основе [35], кроме того, фиабит может рассматриваться в качестве буферного слоя для других монокристаллических подложек. Такие буферные слои используются в токонесущих лентах второго поколения на основе пленок YBCO. Эпитаксиальный рост пленок на этих подложках имеет ряд специфических особенностей, т.к. рассогласование параметров решеток YBCO и фиабита достигает -7% [35].

В [35] YBCO пленки выращивались на установке с планарной магнетронной системой на постоянном токе 400 мА в смеси $\text{Ar}(50\%)/\text{O}_2$ при рабо-

чем давлении 80 Pa. Эффективная толщина фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, определенная рентгенодифракционным методом, составляла от 10 до 240 nm. Установлено, что по мере роста температуры осаждения, увеличивается T_c и повышается качество гетероэпитаксии и структурное совершенство получаемых пленок. Значения плотности критического тока проходят через максимум, а удельное сопротивление имеет минимум при температуре роста (подложки $T_{\text{подл}}$) $T_{\text{подл}} \approx 1013\text{--}1033\text{K}$. Это коррелирует с изменением поверхностной морфологии пленок по мере увеличения $T_{\text{подл}}$. Пленка разделяется на области, имеющие различную микроструктуру. В первой области структура пленки террасная, на поверхности ступеней роста образуются островки размером около 10 nm, которые затем срастаются (высококачественный слой YBCO). Во второй области пленки наблюдается конгломерат кристаллитов YBCO размером 200×50 nm, разделенных плохо проводящими границами. Таким образом, уменьшение плотности критического тока и повышение удельного сопротивления пленок при $T_{\text{подл}} > 1013\text{K}$ может быть связано с уменьшением эффективного сечения тестовых мостиков, связанных с формированием в растущей пленке областей второго типа. С другой стороны, при $T_{\text{подл}} < 1013\text{K}$ снижается подвижность адатомов и структурный порядок растущей пленки, поэтому при $T_{\text{подл}} = 993\text{K}$, несмотря на отсутствие в ней структуры второго типа, имеет худшие сверхпроводящие и структурные характеристики. Площади участков пленки, имеющих различную микроструктуру, определяются температурой роста, но не толщиной и скоростью роста пленки, зависящей от рабочего давления и геометрии напыления. Когда участки первого типа не образуют связной области, YBCO-пленка становится несверхпроводящей, а ее сопротивление при $T = 300\text{K}$ возрастает более чем на 2 порядка. В тоже время, при повышении температуры роста от 993 до 1073K фазовый состав пленки сохраняется. Интересно отметить, что скорость роста пленок гладких областей примерно в 2 раза выше, чем гранулированных.

Основные факторы, определяющие скорость роста эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, пригодных для применения в устройствах сверхпро-

водниковой электроники обсуждены в работе [37]. Процесс напыления эпитаксиальных многокомпонентных пленок в методе МР существенно отличается от условий осаждения аморфных пленок и многослойных структур. Воздействие частиц плазмы магнетронного разряда с энергиями $\geq 1\text{eV}$ на растущую пленку может привести к нарушению ее стехиометрии и кристаллической структуры, а значит, к ухудшению ее электрофизических характеристик. Основная проблема заключается в селективном распылении атомов Ва и Си, на которое влияют необходимые для синтеза YBCO отрицательные ионы кислорода (реактивного газа), ускоряющиеся в поле мишени. Пленку бомбардируют ионы, ускоренные в поле плавающего потенциала подложки; отраженные от мишени и нейтрализованные первичные ионы; нейтральные частицы, возникающие в результате обменных процессов [37]. С целью снижения отрицательного воздействия высокоэнергетичных частиц прибегают к термализации, реализуемой путем изменения расстояния мишень-подложка [8] и/или за счет увеличения давления газа [8, 38]. В смеси газов Ar/O_2 при давлениях 10 – 100 Па (длина свободного пробега частиц ~ 0.1 нм, много меньше расстояния мишень-подложка) транспорт материала мишени происходит, в основном, за счет диффузии, что существенно снижает скорость роста пленок по сравнению с режимом прямого пролета. Другой особенностью МР при повышенных давлениях является возникновение газовых потоков, за счет передачи импульса и энергии от частиц, эмитированных из мишени, атомам газовой среды. Это может повысить эффективность переноса вещества от мишени к растущей пленке.

Еще одну проблему представляет изменение элементного состава и микроструктуры поверхности керамической мишени в процессе ее радиационного и теплового воздействия бомбардирующих ионов, что приводит к изменениям катионного состава мишени [39] и обеднению ее поверхности кислородом [40], что ведет к заметному изменению напряжения разряда и скорости роста пленок YBCO. Таким образом, технологической задачей с одной сто-

роны, является необходимость повышения скорости роста пленок, с другой – обеспечение необходимой стехиометрии и структурного совершенства.

В [37] для распыления использовались мишени толщиной 4 mm и диаметром 42 mm, ток разряда изменялся в пределах от 100 до 600 mA. В качестве дополнительного элемента катодного узла использовалась медная прокладка между YBCO-мишенью и корпусом магнетрона. Толщина этой прокладки существенно влияет [41] на величину индукции магнитного поля у поверхности мишени, т.е. на параметры магнетронного разряда и условия роста пленки. Так, например, при давлении 100 Pa уменьшение индукции магнитного поля у поверхности мишени в 2 раза увеличивает напряжение разряда на 25-30%, а скорость роста пленки более чем в 2 раза. Плотность дисковой мишени из спеченной керамики составляла $4,6 \text{ g/cm}^3$, средняя мощность, приходящаяся на единицу поверхности мишени – 14 W/cm^2 . Большой практический интерес представляет вопрос о физических механизмах, влияющих на скорость роста пленок, при том, что приемлемой скоростью для таких систем считается 90 nm/h [41]. Показано, что скорость роста пленок существенно понижается (примерно в 3 раза) за первые 20-25 часов работы мишени [41].

Возможность использования метода магнетронного распыления для получения YBCO-пленок (до $1 \text{ }\mu\text{m}$) с высокими электрофизическими и структурными характеристиками даже при прерывании процесса роста продемонстрирована в работе [42]. Подобные манипуляции, как правило, невозможны в технологии полупроводниковых гетероструктур. Пленки YBCO толщиной $d \approx 0,65 \text{ }\mu\text{m}$ и $d \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$ [42] выращивались на фиаанитовых подложках в процессе трех ростовых циклов. В промежутках между циклами образцы контактировали с атмосферой, жидким азотом и диметилформамидом, кроме того, обрабатывались ацетоном в ультразвуковой ванне. Образцы претерпевали два дополнительных фазовых перехода из орторомбической фазы в тетрагональную во время нагрева до температуры эпитаксии во втором и третьем циклах роста. После каждого этапа проводился рентгеновский анализ, изме-

рялись критические температура T_c и плотность тока j_c . Оказалось, что структурные параметры пленок после первого и последующих этапов не ухудшаются: $T_c \approx 90$ К, плотность критического тока при 77 К $j_c \approx 2 \cdot 10^6$ А/см². О высоком качестве эпитаксии пленок свидетельствовали значения полуширины кривой качания рентгеновского отражения (YBCO). Отсутствие дефицита кислорода в полученных пленках устанавливалось по периоду кристаллической решетки. Нарушений механизма роста, связанных с накоплением дефектов и напряжений в структуре пленки микронной толщины, не обнаружено. Об этом свидетельствуют результаты исследования морфологии поверхности микронного образца методом атомно-силовой микроскопии.

Результаты исследований сопротивления тонких пленок YBCO (ориентация вдоль c -оси), полученных методами внеосевого высокочастотного магнетронного распыления, магнетронного распыления на постоянном токе и лазерной абляции приведены в работе [43]. Пленки осаждались на трех подложках: SrTiO₃, LaAlO₃ и сапфире (с буферным слоем CeO₂). Чистота распыляемых мишеней YBa₂Cu₃O_{7- δ} составляла 99.999%. Измерения, проведенные в магнитных полях до 4 Т, ориентированных параллельно и перпендикулярно плотности тока, выявили существенную угловую зависимость сопротивления. Приводятся сведения о стремлении фактора собственной анизотропии к бесконечности для пленки, толщиной 10 нм. Обычно параметр анизотропии для оптимально насыщенного кислородом образца YBCO составляет от 5 до 10. Таким образом, анизотропия YBCO пленок существенно выше, чем у объемных образцов, что приводит к более сильным деформациям «гофрированных» слоев в структуре перовскита.

Изучение влияния радиационных эффектов [44, 45] актуально как с целью улучшения эксплуатационных свойств ВТСП пленок, так и понимания природы сверхпроводимости. В работе [44] приведены результаты, свидетельствующие, что при определенных условиях облучения, сверхпроводящие свойства композитных ВТСП лент могут быть заметно улучшены. Эти данные могут быть использованы при разработке современных сверхпрово-

дящих материалов и изделий на основе пленочных технологий. Установлено [44], что при облучении сверхпроводящей композитной ленты на основе ВТСП ионами криптона происходит релаксация внутренних напряжений и улучшение адгезии ВТСП слоя к подложке. Определено критическое значение дозы облучения ВТСП-лент YBCO(123) ионами криптона, при которой происходит разрушение сверхпроводимости. Установлено, что размеры радиационных дефектов от облучения ионами криптона, которые могут являться центрами пиннинга абрикосовских вихрей, составляют примерно 5 нм.

В качестве перспективного, недорогого метода повышения критического тока рассматривается добавление несверхпроводящих нановключений в сверхпроводящую матрицу YBCO- пленок [45]. Реализация этого метода способствует закреплению вихрей в случайных точках. Пленки, полученные таким методом, обладают существенным преимуществом по сравнению с коммерческими проволоками Nb-Ti, работающими при 4,2 К. Для повышения пиннинга магнитного потока [45], использовались наночастицы ZrO₂, полученные в плазме дугового разряда низкого давления. Установлено, что наночастицы ZrO₂ не меняют температуру сверхпроводящего перехода и микроструктуру сверхпроводников.

В работе [46] изучено влияние термического отжига на электрические, структурные и морфологические свойства YBCO сверхпроводящих пленок. Эпитаксиальные пленки толщиной 100 нм получали методом магнетронного сораспыления двух мишеней YBa₂Cu₃O_{7-δ}, расположенных «лицом к лицу», на подложках LaAlO₃ (100) (5 мм×10мм×0,5 мм) на постоянном токе, при температуре подложки 1053К, в атмосфере O₂ /Ar =1:3, давлении 40 Па. Отмечается [46], что для достижения сверхпроводящего эффекта в пленках работу необходимо реализовать в два этапа. Первый этап – осаждение антиферромагнитной изоляционной, но несверхпроводящей пленки с тетрагональной структурой и низким содержанием кислорода (7-δ<6,5). Вторым этапом – отжиг пленки, в результате которого решетка трансформируется в ромби-

ческую. После завершения напыления в камеру роста напускался чистый кислород до давления в интервале от 26664 до 66661 Pa, образцы охлаждали до 803K со скоростью $\sim 5\text{ K/s}$, затем выдерживали при этой температуре в течение 40 мин, и далее охлаждали до комнатной температуры со скоростью $0,38\text{ K/s}$. В процессе отжига важными параметрами являлись: давление кислорода, температура и длительность отжига. При увеличении давления от $2,6 \cdot 10^4$ до $6,6 \cdot 10^4$ Pa наблюдался сдвиг положения пиков, указывающий на укорачивание c -оси с $11,72$ до $11,70\text{ \AA}$, что соответствует индексу при кислороде $6,67$ и $6,84$ соответственно; параметр FWHM (полная ширина максимума на уровне половинной амплитуды (англ. FWHM — full width at half maximum)) также уменьшался с 94 до 81 угловых секунд, а температура T_c возрастала с $89,0\text{ K}$ до $89,2\text{ K}$; ширина сверхпроводящего перехода ΔT на зависимости $\rho=f(T)$ сужалась с 2 до $1,2\text{ K}$.

На морфологии пленок разница давлений кислорода при отжиге практически не сказывается [46]. С одной стороны, повышенное давление отжига ускоряет окислительный процесс, что позволяет получить YBCO пленки с меньшим дефицитом кислорода. С другой стороны, для монокристаллов и толстых пленок YBCO наблюдается ухудшение критических параметров при очень высоких давлениях.

Авторы [46] полагают, что давление отжига $\sim 6,6 \cdot 10^4$ Pa является предпочтительным, т.к. меньшее давление $\sim 2,6 \cdot 10^4$ Pa не обеспечивает оптимальное насыщение пленки кислородом, она не однородна и состоит, в основном, из нанозёрен с более низкими критическими параметрами. Высокие значения T_c в такой пленке могут быть связаны с токопроводящими дорожками, состоящими из "лучших" зерен и "лучших" контактов между ними. Известно, что даже эпитаксиальные пленки YBCO состоят из множества «островков» (т.е. зерен), разделенных слабыми связями (границы составляют от $0,01$ до $1\text{ }\mu\text{m}$), поэтому значения критической температуры и плотности тока отражают не только свойства зерен, но и участков слабых связей. Исследования поверхности обеих пленок на сканирующем электронном микроскопе

(SEM) [46] показали множество почти равномерно распределенных по поверхности наростов, предположительно частиц CuO и Y_2O_3 размером 0,5-1 μm , которые не препятствуют созданию слоев YBCO с хорошими электрическими свойствами.

Влияние кратковременного низкотемпературного (673 – 973К) отжига в вакууме и на воздухе пленок YBCO на зависимость электросопротивления от температуры исследовано в [47]. Исследованные образцы были получены методом МР на подложках из монокристаллического ниобата лития (LiNbO_6), покрытого слоем ZrO_2 и монокристалла MgO (100). Температура подложки достигала 973К, рабочая смесь газа содержала 70 объемных процентов аргона и 30% кислорода. Давление газ составляло 20 Па, ток разряда – 0,8А, напряжение 80 В. Предварительно в чистом аргоне производилось предраспыление (тренировка [8]) мишени в течение 5 часов. Напыление пленок толщиной 100 нм проводилось в течение 3-5 часов, после чего они охлаждались 10 минут при том же давлении. Затем пленка выдерживалась 15 минут при неизменной температуре. При этом использовались два режима, не приводящих к изменению катионного состава [47]:

- 1) давление неизменное, включался коллекторный разряд (100 мА);
- 2) давление рабочей смеси поднималось до 1000 Па путем напуска кислорода.

Далее пленки охлаждались до комнатной температуры за полчаса. В работе показана возможность воспроизводимого изменения свойств пленок путем варьирования условий пост отжига, оптимальный режим которого значительно сильнее влияет на повышение T_c , чем изменение давления O_2 в рабочей смеси. Авторы [47] установили, что в режиме (1) существенные изменения T_c происходят после отжига (<15 мин) при 673-853К: отжиг выше 673К приводит к монотонному падению T_c от 90 до 62,4 К. Устойчивая сверхпроводящая фаза образуется при кратковременном нагреве на воздухе при нормальном давлении. Результаты измерения электросопротивления (4х-зондовым методом) показали незначительное снижение отношения $\rho_{300\text{K}}/\rho_{100\text{K}}$ от 2 при $T_c = 90$ К до 1,6 при $T_c = 60$ К. Кроме того, наблюдалась обратная

корреляция T_c и параметра решетки c ($c=1.172$ nm при $T_c = 90$ K, $c = 1.175$ nm при $T_c = 60$ K). У пленок, обработанных по режиму (2), T_c так же монотонно падает с ростом температуры, однако параметр решетки c не меняется.

Показана возможность [47] обратимого переключения сверхпроводящих пленок из одного состояния в другое путем короткого отжига в вакууме или на воздухе. Такой [47] эффект наблюдался для всех пленок, полученных в режимах (1) и (2). Короткий отжиг в вакууме образца А переводит его в тетрагональную полупроводниковую фазу, а короткий отжиг на воздухе возвращает в исходное состояние. Такое поведение объясняется [47] процессами фазового расслоения, характерного для сильно коррелированных систем с упорядочением разно валентных ионов меди или возникновением страйповых (полосковых) структур [48]. Не исключается так же и модель, приведенная в [49], согласно которой для апикального кислорода (ион $O_{(4)}$ в плоскости Ва-О) возможны два состояния, разделенные потенциальным барьером $\sim 0,1$ eV. Для однозначного ответа на этот вопрос необходимы дальнейшие исследования.

В настоящей работе описаны технологические условия для получения сверхпроводящих пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методом магнетронного распыления, а так же используемых керамических мишеней, представлены результаты исследования их структуры и свойств. Подложками служили: монокристаллический кремний, $SrTiO_3$, MgO и плавленый кварц. Эта работа является логическим продолжением исследований, начатых в [27] и [50] в рамках НОЦ «Нанотехнологии» Дагестанского госуниверситета. Разработанный [27] способ получения нанопорошков $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и керамики (в один этап) на их основе, при сравнительно низких температурах синтеза ~ 773 К и спекания ~ 1183 К, был использован при изготовлении собственных керамических мишеней различной плотности для магнетронного распыления. С другой стороны, у коллектива имелся многолетний опыт по реализации метода магнетронного распыления (МР), в том числе, по распылению «горячих» мишеней из оксида цинка [50].

Выводы к главе 1

Среди многообразия методов осаждения тонких ВТСП пленок, предназначенных для использования в качестве функциональных материалов электронной техники, нами было отдано предпочтение методу магнетронного распыления. Очевидными преимуществами этого метода являются, следующие: высокая скорость напыления, возможность ее регулирования в широких пределах; возможность автоматизации процесса; высокая чистота пленок, адгезионная прочность пленок к подложке; энергетическая эффективность процесса ионного распыления и др. Кроме того, благоприятным фактором для выбора этого метода послужило наличие опыта, накопленного коллективом НОЦ «Нанотехнологии» в ходе выполнения ряда научных проектов.

Как показано выше, в качестве монокристаллических подложек для получения $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ пленок, в основном используются: фианит, $LaAlO_3$, $NdGaO_3$, $LiNbO_6$, $SrTiO_3$ и MgO . Для улучшения адгезии к поверхности подложки и эпитаксиального роста пленок прибегают к созданию буферных слоев, например, из ZrO_2 и Ce_2O .

Основные технологические параметры напыления пленок находятся в пределах: среда аргон/кислород; давление рабочей смеси $\sim 20 - 100$ Па; ток разряда от 100 до 800 мА; напряжение на мишени до 150 В; мощность, приходящаяся на единицу площади – порядка $14W/cm^2$; температура роста 963–1033К.

Важными эксплуатационными характеристиками сверхпроводящих пленок являются высокие значения проводимости, критической температуры, критического тока, а так же устойчивость этих параметров к магнитному полю. Эта устойчивость достигается созданием центров пиннинга различными способами. Центры пиннинга создаются введением в получаемый материал примесей в виде наночастиц оксидов и точечных дефектов.

Из проведенного обзора литературы следует, что при получении пленок путем распыления, обычно, используются мишени, изготовленные промышленным путем, например, в «Гиредмет» и ИФМ РАН. В настоящей работе

используются собственные керамические мишени, в том числе наноструктурированные, полученные по разработанным в НОЦ «Нанотехнологии» Дагестанского госуниверситета методам. В литературе отсутствуют данные об использовании «горячих» мишеней при получении сверхпроводящих слоев. Наши исследования показывают, что использование «горячих» мишеней позволяет получать тонкие сверхпроводящие пленки, что, при прочих равных условиях, расширяет возможности метода магнетронного распыления, в частности, в плане обеспечения высоких скоростей роста пленок.

2. Получение тонких пленок сложных оксидов $YBa_2Cu_3O_{7.8}$

методом магнетронного распыления

2.1. Особенности и преимущества магнетронной распылительной системы

Магнетронные распылительные системы показали высокую эффективность в технологиях нанесения тонкопленочных покрытий и, поэтому активно разрабатываются во всем мире [51]. Метод магнетронного распыления является разновидностью катодного распыления, сопровождаемого эрозией мишени под действием бомбардировки положительно заряженными частицами в условиях пониженного давления. Между электропроводящей мишенью и экраном магнетрона прикладывается постоянное напряжение. Полярность подключения выбирается таким образом, чтобы мишень исполняла роль катода, а экран – анода. При разности потенциалов, превышающей некое критическое значение, происходит зажигание плазмы. Линии магнитного поля над мишенью, расположенной на катоде, удерживают плазму в форме тора благодаря силе Лоренца. В результате объем и поверхность плазмы сильно уменьшаются, уменьшается и рабочее напряжение (ниже напряжения зажигания плазмы).

Применение низкого рабочего напряжения означает уменьшение кинетической энергии отрицательных электронов и подавление эффекта бомбардировки ими подложки, а увеличение длины пробега электронов над мишенью

приводит к возрастанию ионизации газа, необходимой для создания соответствующей плазмы. Простейшая магнетронная система распыления (см. рис. 2.1) состоит из планарной мишени конфигурации (угол между мишенью и подложкой изменяется от 90° до 180°) расположения мишени и подложки. Когда подложка и осаждаемый на ней слой не должны подвергаться воздействию частиц с высокими энергиями (отражённых от катода нейтрализовавшихся ионов рабочего газа, а также вторичных электронов и отрицательных ионов, ускоренных в катодном слое), подложку следует выносить из области, где могут быть такие частицы. Подобные щадящие условия осаждения необходимы для получения сложных по составу и структуре плёнок сегнетоэлектриков и сверхпроводников. Чаще всего подложку размещают сбоку от мишени [52].

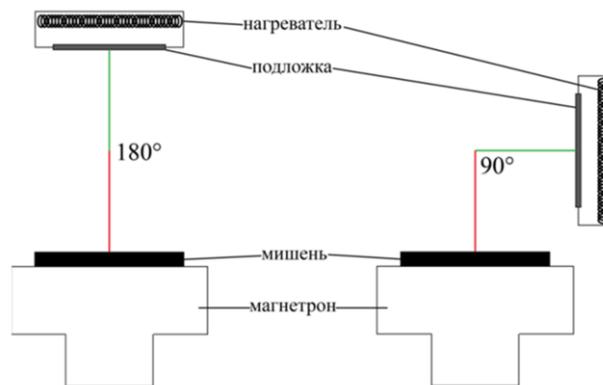


Рис. 2.1. Принципиальная схема магнетронной распылительной системы.

Перенос подложки во внеосевую позицию [52] позволяет избежать ее бомбардировки. В установках с обращенным цилиндрическим магнетроном подложки всегда расположены вне осевой геометрии по самому принципу конструкции. Степень уменьшения скорости осаждения при использовании внеосевой геометрии зависит от морфологии мишени. Повышенная микронная шероховатость мишени может увеличить эффективность осаждения при внеосевом положении подложки, поскольку угловая зависимость скорости осаждения перестает подчиняться закону косинуса [8]. В области расположения

магнита наблюдается большое тепловыделение. Это нужно принимать во внимание, если мишень обладает низкой теплопроводностью, и использовать достаточно малую рабочую мощность для того, чтобы избежать возникновения электрической дуги. Неравномерная эрозия поверхности мишени так же представляет проблему, так как расходуется часть материала мишени.

Магнетронное распыление характеризуется сложным механизмом движения электронов в зоне разряда:

1. Циклотронное вращение электронов вдоль линий магнитного поля в результате их вращения вокруг вектора \vec{B} и одновременного перемещения вдоль поля. Замкнутый дрейф электронов обеспечивает высокую степень ионизации с одновременной локализацией разряда у поверхности мишени.
2. Отражение электронов от катода ("зеркальный эффект"), ввиду того, что на нем отрицательный потенциал, а также из-за наличия градиента магнитного поля. В результате этого эффекта электроны отражаются в одну и другую стороны между точками, где линии поля проходят через поверхность катода.
3. Дрейф электронов, обусловленный действием на них силы Лоренца в прикатодном пространстве (поля \vec{B} и \vec{E} перпендикулярны друг другу), который заставляет электроны двигаться параллельно катоду в направлении, перпендикулярном обоим полям.
4. Анодный дрейф, представляющий перемещения электронов по направлению к аноду, который, в конечном счете, является коллектором низкоэнергетических электронов.

В магнетронной распылительной системе неоднородными являются как электрическое, так и магнитное поля, поэтому в плазме разряда существуют все перечисленные компоненты движений электронов. В связи с чем, траектории частиц носят сложный характер (неоднозначный для каждой магнетронной системы), в том числе, отличающиеся от строго циклоидальной. В свою очередь, электроны, выбитые ионной бомбардировкой из катода, уско-

ряются в области темного катодного пространства и с большими энергиями входят в область плазмы. Возрастание концентрации и участие дополнительных электронов в перемещении по сложным траекториям, обеспечивая дополнительную ионизацию частиц. Из-за большой массы ионов радиус их вращения больше, чем у электронов, и они входят в катодное пространство практически нормально к поверхности катода. Помимо увеличения скорости распыления, магнетронная распылительная система обеспечивает снижение рабочего давления и непосредственную бомбардировку подложки высокоэнергетическими электронами. Считается, что при получении пленок сложного состава можно обойтись одной мишенью соответствующего стехиометрического состава [528, 39]. Несмотря на различные коэффициенты распыления разных элементов, через некоторое время после предварительного распыления — *тренировки* мишени, поток распыленного с мишени материала становится стехиометрическим по металлическим компонентам. Причиной этого явления служит то, что больший коэффициент распыления одного из компонентов компенсируется истощением поверхности мишени по данному элементу. Однако в работе [53] обращается внимание на то, что в результате отклонений состава от стехиометрии при одностадийном росте пленок высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, как правило, формируется гетерогенная система, состоящая из фазы 123 и фаз, обогащенных отдельными компонентами. Частицы вторичных фаз могут иметь высокую поверхностную плотность и размеры, намного превышающие характерные размеры приборов, формируемых на основе YBCO пленок. Понимание важности проблемы вызвало интенсивный поиск технологий получения YBCO пленок с высокой однородностью фазового состава и гладкой поверхностью. Согласно работе [54] пленки, получаемые в области стехиометрии 123, являются более гладкими и не содержат частиц вторичных фаз YBCO, но имеют, как правило, худшие сверхпроводящие свойства. В конкретной ситуации для оптимизации сверхпроводящих и (или) структурных параметров пленок необходимо варьировать их катионный (интегральный) состав в широких пределах.

2.2. Описание установки, метод получения тонких пленок сложных оксидов $YBa_2Cu_3O_7$ магнетронным распылением

В рамках НОЦ «Нанотехнологии» была разработана и создана магнетронная распылительная система для синтеза слоев сложных оксидов $Y(Ba_{1-x}Be_x)_2Cu_3O_7$ с воспроизводимыми структурой и свойствами. При этом использовался опыт, накопленный как российскими, так и зарубежными исследователями [8, 24, 34, 47, 52, 54- 57].

Метод магнетронного распыления основан на использовании скрещенного магнитного и электрического полей для повышения эффективности ионизации рабочего газа и создания над поверхностью катода-мишени области плотной плазмы. Конструкции и способы реализации этого метода разнообразны. Более того, каждая конструкция предполагает различные геометрические размеры рабочих камер, магнетронов, держателей подложки, нагревателей и других его деталей. Разнообразны и способы нагревания и измерения температуры подложки, обеспечения контакта мишени с магнетроном, расстояния между мишенью и подложкой, конфигурации расположения мишени и подложки и многое другое. Все это приводит к необходимости выбора оптимальных основных технологических параметров: давление рабочего газа и соотношения смеси газов, тока разряда, температуры подложки для каждой магнетронной распылительной системы (МРС). Важным технологическим параметром является расстояние от центра мишени до подложки, так как скорость роста и качество получаемой пленки заданного состава зависит от того, на каком уровне области тлеющего разряда находится подложка. Вопросы оптимизации параметров тлеющего разряда, обеспечивающего магнетронное распыление мишеней и осаждение соответствующего материала на подложках, хорошо проработаны [58 – 66]. Эффективность работы МРС определяется выбором технологических параметров. Стабильность этих параметров, в свою очередь, определяет постоянство скорости

осаждения и воспроизводимость свойств получаемых пленок [60]. Необходимую скорость осаждения пленки, например, можно поддерживать за счет постоянства (с точностью $\pm 2\%$) тока разряда, подводимой мощности (± 20 W) и давления ($\pm 5\%$).

2.2.1. Описание конструкции магнетронной распылительной системы

В настоящей работе использовалась классическая планарная система магнетронного распыления с тороидальной формой разряда. Конструкция такого магнетрона приведена на рисунке 2.2. Магнетрон состоит из магнитопровода 2, кольцевых ферритовых магнитов 3, латунной крышки 4, трубки ввода и вывода воды для охлаждения 9 и 10. Магнетрон крепится к плите 1 установки (рис. 2.2.) через уплотнение из фторопласта 5, изолирующую 6 и металлическую 7 шайбы гайкой 8.

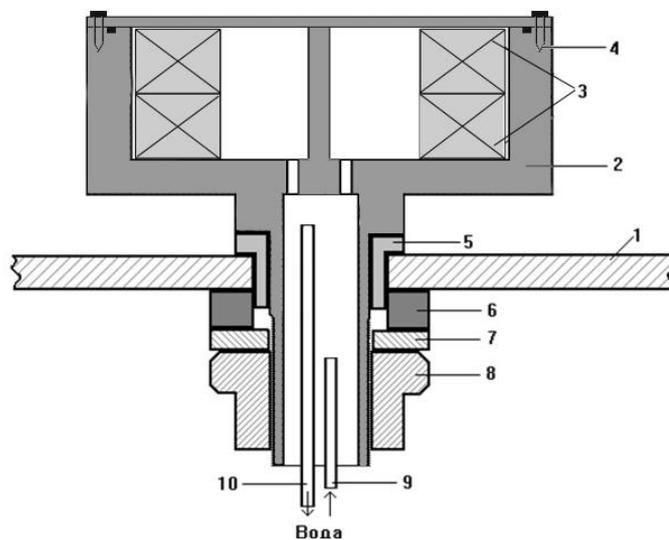


Рис. 2.2. Конструкция магнетронного катода. 1- плита установки, 2- магнитопровод, 3- кольцевые ферритовые магниты, 4- крышка из латуни, 5- уплотнение из фторопласта, 6- изолирующая шайба, 7- металлическая шайба, 8- гайка, 9 и 10 - трубки ввода и вывода воды для охлаждения магнетрона.

Использованный нами планарный магнетрон со сбалансированной магнитной системой организации – радиальным неоднородным магнитным полем, сосредоточенным вблизи и в пределах катода (мишени), обеспечивает самостоятельный (аномальный тлеющий) магнетронный разряд в постоянном электрическом поле.

Магнетронная система распыления (см. рис 2.3) смонтирована так, что дает возможность (см. рис. 2.4) устанавливать основные узлы: магнетрон 5, узел 1, содержащий держатель ложки и резистивный нагреватель подложки, в различных положениях друг относительно друга.



Рис. 2.3. Виды подколпачной системы с различными расположениями основных узлов магнетронной системы распыления

Узел с держателем подложки можно располагать под углом к плоскости мишени в диапазоне от 0° до 90° на расстоянии 15-45 mm от центра мишени 6. Катодным узлом служит магнетрон, обеспечивающий тороидальную форму разряда. Диаметр магнетрона составляет 80 mm, что позволяет устанавливать мишени размерами от 30 до 60 mm. Внутренний и внешний диаметры кольца зоны эрозии мишеней YBCO составляют ~ 10 mm и ~ 25 mm соответственно. Анодом служит цилиндр 3 из нержавеющей стали диаметром 90 mm. Он электрически замкнут на плиту установки, которая заземлена. Экран 4 служит для гашения разряда на боковой поверхности магнетрона. Магнетронная распылительная система снабжена заслонкой, которая выполнена из

нержавеющей стали толщиной 2 мм. Она позволяет перекрывать поток частиц, идущих на подложку на начальных стадиях распыления и при тренировке мишени.

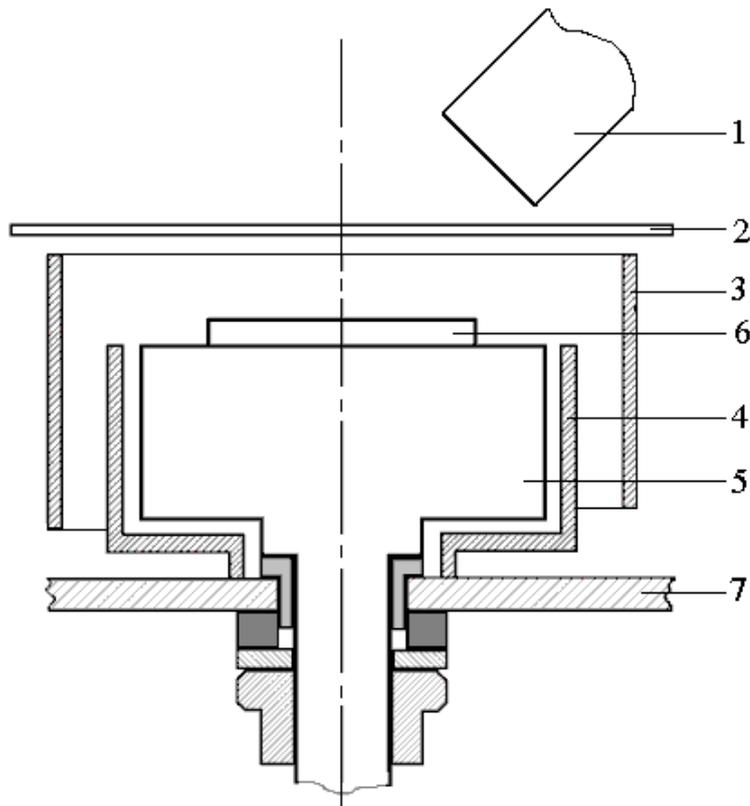


Рис. 2.4. Схематическое расположение частей МРС в ячейке: 1- узел содержащий держатель подложки и резистивный нагреватель подложки, 2 - заслонка, 3- цилиндрический анод, 4- экран, 5- магнетрон, 6- мишень, 7- плита установки.

Узел 1 (рис. 2.4.) представляет собой цилиндр из нержавеющей стали с тонкими стенками, для снижения инертности при нагреве и охлаждении. Держатель подложки устанавливается в торце цилиндрического резистивного нагревателя. Держатель подложки изготовлен из нержавеющей стали и сконструирован так, чтобы перед подложкой можно устанавливать маску с различными отверстиями.

Нагреватель выполнен из кварцевой трубки с насечками для намотки нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм, которая позволяет нагревать подложку до температуры 1223К. Температура измеряется хромель – алюмеле-

вой термопарой, головка которой механически контактирует с тыльной стороной подложки.

Отличительной особенностью конструкции является то, что подложка находится внутри резистивного нагревателя. Осаждение пленки на подложку происходит через маску из нержавеющей стали с прямоугольным отверстием $4 \times 8 \text{ мм}^2$. Контроль и поддержание заданной температуры осуществляются по показаниям измерителя температуры Актаком АТТ-2004. Расположение подложки, преимущественно в конфигурации *off-axis* (см. рис 2.1) при углах меньше 90° , было продиктовано тем, что это обеспечивает возможность выбора для данной магнетронной системы основного технологического параметра процесса осаждения – потенциала поля (плавающего) в пространственно неоднородной по плотности магнетронной плазме. В связи с неоднородностью разряда, принимающего форму тороида, прижатого к поверхности мишени, «плавающий» потенциал в пределах площади осаждения пленки принимает различные значения.

В работе [67] было показано, что при расположении подложки над центральной частью мишени - *on-axis* (см. рис 2.1), кроме повышения температуры подложки наблюдается ухудшение структуры растущих пленок ZnO. Если подложку расположить вне центральной области мишени, то степень ориентированности пленок зависит от вектора \mathbf{r} , соединяющего центр мишени с центром подложки, и так же угла α между нормалью к плоскости мишени и нормалью к поверхности подложки. С учетом симметрии разряда тороидальной формы расположение подложки относительно катода можно задавать (см. рис. 2.5) параметрами (α , r , φ). Выбирая значения параметров α , r и φ , при прочих равных условиях, можно, во-первых, получать пленки с воспроизводимой структурой и свойствами, во-вторых, повысить скорость роста пленок

В качестве источника питания магнетрона в установке используется блок питания магниторазрядного насоса БП-150. Особенностью этого блока

питания является падающая вольтамперная характеристика (ВАХ), получаемая в результате настройки магнитного шунта трансформатора.

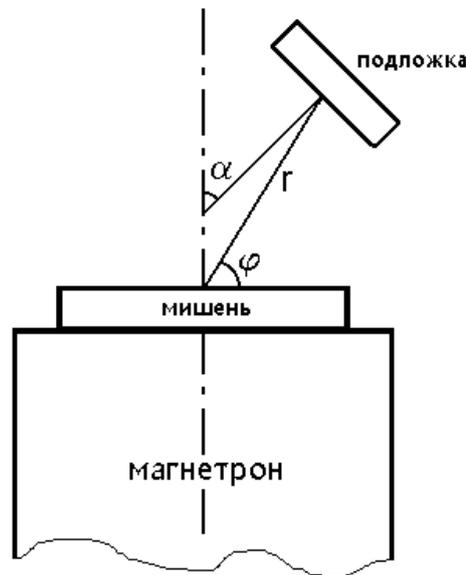


Рис. 2.5. Задание местоположения подложки в системе параметрами (α , r , φ).

Падающая ВАХ стабилизирует установленный ток разряда и ограничивает максимальные токи, появляющиеся при возникновении дугового разряда в магнетроне. Кроме того, имеется возможность работы на практически горизонтальном участке ВАХ в широком диапазоне тока разряда 300-1400 мА при постоянном значении напряжения [55]. В нашем случае мы работали на горизонтальном участке ВАХ в диапазоне значений тока разряда 200-600 мА при постоянном значении напряжения (~ 130 V). Причем, при повышении напряжения (см. рис. 2.6) от 100 до 150 V, необходимого для увеличения тока разряда от 100 до 600 мА, оно понижалось и стабилизировалось на уровне $\sim 125 \pm 5$ V.

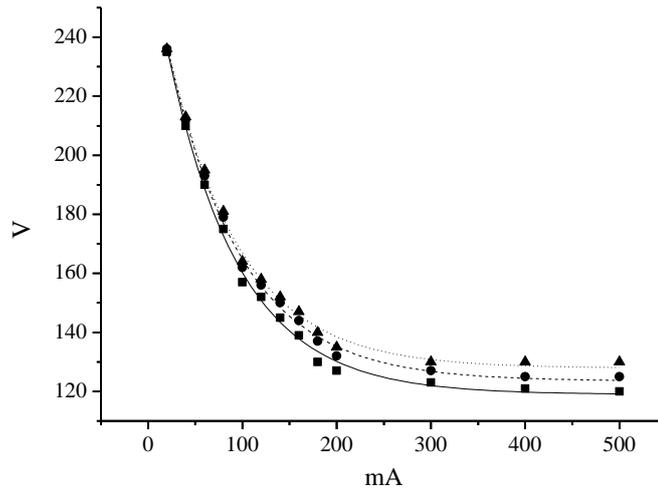


Рис. 2.6. Вольтамперные характеристики для магнетронного разряда при распылении мишеней из: микрокристаллической керамики - ■; керамики с добавкой нанопорошка - ●; наноструктурированной керамики - ▲.

Распыление осуществлялось с нагретой мишени, т.е. отсутствовал тепловой контакт подложки с магнетроном. Работы по получению тонких пленок методом магнетронного распыления с неохлаждаемых мишеней проводились авторами [68-74]. Общими характерными проявлениями процессов, наблюдаемых при распылении с нагретой мишени – катода, являются: понижение работы выхода за счет термоэлектронной эмиссии; увеличение тока при спаде напряжения; снижение полного сопротивления разряда, что препятствует переходу от тлеющего в режим дугового разряда. При достижении температуры мишени выше $0,7T_{пл}$ ($T_{пл}$ - температура плавления мишени) наблюдается экспоненциальный рост коэффициента распыления и при этом разряд переходит в режим самораспыления. В таком режиме газ атомизируется, например, в работе [69] это атомы Ta или W, что позволяет получить атомарно-чистый поток и «чистое» осаждение на подложку, не загрязняя частицами рабочего и остаточного газов.

В работах [50, 75] было показано, что скорость роста пленок ZnO при магнетронном распылении горячей (неприпаянной) мишени существенно

возрастает. Однако, возникающие при этом высокие значения градиента температуры, приводили к разрушению мишени. Проблема решалась путем уменьшения толщины мишени от 4-5 mm до 2 mm и повышения температуры воды, охлаждающей магнетрон, до 343K. При повышении температуры мишени на ее поверхности развивается характерная топология, которая приводит к эмиссии многоатомных образований с размерами вплоть до микрона. Для каждого значения мощности разряда устанавливается равновесное значение температуры мишени и, характерная этой температуре, топография поверхности мишени. При магнетронном распылении, по разным оценкам, в тепло превращается от 80% [52] до 95% [76] мощности разряда. В результате разогрева мишени происходит топологическая модификация ее поверхности. Для мишеней из ZnO этот эффект значителен [50] в виду высоких значений их электросопротивления. Для мишеней YBCO такая модификация не наблюдалась вплоть до достижения дугового режима, при котором на поверхности возникали кратеры. Размеры этих кратеров зависели от интенсивности дугового разряда.

Исследования показали, что скорости роста пленок с нагретой мишени YBCO оказались (см. ниже в этом п.2) заметно выше, в отличие от тех, которые приводятся в литературе [8-10, 24, 34, 37-42] для припаянных мишеней. С повышением тока разряда скорость роста пленок возрастает.

2.2.2. Метод получения тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ магнетронным распылением

Процедура получения тонких пленок YBCO осуществлялось следующим образом. Принимая во внимание определяющую роль состояния поверхности подложки в зародышеобразовании и росте пленки, перед напылением подложка подвергалась циклу химической очистки от органических и неорганических загрязнений. От органической «грязи» избавлялись путем использования растворителей: изопропиловый спирт, ацетон, CCl_4 . Очистка неорганической грязи проводилась путем кипячения подложек в смеси

$\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ – "царской водке". После каждой из таких очисток подложки тщательно промывались в дистиллированной воде. Степень чистоты качественно оценивалось по характеру смачиваемости подложек водяной пленкой. Рабочая камера также перед очередным циклом напыления проходила специфическую обработку спиртом или гексаном.

Подложка с маской (с необходимой формой выреза) закладывались в держатель подложки. Держатель подложки, а затем нагреватель погружаются в узел 1 (см. рис. 2.4.), который устанавливается в необходимое положение относительно мишени. За нагревателем устанавливаются экраны с центральным отверстием для установки термопары так, чтобы она контактировала с подложкой в центральной части.

Производится откачка воздуха из вакуумной камеры до остаточного давления $\sim 0,003$ Па. Напуском рабочего газа (Ar/O_2 в необходимом соотношении) давление доводится до рабочего в диапазоне 1 – 20 Па. При этом продолжается откачка рабочей камеры, что необходимо для поддержания стабильности установленного давления рабочего газа. Процесс магнетронного распыления протекает в непрерывном потоке смеси рабочего газа.

Подложка нагревается до температуры осаждения (в диапазоне 923-1043К) и выдерживается при такой температуре в течение 15 минут. На этом этапе происходит стабилизация температуры подложки и ее окончательная очистка от паров воды и органических загрязнений.

Над мишенью устанавливается заслонка для предварительного распыления – тренировки мишени. Для зажигания магнетронного разряда от блока питания БП-150 подается напряжение и устанавливается ток разряда на уровне 100 – 500 мА. Начальные значения напряжения при этом составляют 120-150 В, они зависят так же от рабочего давления газа в ячейке. Время тренировки мишени задавалось в соответствии со значениями токов разряда. Например, для токов 100 – 500 мА это время составляет 10 – 30 минут соответственно.

После открытия заслонки начинается отсчет времени напыления от 0,5 до 2 часов, в зависимости от технологических параметров (давление рабочего газа, тока разряда) и необходимой толщины пленки. Затем, по истечению определенного времени, напряжение с мишени плавно снимается и магнетронный разряд гасится.

Откачка рабочей камеры отключается, и в рабочую камеру напускается кислород до давления $1,01 \cdot 10^5$ Па. Температура подложки постепенно снижается до температуры 723К и выдерживается при этой температуре 30 минут для оптимального насыщения пленки кислородом. Затем выключается нагрев подложки, и она самопроизвольно охлаждается до комнатной температуры.

Напуск и регулирование давления рабочего газа осуществляются с помощью системы смешивания и напуска газов БРАГ-302388, управляемой блоками управления и индикации питания – БУИП-1.

Система смешивания и газонапуска БРАГ-302388 является двухканальной (рис. 2.7.). Она состоит из последовательно соединенных электропневмоклапанов и регуляторов расхода газа (РРГ-10). Эта система обеспечивает как отдельный газонапуск, так и напуск предварительно смешанных в различных соотношениях газов. В нашем случае использовались аргон (Ar), кислород (O₂) и смесь (Ar+O₂) в любых соотношениях.

Регуляторы расхода газа (РРГ) осуществляют автоматическое регулирование расхода газа в системах технологического газоснабжения и конструктивно выполнены единым компактным агрегатом, объединяющим электронную и газовую части. Агрегат РРГ- 10 состоит из: корпуса; сетчатого рассекателя потока, обеспечивающего деление и ламинарный поток газа; исполнительного механизма, регулирующего величину газового потока; платы управления.

Принцип регулирования – усиленный электрический сигнал от преобразователя давления сравнивается с заданным значением расхода; разность этих значений подается в устройство, управляющее клапаном, который плавно меняет сечение газового канала таким образом, чтобы на выходе регуля-

тора устанавливалось заданное значение потока газа. Линейность функции преобразования по расходу блока РРГ-10 при этом составляет $\pm 0,5\%$, быстроедействие 2 с.

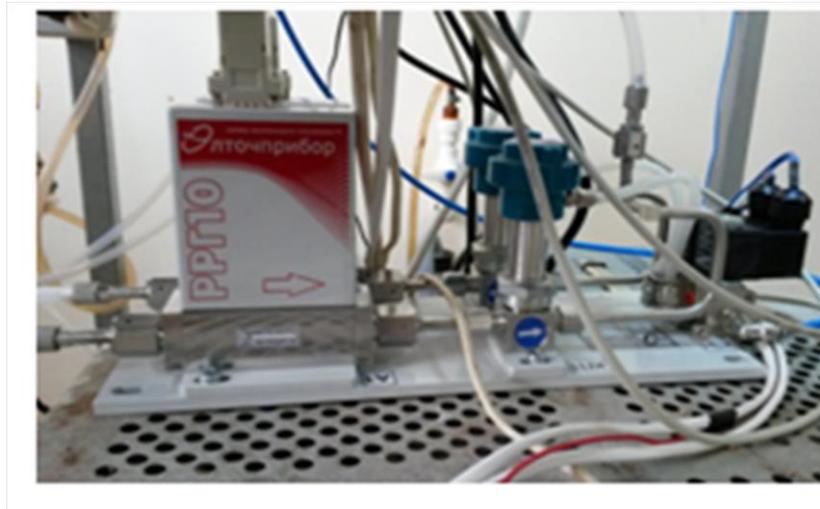


Рис. 2.7. Системы смешивания и газонапуска БРАГ-302388



Рис.2.8. Блоки управления, индикации и питания (БУИП-1)

Управление системой газонапуска производится двумя блоками: индикации и питания (БУИП-1) (рис.2.8), которые предназначены для обеспечения надежной и стабильной работы регуляторов расхода газа, для управления работой и отображения их состояния.

В таблице 2.1. приведены типичные условия для осаждения пленки YBCO в использованной магнетронной системе распыления.

Вариация указанных в таблице параметров (смесь газов в соотношениях от Ar/65%O₂ до Ar/50%O₂) позволяла получать сверхпроводящие пленки с различной скоростью роста, проводимостью и морфологией.

Таблица 2.1.

1. Остаточное давление газов в системе, Pa	$>3 \cdot 10^{-3}$
2. Рабочий газ	Ar, O ₂ , Ar/O ₂ ,
3. Давление рабочего газа, Pa	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, K	923 -1043
8. Скорость осаждения, μ/h	0,2 -4,5

2.2.3. Методика измерения толщины полученных пленок и зависимость скорости роста пленок от тока разряда

Толщина полученных пленок нами определялась по SEM изображениям скола подложка-пленка, а так же экспресс - методом измерения толщины пленки с помощью профилометра модели 130 (г. Зеленоград), предназначенного для измерений параметров профиля и шероховатости изделий по системе средней линии (ГОСТ 25142-82). Действие профилометра основано на принципе ощупывания неровностей исследуемой поверхности щупом индуктивного датчика, снабженного алмазной иглой. В процессе сканирования перемещение щупа преобразуется в аналоговый сигнал с дальнейшей цифровой обработкой.

Схема конструкции профилометра модели 130 показана на рисунке 2.9. Датчик 14 закрепляется своим хвостовиком в гнезде движущегося при транс-

сировании штока привода 12 и фиксируется винтом 13. Задний конец датчика не должен высываться из гнезда. Привод 7, предназначенный для осуществления трассирования, либо устанавливается ножками 6 непосредственно на измеряемую деталь, либо крепится на каретке 10 стойки винтом крепления привода 5. Каретка сзади имеет стопорный винт, при ослаблении которого каретка может свободно перемещаться по колонне 11 стойки вверх-вниз с поворотом вокруг оси колонны. При этом для страховки от удара датчика о деталь, при перемещении каретки вниз используется стопорное кольцо 4. После грубой настройки и фиксации каретки на какой-то ориентировочной высоте, она может плавно перемещаться (настроить) в вертикальном направлении по стойке с помощью рукояток 8 с обеих сторон каретки.

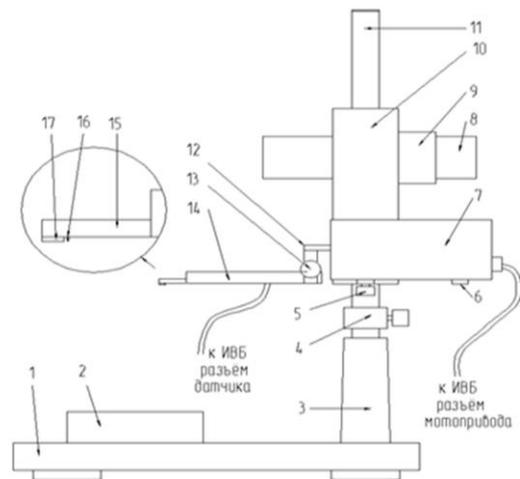
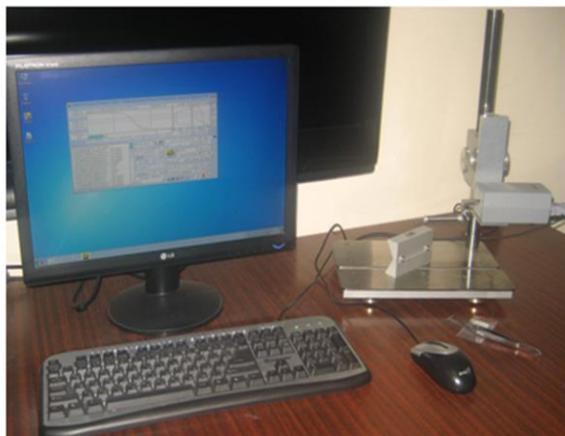


Рис. 2.9. Общий вид и схема конструкции профилметра модели 130

После тонкой настройки положение датчика задается фиксатором 9, который наряду с усилителем 3 колонны стойки служит для уменьшения вибраций датчика относительно исследуемой детали в процессе трассирования.

В случае установки на стойку мотопривода, исследуемая деталь может устанавливаться на плиту 1 стойки или, если это необходимо, на призму 2, которую можно двигать по плите вдоль направления трассирования, а также класть на бок для укладки плоских деталей. Из передней части корпуса 14 датчика (выноска на рис. 2.9.) выступает носик датчика 15, на конце которого

снизу укреплена твердосплавная опора 17, а за ней на расстоянии около 1 mm выступает алмазная игла датчика 16. Погрешность измерения толщины на профилометре составляет ± 12 nm.

На рисунках 2.10. – 2.12. приведены результаты предварительных исследований скорости роста тонких пленок, полученных методом магнетронного распыления мишеней из керамики, 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; расположение плоскостей мишени и подложки под углом 40°; температура подложки 973K.

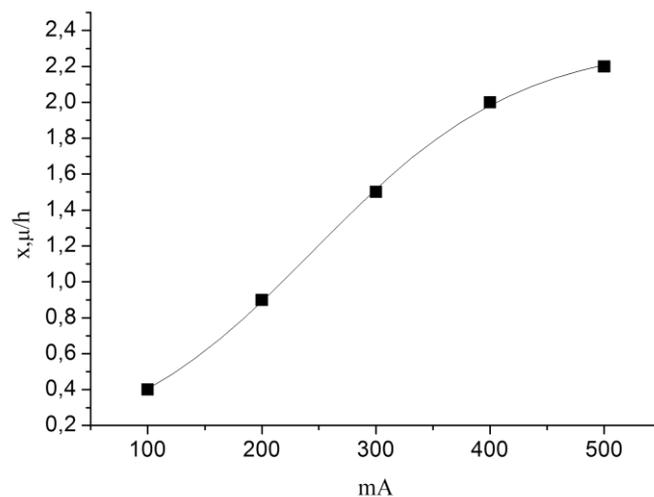


Рис. 2.10. Зависимость скорости роста тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от тока разряда при распылении керамической мишени, изготовленной по обычной керамической технологии.

Выше приведенные технологические параметры, обеспечивали условия получения гладких сверхпроводящих пленок. Напыление пленок на подложку через маску прямоугольной формы, позволяло создавать резкий перепад по высоте, ступеньку с пленки на подложку. В этом случае при определении абсолютного значения толщины пленки не было необходимости сканировать

ее полностью. Достаточно было просканировать переход с пленки на подложку или, наоборот, с подложки на пленку. Погрешность измерения толщины на профилометре составляет ± 12 nm. Так, например, погрешность измерения толщины пленок со значениями от $0,4 \mu\text{m}$ до $4 \mu\text{m}$ составляет от 3% до 0,3% соответственно.

При распылении керамической мишени, изготовленной по обычной керамической технологии (как видно из рисунка 2.10), зависимость скорости роста от тока разряда возрастает с тенденцией насыщения при токах выше 300 mA.

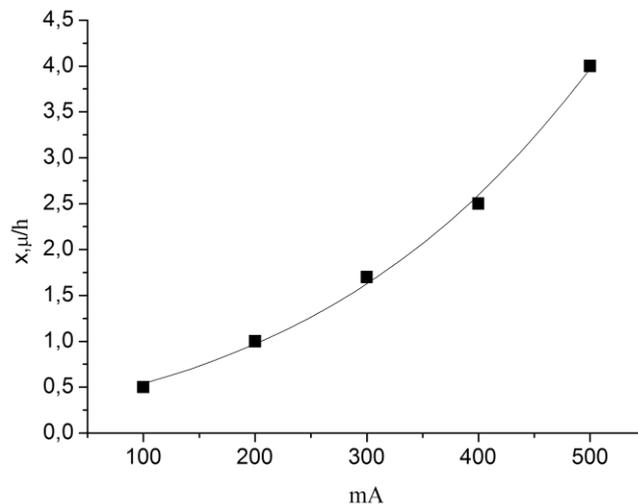


Рис. 2.11. Зависимость скорости роста тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ от тока разряда при распылении мишени из керамики, изготовленной по обычной технологии с добавкой 20% нанопорошка.

Скорости роста имеют довольно высокие значения от $\sim 0,4 \mu\text{m/h}$ до $\sim 2,2 \mu\text{m/h}$ (микрон в час). В то же время, у пленок, осажденных с использованием мишеней, изготовленных по обычной керамической технологии с добавлением 20% нанопорошка, зависимость скорости роста (рис. 2.11.) от тока разряда – восходящая со значениями скорости от $\sim 0,5 \mu\text{m/h}$ /час до $\sim 4,5 \mu\text{m/h}$.

При распылении плотной наноструктурированной мишени (см. рис. 2.12), скорость роста пленки достигает $\sim 15 \mu\text{m/h}$ при токах разряда 500 mA. Однако для этой мишени при таких значениях тока, в отличие от двух

предыдущих мишеней, разряд оказывается неустойчивым, наблюдается чередование дугового и тлеющего разрядов. Шероховатость образца при этом в разы превосходит шероховатость образцов, полученных до токов разряда ниже 500 мА. Проводимость этой пленки снижется на порядки. Скорость роста пленок при токах до 400 мА (см. вставку на рис. 2.12.) значительно (в 5 раз) ниже, но по качеству они не уступают пленкам, получаемым при использовании двух предыдущих мишеней.

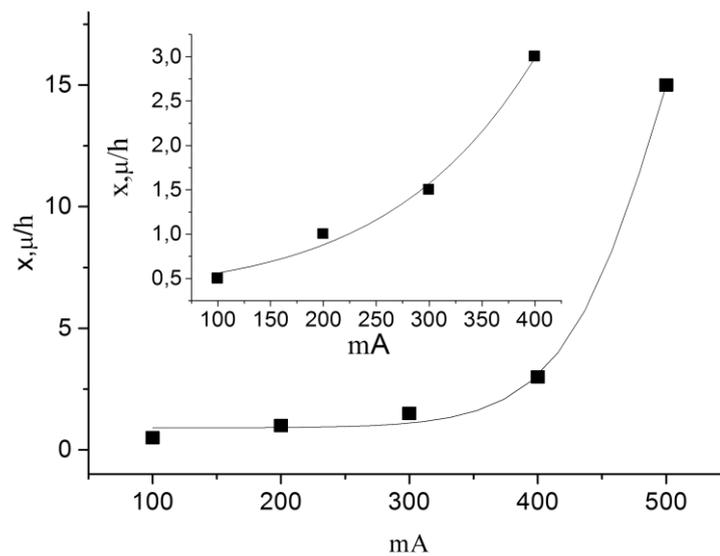


Рис. 2.12. Зависимость скорости роста тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от тока разряда при распылении мишени, изготовленной из плотной наноструктурированной керамики.

Переход тлеющего разряда в искровой или дуговой режим и, обратно, сопровождался сравнительно высокой скоростью распыления мишени в области выпуклости тороида плазмы тлеющего разряда. Для других мишеней такое состояние возникало при 600 мА и выше. Низкие значения тока разряда для этой мишени, видимо, связаны с ее низкой механической прочностью.

Выводы к главе 2.

Магнетронные распылительные системы широко используются для реализации технологий нанесения тонкопленочных покрытий. Конструкции и способы реализации этого метода разнообразны. Каждая конструкция имеет

свои геометрические размеры рабочих камер, магнетронов, держателей подложки, нагревателей и др. Разнообразны способы нагревания и измерения температуры подложки, обеспечения контакта мишени с магнетроном, расстояния между мишенью и подложкой, конфигурации расположения мишени и подложки и многое другое. Все это приводит к необходимости выбора оптимальных основных технологических параметров: давление рабочего газа и соотношение смеси газов, тока разряда, температуры подложки для каждой магнетронной распылительной системы.

Разработанная и сконструированная установка для получения пленок YBCO методом магнетронного распыления позволяет реализовать следующие условия их осаждения: остаточное давление газов в камере до $1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa, давление рабочего газа 1 – 20 Pa, расстояние мишень - подложка 15-45 mm, угол наклона держателя подложки к поверхности мишени 0 – 90°, ток разряда 60-600 mA, рабочий газ Ar, O₂ и смесь Ar/O₂ в различных соотношениях, напряжение, подаваемое на MPC до 150 V, температура нагревания подложки до 1073K.

Оценки скорости роста пленок при всех токах разряда показали, что с горячих мишеней из керамики: полученной по обычной технологии, с добавкой 20% нанопорошка и плотной наноструктурированной керамики, можно получать сверхпроводящие пленки со сравнительно высокими скоростями.

3. Методы получения, состав, структура и свойства мишеней

3.1. Методы получения наноструктурированных керамических мишеней

В результате апробации различных способов, в рамках НОЦ «Нанотехнологии» Дагестанского госуниверситета, были изготовлены нанопорошки и наноструктурированные керамики на основе сложного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Наибольший эффект при получении нанопорошков был достигнут путем реализации методов, приведенных в работах [77-79]. Суть разработанных методов заключается в сжигании нитрат - органических прекурсоров, когда в качестве топлива используется глицин или глицерин, которые легко и полностью сгорают и не вносят загрязнений в получаемый материал. В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов и разрыхление исходных компонентов. Соответствующая термообработка получаемых порошков обеспечивает необходимые размеры нано - и микрочастиц соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Сущность предлагаемого способа получения наноструктурированной керамики [77], в том, что материалы на основе соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ изготавливаются методом компактирования порошков различной дисперсности (от 20 nm до 10 μ), полученных методом сочетания химической технологии осаждения из растворов нитратов с использованием глицина и термической обработки (от 773К до 1173К) синтезированных нанопорошков.

В процессе сжигания образуются нанопорошки, состоящие из агломератов в виде трубок и фигур, близких к сферам и эллипсоидам с ячеистой структурой из наночастиц размерами 20÷50 nm такой же формы. Фрактальность наблюдается в пределах каждого агломерата. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, наночастицы по мере нагревания рекристаллизуются с образованием фазы со стехиометрией $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Нанопорошки плохо прессуются вследствие их высокой сыпучести, что затрудняет возможность их прессования.

С целью получения плотных материалов порошки подвергаются термической обработке в заданном интервале температур $1046\text{K} \div 1173\text{K}$, в результате чего они рекристаллизуются до необходимых размеров. Порошки различных размеров (от 20 nm до 10 μ), смешиваются в соотношениях, обеспечивающих минимальную насыпную плотность. Для исключения расслоения и последовательного заполнения пор между частицами, порошок насыпается в пресс-форму, в которой получают сырец для спекания, в порядке снижения размеров частиц. При прессовании порошков различной дисперсности текучесть обеспечивается жидкостью, испаряющейся без остатка при сушке и спекании, например, спиртом. Такой способ получения материалов позволяет:

- 1) получать плотные сырцы керамики за счет увеличения насыпной плотности;
- 2) снизить эффект неоднородной деформации образца при спекании за счет однородного распределения материала по составу и дисперсности;
- 3) обеспечить высокую адсорбционную способность нанопорошка и оптимальное содержание кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, наделяющее его сверхпроводящими свойствами.

Сущность метода, описанного в [78] заключается в следующем. Нитраты иттрия, бария и меди смешиваются и растворяются в воде в соотношении материал – вода, равном 0,03:1; добавляется концентрированная азотная кислота, до полного растворения солей, и глицерин в количестве 0,5-1,5% от общего количества водного раствора нитратов. Полученный раствор выпаривается, при непрерывном помешивании, до состояния густой жидкости и ее вспыхивания с образованием прекурсора. Он, в свою очередь, нагревается до температуры из интервала $632\text{K} - 1188\text{K}$ с выдержкой при этой температуре в течение 1-20 часов для удаления недогоревшей органики и формирования соответствующего распределения размеров частиц, далее прессуется при 50 – 200 МПа и спекается при 1193K в течение 0,5 - 5 часов.

При спекании керамических изделий, развитая поверхность исходных наноструктурированных порошков и естественное распределение в них частиц различных размеров, возникающее при различных температурах вспыхивания и соответствующей прокалке, способствуют формированию решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с оптимальным содержанием кислорода и с прогнозируемой плотностью. Величиной температуры вспыхивания густой жидкости, образующейся при выпаривании водного раствора нитратов, можно управлять путем добавления в исходный раствор различного количества глицерина. Прокалка (при различных температурах) образовавшегося после вспыхивания прекурсора приводит к увеличению размера частиц, обеспечивающему получение керамики различной плотности. При этом сохраняется установленное после вспыхивания соотношение размеров частиц, способствующее формированию решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с оптимальным содержанием кислорода.

Принимался во внимание тот факт, что при спекании нанокерамик неизбежны рекристаллизационные, релаксационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, а так же явления распада, фазовых переходов, заплывания нанопор, аморфизация или кристаллизация [80]. При компактировании нанопорошков возникает проблема комкования (слипания наночастиц) в агломераты, что осложняет получение материалов с заданной структурой. Спекание при высоких температурах приводит, с одной стороны, к уменьшению пористости, но с другой – ведет к росту размера зерна [81-83].

Для снижения эффекта рекристаллизации в процессе получения нанокерамик, мы снизили время выдержки при оптимальных температурах до одного часа, а скорость выхода на режим – увеличили. В качестве пластификатора при формовке использовался бутиловый спирт.

Хотя коэффициенты распыления для разных элементов различны, через некоторое время после предварительного распыления - *тренировки* мишени, поток распыляемого с мишени материала становится стехиометрическим по ме-

таллическим компонентам [8], для получения пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ нами использовались мишени стехиометрического состава.

Нами были изготовлены шесть мишеней – по две для каждого из трех типов: керамики, полученной по обычной технологии, керамики, полученной по обычной технологии с добавкой 20% нанопорошка и плотной наноструктурированной керамики по хорошо отработанной технологии.

В первом случае из оксидов иттрия, бария и меди микронных размеров предварительно синтезировалось соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, путем их перемешивания, прессования и термообработки при 1203К в течение двадцати четырех часов. После синтеза, для обеспечения высокой фазовой однородности и насыщения этой фазы кислородом, процедура перемалывания, прессования и спекания повторялась три раза при температурах: 1211К, 1213К и 1216К. Плотность керамики при этом получалась не выше $\sim 4,5 \text{ g/cm}^3$.

Во втором случае предварительно синтезировалось соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ из оксидов иттрия, бария и меди микронных размеров путем их перемешивания, прессования и термообработки при 1183К в течение двадцати четырех часов. Затем к перемолотому порошку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ добавлялось 20% нанопорошка того же состава, полученного методом [77]. Разнодисперсные порошки перемешивались, после чего смесь прессовалась и спекалась при 1211К в течение двадцати четырех часов. Плотность керамики в этом случае составляла $\sim 5,6 \text{ g/cm}^3$. Заметим, что для керамики с добавкой 20% нанопорошка, можно ограничиться одним этапом спекания.

В третьем случае нанопорошок и наноструктурированная керамика изготавливались методами, описанными в [78]. Исходный порошок подвергался термообработке при температуре 1183К в течение 20 часов, затем он прессовался (100 МПа) и спекался при 1193К в течение 1 часа. Эффективная плотность наноструктурированной керамики, полученной по этой технологии, достигала $\sim 6,0 \text{ g/cm}^3$ за один этап спекания.

Оптимальные температуры спекания нами предварительно были определены путем многократных спеканий при различных температурных и вре-

менных режимах. Оптимальные температурные и временные режимы устанавливались по результату приобретения образцом наивысшей плотности без образования жидкой фазы. При температурах выше оптимальных, образцы деформировались в результате локального образования жидкой фазы. Все образцы мишеней в процессе охлаждения насыщались кислородом при 723К в течение 5 часов. Размеры изготавливаемых мишеней составляли: толщина от 2 до 6 mm, диаметр 30 – 40 mm. Мишени меньшей толщины приходилось часто менять, а у мишеней большой толщины снижалась мощность разряда плазмы.

Истинная плотность всех образцов, изготовленных по оптимальной технологии, составляла $\sim 6,13 \text{ g/cm}^3$. Измерения кажущейся и истинной плотности образцов проводились методом гидростатического взвешивания (точность $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$) в бутиловом спирте. Они предварительно насыщались спиртом при давлениях ниже атмосферного. Погрешность измерения плотности в результате многократных измерений не превышала 0,2%. Основная доля погрешности приходилась на определение веса насыщенного спиртом образца, что обусловлено разбросом значений из-за испарения спирта.

3.2. Фазовый состав, структура, и морфология мишеней

Фазовый состав и структура полученных мишеней определялись на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2. Морфология исследовалась на сканирующих электронных микроскопах LEO-1450 (с EDX-анализатором INCA Energy) и ASPEX EXpress (с анализатором ASPEX SDD EDS).

На рисунках 3.1 - 3.4 приведены результаты исследования фазового анализа, структуры, морфологии и температурных зависимостей электросопротивлений керамических мишеней, изготовленных по обычной технологии, с добавлением 20% нанопорошка и плотной наноструктурированной керамики, после процедуры насыщения кислородом.

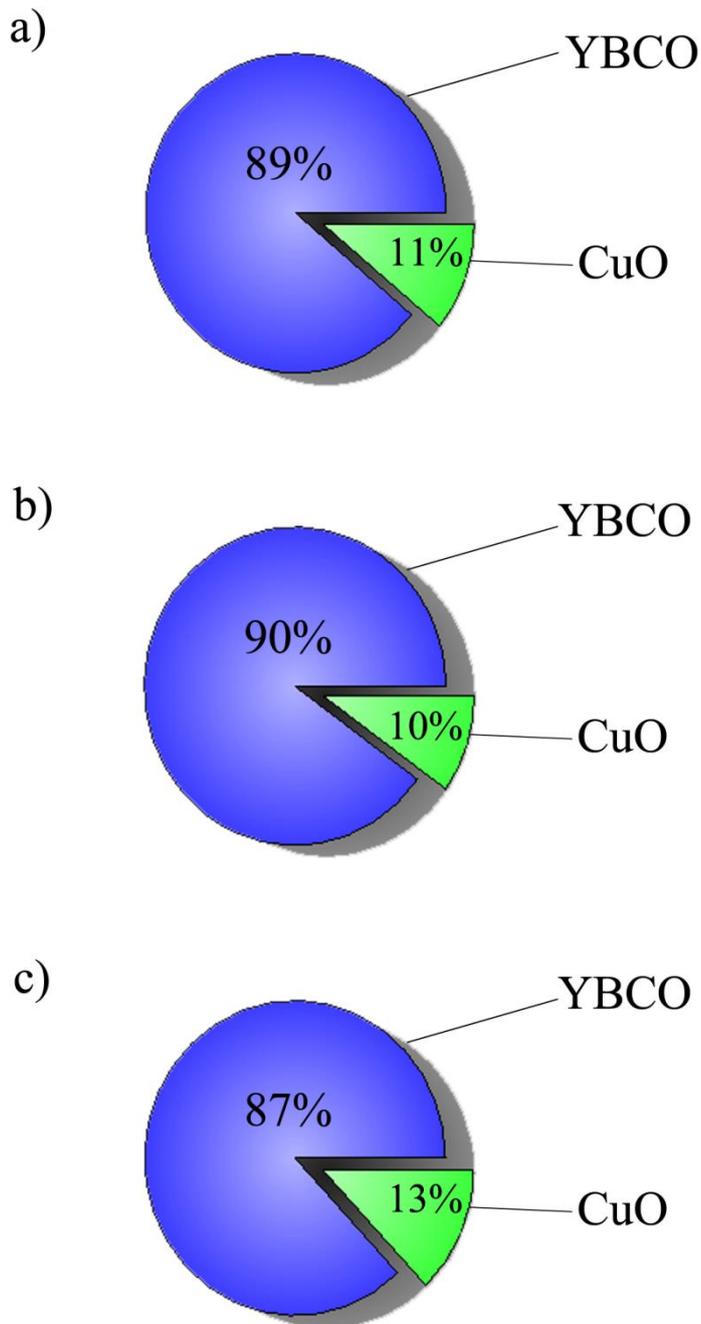


Рис. 3.1. Фазовый состав керамик, полученной по обычной технологии- а), керамики, полученной по обычной технологии с добавкой 20% нанопорошка - б) и плотной наноструктурированной керамики – с)

Керамический материал мишени, изготовленный по обычной технологии при температуре спекания 1216К (рис. 3.1 а)), содержит в основном ~ 89% сверхпроводящей фазы с индексом кислородной стехиометрии - 6,93. Керамика мишени с 20% добавкой нанопорошка, полученная при температуре спекания 1211К (см. рис. 3.1 б)), содержит ~ 90% сверхпроводящей фазы

с индексом кислородной стехиометрии - 6,90. Наноструктурированная керамическая мишень, спеченная при 1193К из нанопорошка (см. рис. 3.1 с)), содержит, в основном, ~ 87% сверхпроводящей фазы с индексом по кислороду - 6,90. Как видно, фазовый состав и индекс кислородной стехиометрии примерно одинаковы для всех полученных мишеней. Расхождения лежат в пределах погрешности определения этих параметров.

В материалах мишеней всех партий, в пределах уровня погрешности оценки фазового состава ~ 10%, наблюдается фаза CuO (см., например, рис.3.1a), b) и с)).

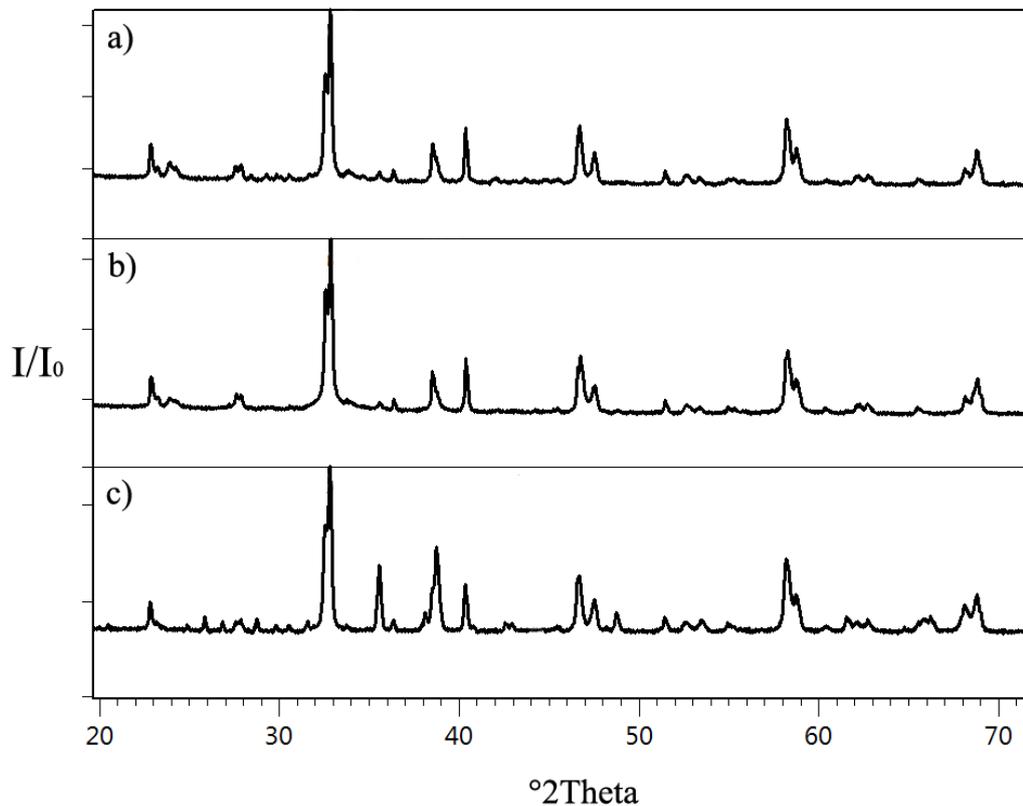


Рис. 3.2. Дифрактограммы керамик, полученной по обычной технологии- а), керамики, полученной по обычной технологии с добавкой 20% нанопорошка - б) и плотной наноструктурированной керамики – с)

В работе [27] было показано, что для керамики с 20% добавкой нанопорошка, полученной при той же температуре спекания 1183К, содержание сверхпроводящей фазы ~100% с индексом по кислородной стехиометрии -

6,82 еще до насыщения кислородом. Дополнительное насыщение этого образца (после перемалывания) повышает индекс при кислороде до 6,96. Это можно связать как с адсорбцией кислорода сохранившейся в образце частью нанопорошка после его спекания, так и с тем, что образец добрал кислород уже в размолотом виде.

Отсутствие фаз оксида меди в указанном образце, видимо объясняется тем, его объем на порядок был меньше объема образцов наших мишеней. Тем не менее, можно считать, что 20% добавка, в предварительно синтезированный порошок $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, который мы называем в настоящей работе «исходный», достаточна для получения плотного и оптимально насыщенного кислородом материала с ВТСП свойствами. Добавление двадцати процентов нанопорошка в «исходный» порошок привело не только к увеличению плотности и содержания кислорода в керамике, но и к повышению однородности образца.

На рисунке 3.2. а), b) и с) приведены результаты дифракционных исследований структуры, мишеней, которым проводился фазовый анализ. Пики на дифрактограммах хорошо совпадают со значениями пиков для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ из стандартной базы данных PAN-ICSD PANalytical.

На рисунке 3.3 а), b) и с) приведена морфология керамических мишеней. Представленные морфологии подтверждают результаты исследований плотности. Как видно (см. рис. 3.3 а), b) и с)) пористость керамики с добавлением 20% нанопорошка (плотность $5,6 \text{ g/cm}^3$) и у наноструктурированной керамики (плотность 6 g/cm^3) оказываются существенно ниже, чем для керамики, полученной по обычной керамической технологии (плотность $4,5 \text{ g/cm}^3$). По результатам исследований, проведенных на ПЭМ и после анализа дифрактограммы (см. рис. 3.3 а), b) и с)) установлено, что зерна микронных размеров у наноструктурированной керамики состоят из наноразмерных кристаллитов со средним размером 50 nm.

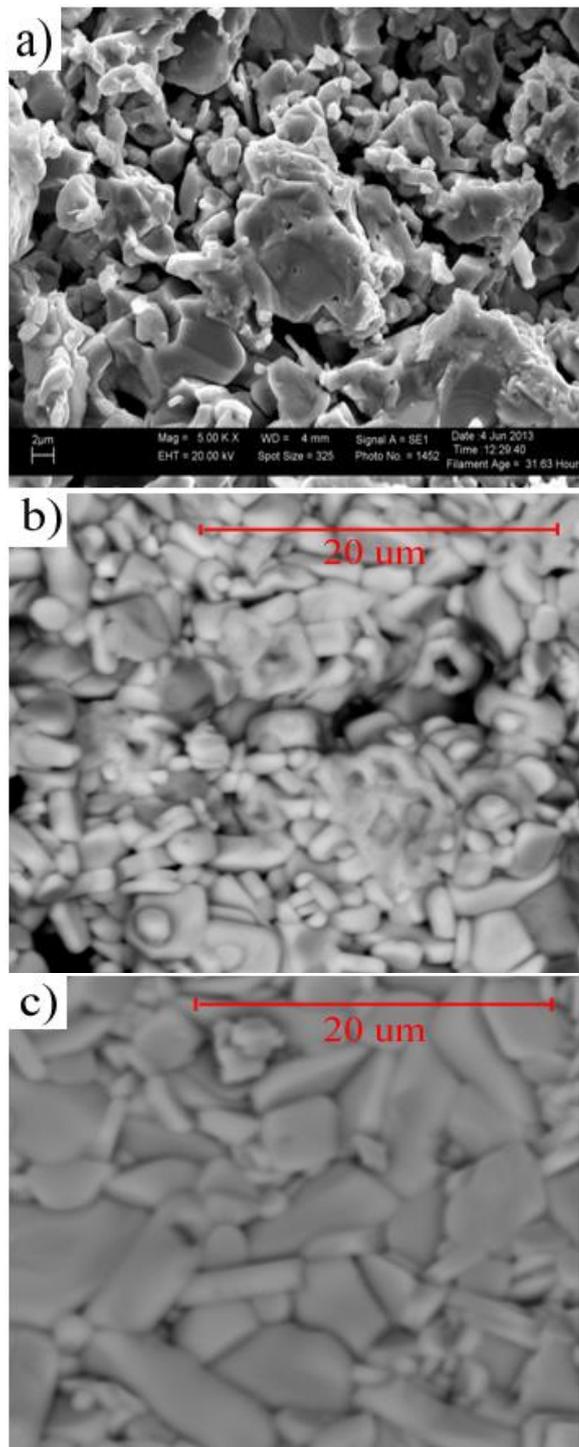


Рис.3.3. Морфология керамик, полученной по обычной технологии- а), керамики, полученной по обычной технологии с добавкой 20% нанопорошка - b) и плотной наноструктурированной керамики–с).

Такая структура, возможно, возникла в результате уплотнения агломерированного нанопорошка при прессовании и последующем его спекании. Эта керамика отличается от двух предыдущих образцов тем, что ей харак-

терна развитая межзеренная поверхность. Причем прочность этой керамики по сравнению с крупнозернистой керамикой, полученной по обычной технологии, существенно ниже. Это указывает на то, что силы связи атомов на границе наноструктурированных зерен, а может быть и между кристаллитами в самом зерне, значительно ниже сил межатомного взаимодействия, свойственных соединению $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Прочность керамики, содержащей 20% нанопорошка ближе к керамике, полученной по обычной технологии, чем к наноструктурированной. Наблюдаемые значения прочности определяется температурами и временами спекания.

Различная механическая прочность изготовленных керамических мишеней предполагает у них неодинаковую способность к распылению, что, несомненно, имеет значение при разработке технологии получения тонких пленок методом магнетронного распыления. Обеспечение (путем оптимизации температуры и времени спекания) высоких значений сил межатомного взаимодействия на границе зерен, особенно для мишеней из наноструктурированной керамики, будет представлять отдельный интерес. Однако это выходит за пределы решаемой нами задачи.

Замеры зоны эрозии мишеней показали, что для мишеней из разных керамик площадь этой зоны была одинаковой при одних и тех же токах разряда. Площадь зоны эрозии с увеличением силы тока изменялась от $2,36 \text{ cm}^2$ (внутренний диаметр $\sim 10 \text{ mm}$, внешний $\sim 20 \text{ mm}$) до $4,90 \text{ cm}^2$. Возрастание тока до 500 mA сопровождалось возрастанием только внешнего диаметра области эрозии до $\sim 25 \text{ mm}$. В мишени из наноструктурированной керамики при токах разряда 500 mA за 20 минут образовывался кольцевой кратер (проекция тороида плазмы) глубиной 1 mm в средней части области, где обычно наблюдается эрозия при низких значениях тока разряда, но с меньшей площадью.

Зависимость плотности тока (J) от устанавливаемых токов разряда (I) при распылении мишеней описывалась линейным выражением:

$$J = 11,7 + 0,18 \cdot I \quad (3.1)$$

Принимая во внимание погрешность (0,05 mm) определения диаметра зоны эрозии, рассчитанная погрешность определения плотности тока не превышает 2%.

Оценка площади эрозии мишени позволила нам рассчитать плотности токов разрядов (J) 29.76; 48.0; 65.0; 83.0; 102.04 mA/cm² для токах разрядов (I) 100, 200, 300, 400, 500 mA соответственно. Зависимость J от I описывается линейным уравнением (3.1), поэтому при представлении данных о структуре и свойствам полученных пленок, а так же о спектрах излучения плазмы в п.4.4 на соответствующих зависимостях в качестве переменных мы указываем токи разрядов, как и во второй главе.

3.3. Температурные зависимости электросопротивления мишеней

Измерения электросопротивления образцов проводились стандартным 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. Для измерения сопротивления по 4-х проводной системе использовалась соответствующая функция цифрового мультиметра Keithley 2000. Регулирование температуры образца (ячейки) проводилось терморегулятором РТС-10. Температура образца измерялась хромель-константановой термопарой. Предварительно на образцы серебряной пастой наносились полоски с шириной, не превышающей 0.5 mm. Провода для токовых контактов и потенциальных зондов припаивались к этим полоскам серебряной пастой: токовые – к торцам образца, а потенциальные зонды – на заметно большем расстоянии от токовых контактов, превышающем поперечные размеры образца. Измерения электросопротивления проводились на образцах небольших размеров для обеспечения однородности температурного поля в них.

Скорость охлаждения образцов при измерениях составляла 2,5 K/min. Точки снимались автоматически через каждые 4 секунды. Для охлаждения образца ячейка просто погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом. Ячейка

двухкамерная, одна из которых (с образцом) наполнялась гелием, а вторая - наружная вакуумировалась.

Исследование температурных зависимостей электросопротивлений всех образцов проводилось с коммутацией тока. Результаты, полученные в ходе этих исследований, хорошо воспроизводятся. Предельная погрешность измерения удельного электросопротивления в данном методе определяется, в основном, погрешностями при измерении длины рабочего участка и сечения образца и составляет, в среднем, $\sim 5\%$.

Ход температурных зависимостей электросопротивления ВТСП материалов, особенно на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, зависит от содержания кислорода. Характер температурных зависимостей может изменяться от полупроводникового до металлического при изменении индекса при кислороде от 6,6 до 6,7. При индексе выше 6,7, помимо металлического характера проводимости, им свойственен резкий переход в сверхпроводящее состояние. В работах [25, 84] приводится зависимость удельного электросопротивления ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от температуры и содержания кислорода. В области достаточно высоких температур кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обладает металлической проводимостью. При понижении температуры, в зависимости от содержания кислорода, происходит переход или в диэлектрическое, или в сверхпроводящее состояние. Переход в сверхпроводящее состояние наблюдается и при промежуточном-неметаллическом характере проводимости. Температура перехода в сверхпроводящее состояние зависит не только от индекса кислорода, но и от сопротивления при комнатных температурах. В работе [25] приведены сведения о зависимости температуры сверхпроводящего перехода (T_c) от абсолютных значений удельного электросопротивления образцов при комнатных температурах и содержания кислорода. Согласно этим сведениям, высокие значения T_c (90–93 К) свойственны материалам с низкими значениями электросопротивления $\rho \leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и высоким содержанием кислорода. На зависимости $T_c = f(\rho_{\text{ком}})$ резкое снижение T_c (до 60К) происходит при изменении значений сопротивления от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что свидетель-

ствуется о крайней чувствительности ромбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ к начальному беспорядку в кислородной подрешетке. Это показывает, что значение электросопротивления при комнатной температуре может использоваться как показатель наличия упорядочения в расположении атомов кислорода при синтезе, т.е. качества высокотемпературного сверхпроводника. Таким образом, эти факты могут быть критериями для косвенной, качественной оценки содержания кислорода по данным температурной зависимости электросопротивления и ширины интервала температур перехода в сверхпроводящее состояние. Получение сверхпроводящей керамики с воспроизводимой температурной зависимостью возможно при использовании хорошо проработанной керамической технологии. У керамики на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ оптимально насыщенной кислородом, как правило, наблюдается металлический характер проводимости с более или менее резким спадом электросопротивления до нуля при характерном для данного материала значении T_C .

На рисунке 3.4. приведена температурная зависимость электросопротивления керамической мишени $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной путем трехкратного перемалывания и спекания, фазовый состав, структура и морфология которой приведены на рис. 3.1а), 3.2.а) и 3.3.а) соответственно.

Результаты исследования температурной зависимости электросопротивления отвечают приведенному выше критерию высокого содержания кислорода в этом образце. Переход наблюдается при ~ 90 К, а электросопротивление при комнатных температурах, ниже 10^{-3} Ом·см.

Значения электросопротивления этих материалов при добавке нанопорошка, как было указано в [27], могут изменяться как по абсолютным значениям ρ , так и по характеру температурной зависимости (ее ходу), и отличаться от результатов, приведенных на рисунке 3.4.

Температурная зависимость электросопротивления керамической мишени, полученной с 20% добавкой нанопорошка в один этап при температуре спекания 1211К, представлена на рисунке 3.5. Состав, структура и морфоло-

гия этой керамики приведены на рисунках 3.1b), 3.2.b) и 3.3.b) соответственно.

Как видно, образец сверхпроводящей керамической мишени с такой добавкой нанопорошка после первого этапа спекания, оказался достаточно хорошо насыщенным кислородом ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$). Он не отвечает приведенному выше критерию высокого содержания кислорода. Однако, сверхпроводящий переход (см. рис. 3.5) наблюдается при $\sim 92\text{K}$, а электросопротивление при комнатных температурах составляет $\sim 10^{-2}$ Ом·см. Это свидетельствует о неоднозначности указанного критерия.

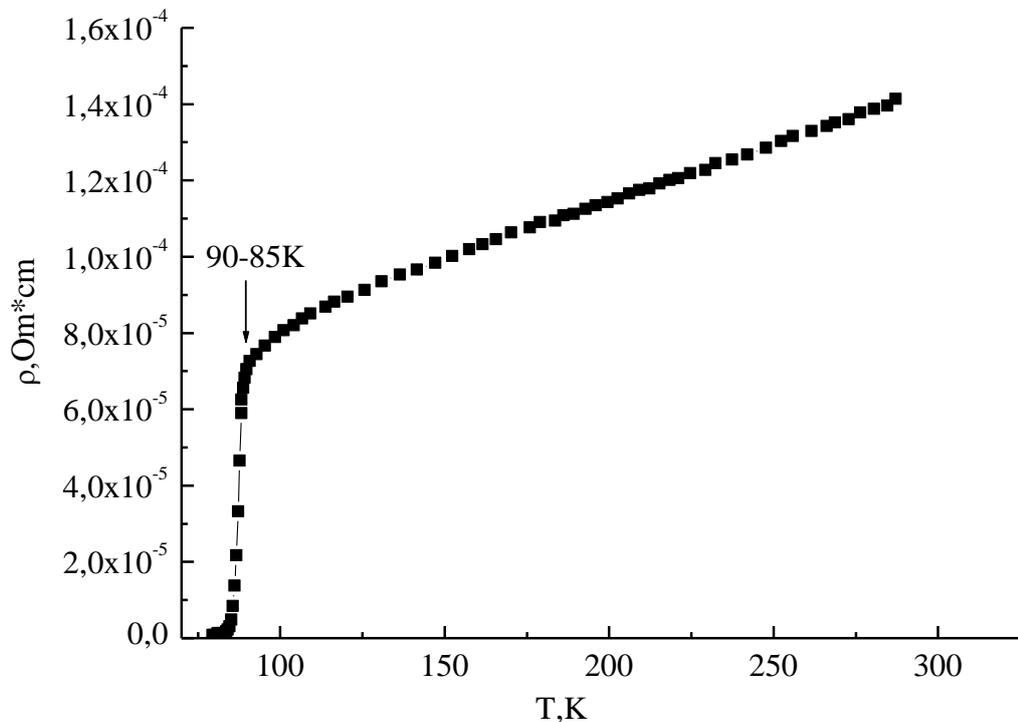


Рис. 3.4. Температурная зависимость электросопротивления мишени $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной по обычной керамической технологии.

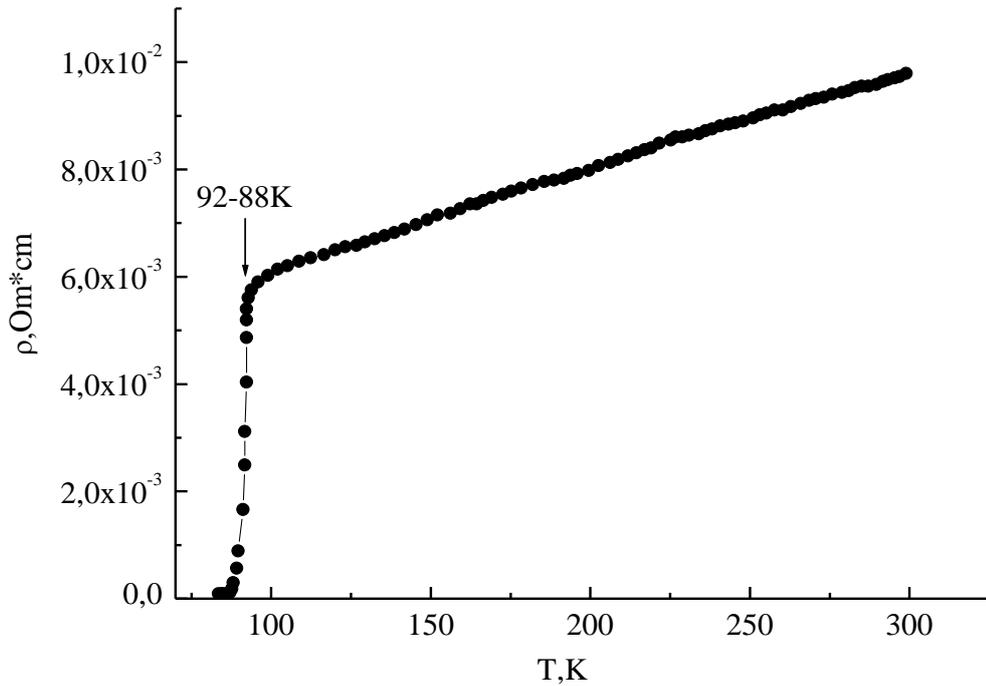


Рис. 3.5. Температурная зависимость электросопротивления керамической мишени, полученной с 20% добавкой нанопорошка.

Температурная зависимость и абсолютные значения электросопротивления для материала этой мишени хорошо согласуются с результатами исследования температурной зависимости и абсолютных значений электросопротивления (см. рис 3.6.) из [27] для керамики, полученной с добавкой 20% по той же технологии. Наши образцы отличались лишь размерами. Это указывает на воспроизводимость разработанной технологии, описанной в [77]. Добавляемый нами нанопорошок, изготовленный методом, описанным в [77], был из той же партии, что и порошок, добавленный в образец при изготовлении керамики, представленной в работе [27].

На рисунке 3.7 приведена температурная зависимость электросопротивления наноструктурированной керамической мишени, полученной из нанопорошка, синтезированного по описанному в [78] методу. Исходный порошок подвергался термообработке при температуре 1183K в течение 20 часов.

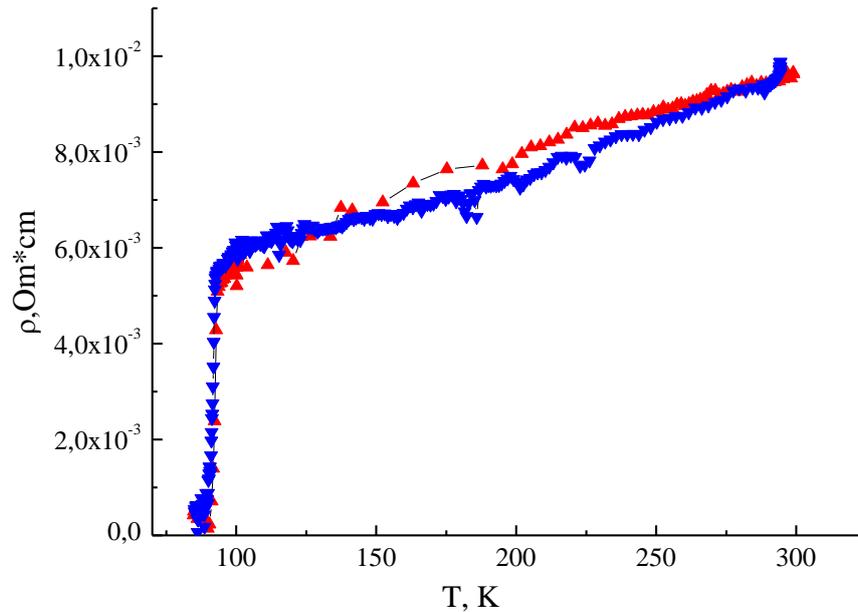


Рис. 3.6. Температурные зависимости электросопротивления для керамики из работы [27] с 20% добавкой нанопорошка (до дополнительного насыщения): ▲ – нагревание, ▼ - охлаждение

Спекание керамики, после соответствующей термообработки порошка, произошло в один этап при 1193К в течение 1 часа. Плотность ($\sim 6,0 \text{ g/cm}^3$) этой мишени выше, чем у предыдущих ($4,5 \text{ g/cm}^3$ и $5,6 \text{ g/cm}^3$) образцов. Состав, структура и морфология этой керамики приведены на рисунках 3.1с), 3.2.с) и 3.3.с) соответственно. Абсолютные значения электросопротивления для мишени из этой керамики ниже, чем у мишени из керамики, полученной с 20% добавкой нанопорошка, что видимо, связано со сравнительно высокой плотностью образца.

Обращает на себя внимание то, что абсолютные значения электросопротивления мишени, изготовленной по обычной керамической технологии более чем на порядок меньше, чем двух других, хотя плотность у нее заметно меньше.

Принимая во внимание, что все мишени насыщены кислородом примерно одинаково, такие высокие значения электросопротивления могут быть связаны с рассеянием носителей заряда на развитой поверхности границ раздела между наночастицами, где силы межатомного взаимодействия намного

ниже, чем в самих частицах, о чем свидетельствует низкая механическая прочность этих мишеней. Низкая механическая прочность связана с низкими значениями температур спекания по сравнению с керамикой, получаемой по керамической технологии.

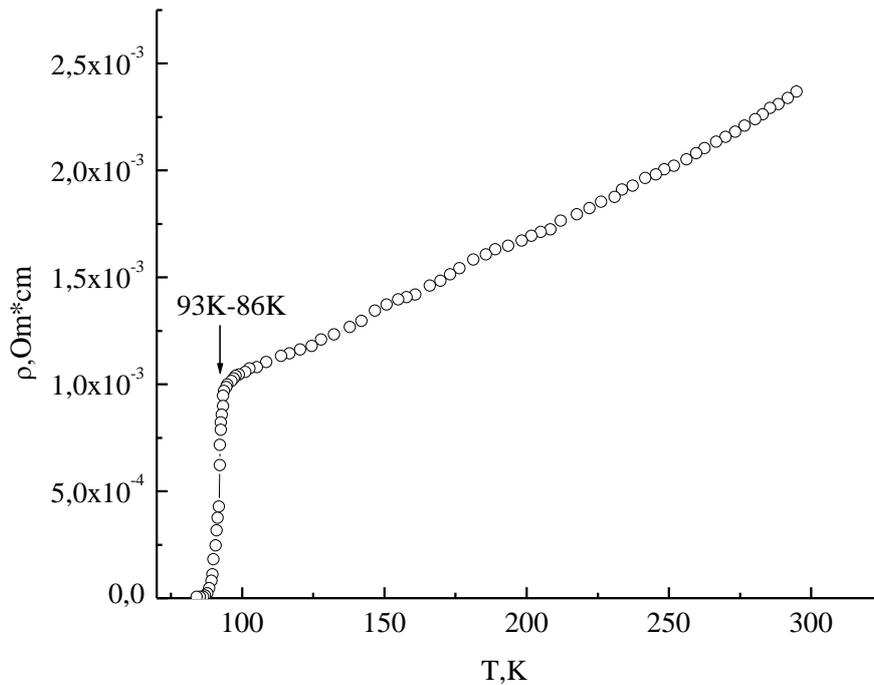


Рис. 3.7. Температурная зависимость электросопротивления наноструктурированной керамической мишени

На рисунке 3.8 приведены температурные зависимости электросопротивления при охлаждении и нагревании образца из керамики, полученной из нанопорошка, изготовленного методом, описанным в [77] в один этап при температуре спекания 1183К. Как отмечено в работе [27] здесь значения электросопротивления от комнатных температур до температуры перехода увеличиваются примерно в два раза, так же как и для керамики, полученной по обычной технологии, но абсолютные значения оказываются больше в сорок раз. Это объясняется тем, что либо температура 1183К, либо двадцать часов спекания сырца из нанопорошка не достаточны для формирования структуры, обеспечивающей низкий статический беспорядок. Эти предположения

подтвердились исследованиями, проведенными в настоящей работе. Спекание нанопорошка нами проводилось при 1193К в течение 1 часа.

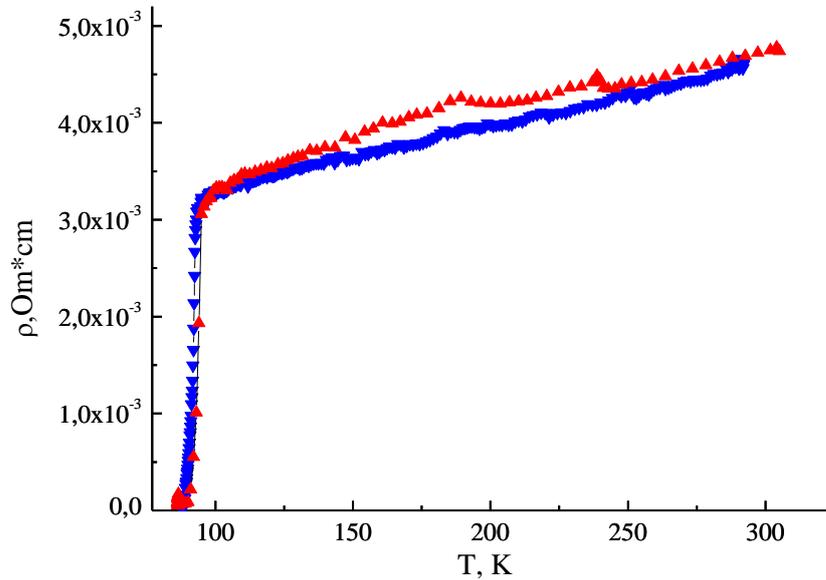


Рис. 3.8. Температурные зависимости электросопротивления образца из керамики, полученной из нанопорошка ▲ - нагревание, ▼ – охлаждение

Сравнение результатов исследования температурных зависимостей электросопротивлений для наноструктурированных керамических материалов на рисунках 3.7. и 3.8 свидетельствуют о том, что температура спекания имеет большее значение по сравнению со временем выдержки при этой температуре. Как видно, при повышении температуры спекания до 1193К и выдержке при этой температуре всего один час, абсолютные значения оказываются в три раза ниже, чем для керамики, спеченной при 1183К в течение двадцати часов. Эти наноструктурированные керамические материалы получены из нанопорошков, изготовленных различными методами, поэтому разница между абсолютными значениями сопротивления может быть связана и с различием дисперсности наночастиц. Тем не менее, порядок их значений один и

тот же при существенном различии времени выдержки при температуре спекания.

Выводы к главе 3

Для получения пленок методом магнетронного распыления были изготовлены шесть мишеней – по две из каждого типа керамики: полученной по обычной технологии; полученной по обычной технологии с добавкой 20% нанопорошка; плотной наноструктурированной керамики по хорошо отработанной технологии. Нанопорошки, использованные для добавки (20%) и изготовления наноструктурированной керамики, были синтезированы хорошо отработанными методами.

Фазовый состав и индекс по кислородной стехиометрии для всех полученных мишеней примерно одинаковый. Расхождения лежат в пределах погрешности определения этих параметров. Керамический материал мишени, изготовленный по обычной технологии при температуре спекания 1216К, содержит в основном ~ 89% сверхпроводящей фазы с индексом по кислородной стехиометрии - 6,93. Керамика мишени с 20% добавкой нанопорошка, полученная при температуре спекания 1211К, содержит ~ 90% сверхпроводящей фазы с индексом по кислородной стехиометрии - 6,90. Наноструктурированная керамика мишени, изготовленной из нанопорошка, содержит в основном ~ 87% сверхпроводящей фазы с индексом по кислородной стехиометрии - 6,90. В материалах всех партий мишеней на пределе уровня погрешности оценки фазового состава ~ 10%, наблюдается фаза CuO.

Результаты исследования плотности ($4,5 \text{ g/cm}^3$, $5,6 \text{ g/cm}^3$ и 6 g/cm^3) методом гиростатического взвешивания и пористости (по результатам исследования морфологии), керамики полученной по обычной технологии, керамики, полученной по обычной технологии с добавкой 20% нанопорошка и плотной наноструктурированной керамики, хорошо согласуются.

По результатам исследований, проведенных на ПЭМ, и путем анализа дифрактограммы установлено, что зерна наноструктурированной керамики

микронных размеров состоят из наноразмерных кристаллитов со средним размером более 50 nm.

У всех полученных керамических мишеней на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, как правило, наблюдаются высокие содержания кислорода и металлический характер проводимости с более, или менее резким спадом до нуля электросопротивления при соответствующих значениях T_c , различающихся между собой не более, чем на 3 градуса. Такая подготовка мишеней позволит уменьшить число неконтролируемых технологических параметров – неодинаковое количество кислорода в распыляемых мишеней.

4. Структура, морфология и свойства тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Оптимизацию технологии получения пленок предваряли работы по установлению положения подложки относительно катода, при котором получались сверхпроводящие пленки. Определялись такие технологические параметры как угол φ (см. рис. 2.5) между плоскостями подложки и мишени, а также расстояние r (см. рис. 2.5) между их центрами. Для исключения из рассмотрения одного из параметров плоскости мишени и подложки устанавливались так, чтобы выполнялось равенство $\alpha = \varphi$. Угол φ изменялся дискретно шагом в 5 градусов от 35° до 45° , расстояние r задавалось шагом 5 mm от 15 mm до 25 mm. Диапазоны изменения значений φ и r были выбраны исходя из того, что качественные ВТСП- пленки росли с горячей мишени при помещении подложки в область плазменного конуса над тороидом магнетронного разряда, т.е. плоскость подложки устанавливалась параллельно образующей конуса. Критерием оптимизации положения подложки относительно катода были низкие значения электросопротивлений выращенных пленок – порядка десятка Ом при механическом контакте зондов с пленкой через индиевую фольгу (при нанесении серебряных контактов электросопротивление пленки снижалось более чем на порядок), гладкая поверхность и одинаковая толщина по всей поверхности пленки.

Оптимизация проводилась при различных давлениях рабочего газа Ar/O_2 (в соотношениях 1:1) от 1 Pa до 11 Pa шагом в 5 Pa и токах разряда: 100 mA, 200 mA, 300 mA, 400 mA, 500 mA. Увеличение давления и тока разряда приводило к увеличению диаметра тороида и уменьшению высоты конуса разряда, поэтому требовалась незначительная корректировка угла α и расстояния r при различных токах разряда. Температура подложки $\sim 973\text{K}$ не изменялась. Контроль над содержанием кислорода в пленках осуществлялся качественным анализом на NtegraSpectra по интенсивности пиков рамановского сдвига при 500 cm^{-1} и 340 cm^{-1} [9]. Эта методика контроля дает возможность установить, является ли пленка сверхпроводящей. Исследования морфоло-

гии, структуры и электросопротивления проводились на лучших из полученных пленок.

4.1. Структура, морфология и свойства тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных распылением мишени, изготовленной по керамической технологии

Предварительно нами были исследованы толщина, морфология и структура пленок, получаемых в среде аргона, кислорода и смеси аргона с кислородом в равных долях.

На рисунке 4.1. приведены изображения пленок, полученных методом магнетронного распыления мишеней на основе оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на кремниевых подложках. Распыление производилось с мишени, изготовленной по обычной керамической технологии (см. п.3.). Угол между плоскостями подложки и мишени составлял 45° , расстояние между центрами подложки мишени - 15 мм, давление ~ 4 Па, ток разряда 100 мА, плотность тока разряда, согласно выражению 3.1. – $49,7 \text{ mA/cm}^2$, продолжительность 30 минут в средах распыления Ar, O_2 и Ar/50% O_2 , температура подложки $\sim 973\text{K}$. После завершения процесса синтеза пленки и выключения блока питания магнетрона напускался кислород, полученный образец насыщался кислородом.

На рисунке 4.2. приведены морфологии интерфейса Si/ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на сколах пленок, приведенных на рисунке 4.1. Толщина пленки, полученной в среде чистого аргона (рис. 4.2.а.) ~ 320 нм, скорость роста пленки $\sim 0,6 \text{ }\mu\text{/h}$. В процессе магнетронного распыления в чистом аргоне происходит диффузионное обеднение по кислороду и изменение стехиометрического состава поверхности мишени, на что обращалось внимание в работе [24]. Эта пленка оказалась высокоомной и несверхпроводящей. Электронограмма на рисунке 4.3.а. свидетельствует о том, что пленка состоит из хаотически ориентированных поликристаллов.

В среде чистого кислорода (см. рис. 4.1.b и 4.2.b), обеспечивающего дополнительное окисление поверхности мишени и растущей пленки, скорость роста пленок низкая – $0,1 \mu/h$ (толщина пленки 55 nm).

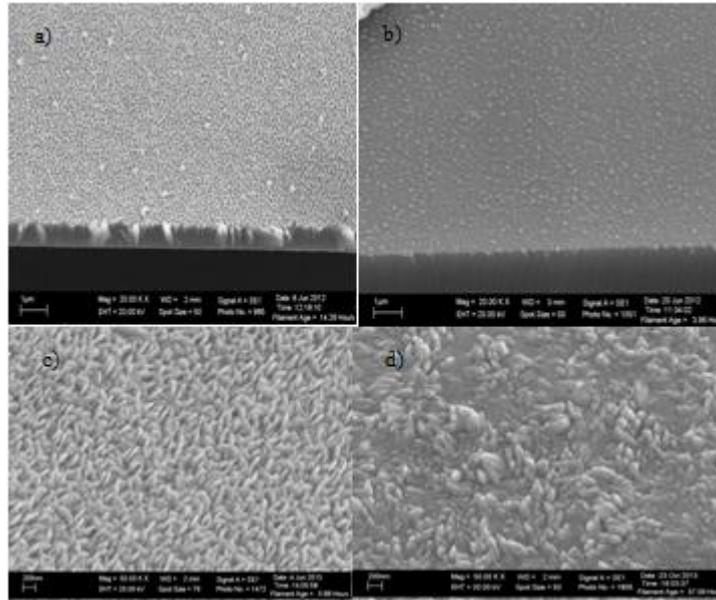


Рис.4.1. Морфология поверхностей пленок, полученных: а) - в среде аргона; б) - в среде кислорода; в) - в смеси аргона с кислородом; д) - пленка в) после термообработки на воздухе.

Малая масса бомбардирующих ионов кислорода существенно снижает коэффициент распыления, особенно для тяжелых элементов, мишени. Вследствие чего, распыление в среде чистого кислорода не позволяет получать материалы необходимого стехиометрического состава.

Использование рабочей смеси $Ar/50\%O_2$ привело к росту пленки (см. рис.4.1 в), 4.2 в) 4.3 б)), толщиной $\sim 600 \text{ nm}$, с блочной структурой из крупных кристаллов, но без явного оформления текстуры (см. рис.4.3 б)), скорость роста $\sim 1,2 \mu/h$. Здесь скорость роста выше значений, приведенных в п.2 для тока разряда $\sim 100 \text{ mA}$ (см. рис.2.10), что, видимо, связано с различием параметров расположения подложки относительно мишени, при прочих равных условиях.

На рисунке 4.4. приведены изображения поверхности пленки, распыленной в смеси Ar/50%O₂, полученные на атомно-силовом микроскопе NtegraSpectra (NT-MDT) в режиме АСМ. Здесь, как и на изображении поверхности, полученном с помощью СЭМ (см. рис 4.1 с)), проявляется зернистая структура пленки. Перепад высот составляет 180 нм, средняя шероховатость порядка 25 нм, размеры зерен изменяются от 60 до 160 нм.

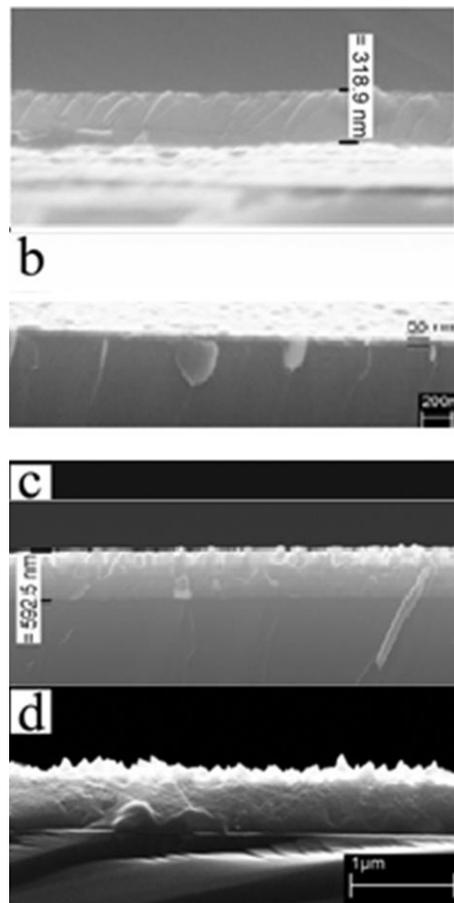


Рис.4.2. Морфология интерфейсов и толщины пленок, полученных: а - в среде аргона; б - в среде кислорода; с - в смеси аргона с кислородом; d - пленка (с) после термообработки на воздухе

После получения пленок в среде аргона, а так же в смеси аргона с кислородом и выключения блока питания магнетрона, в рабочее пространство напускался кислород до достижения атмосферного давления. Образцы в этой

атмосфере выдерживались при той же температуре подложки 973К в течение 30 минут для насыщения их кислородом.

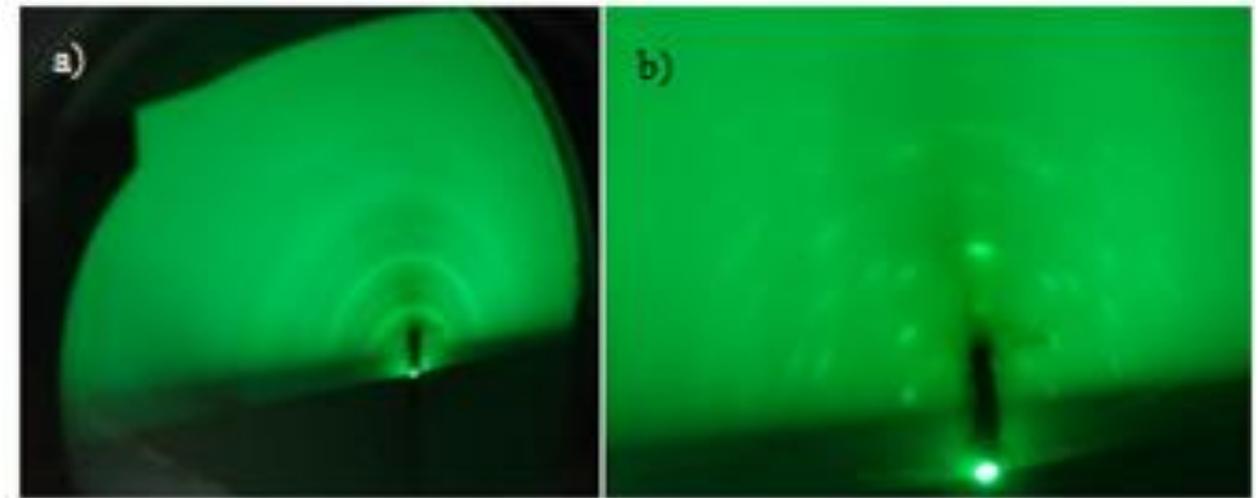


Рис.4.3. Электронограммы пленок $\text{Si}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: а) в Ar; б) Ar/50% O_2

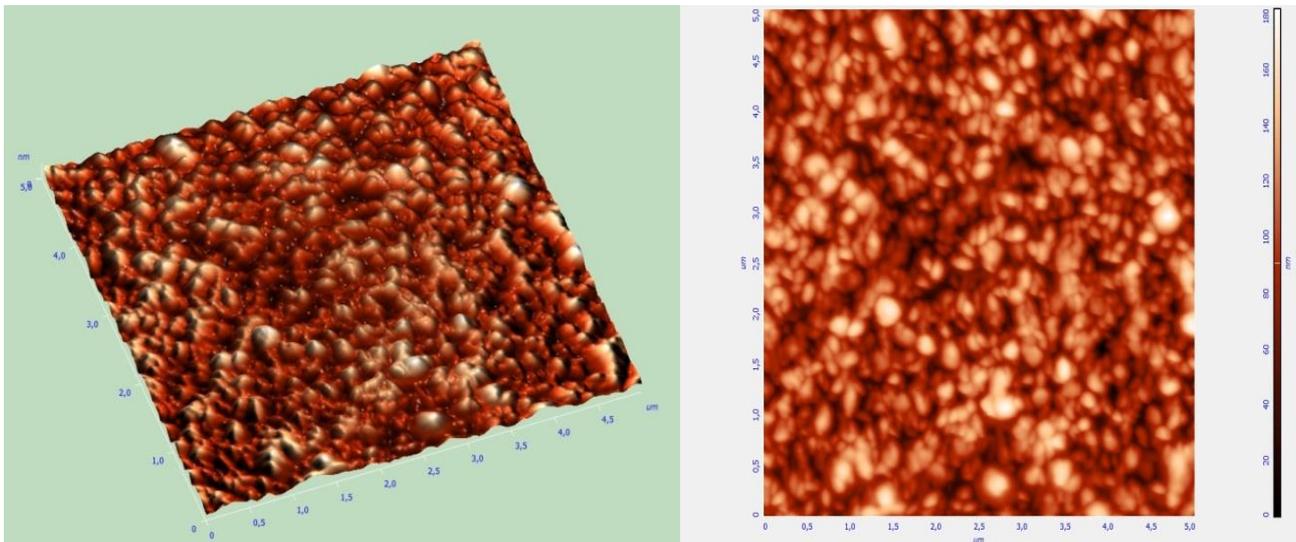


Рис.4.4. АСМ изображения поверхности пленки $\text{Si}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ar/ O_2)

В работе [9] методом спектроскопии комбинационного рассеяния была исследована кислородная насыщенность тонкопленочных структур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложке $\text{SrTiO}_3(001)$, полученных способом MOCVD. Эти исследования основывались на приведенных в [85, 86] рекомендациях оценки

дефицита кислорода по соотношению интенсивностей линий рамановского сдвига на частотах излучения 500 cm^{-1} и 340 cm^{-1} .

Соотношение этих интенсивностей с дефицита кислорода описывается выражением [85]:

$$\delta = 0.017(I_{500}/I_{340})^3 - 0.13(I_{500}/I_{340})^2 + 0.44(I_{500}/I_{340}) - 0.077 \quad (4.1)$$

Причем на частоте излучения 500 cm^{-1} интенсивность (с увеличением содержания кислорода) растет только при отклонении атомов кислорода от идеальных положений, возможных при строгой перпендикулярности оси c сверхпроводника к подложке [85]. Как указано в работе [9], оценка дефицита кислорода из выражения 4.1 может быть только качественной. Поэтому при оценке кислородной насыщенности получаемых нами тонкопленочных структур на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ мы ограничились той же формулой 4.1.

На рисунке 4.5. приведена зависимость интенсивности комбинационного рассеяния от частоты в диапазоне $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ для пленки (см. рис. 4.1 с), 4.2 с) 4.3 б), полученной в рабочей смеси газов $\text{Ar}/50\%\text{O}_2$. Исследования проводились на атомно-силовом микроскопе NtegraSpectra (NT-MDT) в режиме Spectra. Луч зеленого лазера направлялся перпендикулярно поверхности подложки. Как видно из рисунка 4.5, отношение интенсивностей линии рамановского сдвига при 500 cm^{-1} и 340 cm^{-1} такое, которое, согласно [9 и 85] свидетельствует о хорошей кислородной насыщенности и подтверждает, что она является сверхпроводящей.

После выполнения вышеуказанных исследований, эта пленка отдельно была подвергнута дополнительной термообработке на воздухе при 450°C в течение часа в печи - модель 5/14 фирмы @Nabertherm. Такой термообработке подвергались керамические мишени для насыщения их кислородом, в результате которой достигался положительный эффект. В случае отжига пленки эффект оказался отрицательным.

После такой термообработки электросопротивление образца пленки при комнатной температуре повысилось на три порядка. Результаты исследования зависимости интенсивности комбинационного рассеяния от частоты в

диапазоне $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ для пленки после термообработки (см. рис. 4.1 d), 4.2 d) приведены на рисунке 4.6.

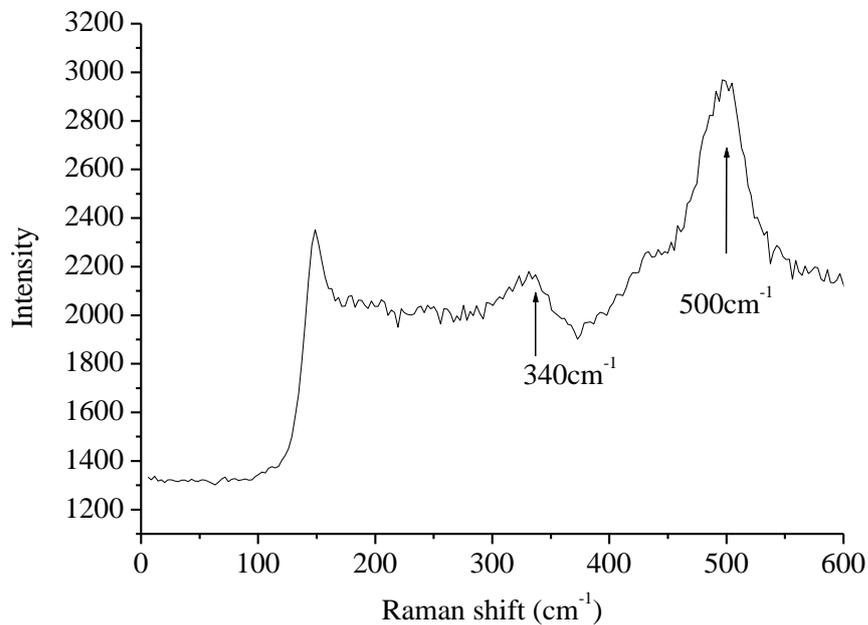


Рис. 4.5. Зависимость интенсивности комбинационного рассеяния от частоты для пленки $\text{Si}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной в атмосфере $\text{Ar}/50\%\text{O}_2$

Отношение интенсивностей линии рамановского сдвига на частотах $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ и 340 cm^{-1} свидетельствует согласно [9 и 85] о плохой кислородной насыщенности. Здесь, так же как и в работе [9], помимо уменьшения отношения интенсивностей линии рамановского сдвига на частотах $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ и 340 cm^{-1} , наблюдается смещение пика в области $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ в сторону меньших значений.

Эти результаты подтверждают возможность оценки кислородной насыщенности тонкопленочных структур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ по отношению интенсивностей линии рамановского сдвига на частотах $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ и 340 cm^{-1} .

В работе [47] установлено, что оптимальный режим термообработки пленок YBCO значительно сильнее влияет на повышение T_c , чем изменение давления O_2 в рабочей смеси. Вывод сделан по результатам исследования сопротивления пленок, полученных: 1) при неизменном давлении включался

коллекторный разряд (100 mA); 2) при повышении давления рабочей смеси до 1000 Па путем напуска кислорода. Показана [47] возможность обратимого переключения сверхпроводящих пленок YBCO (см. п.1.3.1) из одного состояния в другое путем короткого отжига в вакууме или на воздухе.

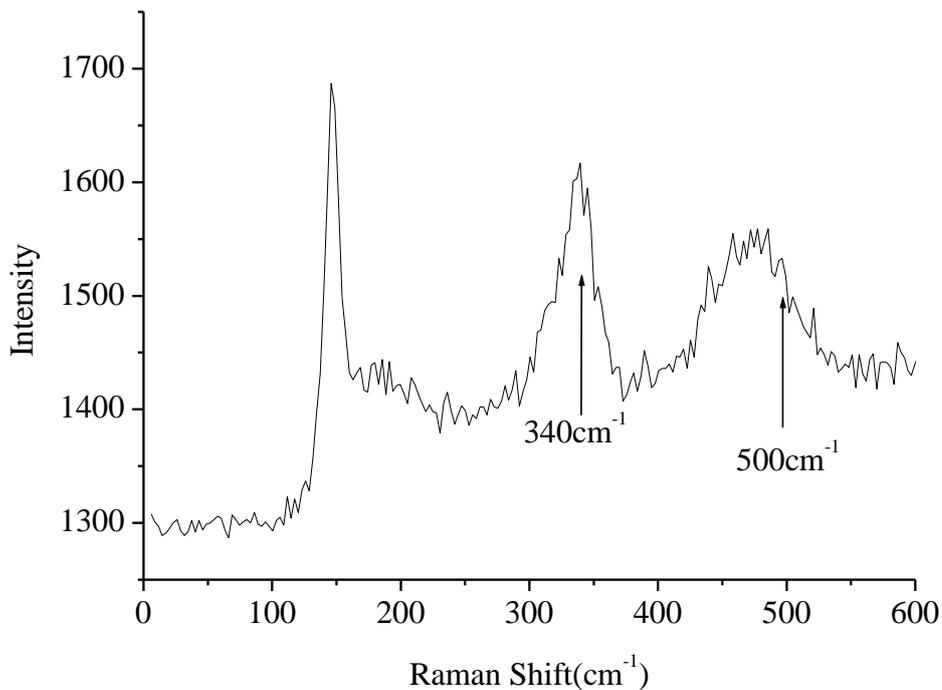
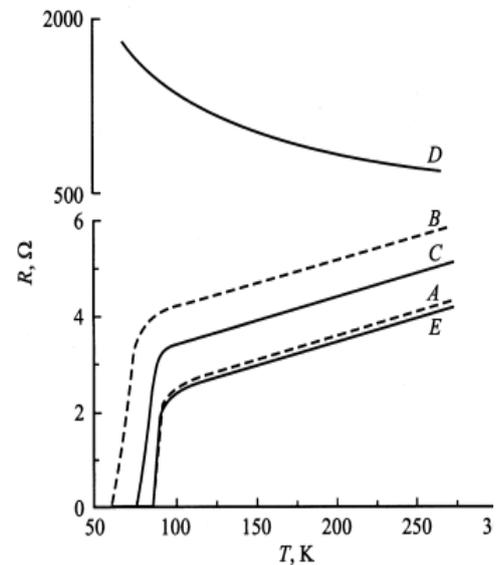


Рис.4.6. Зависимость интенсивности комбинационного рассеяния от частоты для пленки $\text{Si/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной в атмосфере $\text{Ar}/50\% \text{O}_2$ и дополнительной термообработки на воздухе

В таблице 4.1 приведены исходные данные пленки, полученной в режиме (1), и ее параметры после указанных режимов отжига (А,В,С,Д,Е), а на рисунке 4.7 – соответствующие температурные зависимости сопротивления пленок. Заслуживает внимания тот факт, что отжиг пленки, имеющей $T_c \approx 60\text{K}$, не возвращает ее в состояние с $T_c \approx 90\text{K}$, хотя такой же короткий отжиг при 673K на воздухе переводит полупроводниковую фазу в сверхпроводящую, т.е. возвращает пленку в исходное состояние ($T_c \approx 90\text{K}$). Интересно, что даже часовой отжиг этой пленки ($T_c \approx 60\text{K}$) в атмосфере кислорода не возвращает ее в исходное состояние.

Таблица 4.1. Режимы отжига пленки [47].

Обр.	T_c , К	c , nm	(γ - δ)	Режим отжига
A	89	1.172	6.8	Без отжига
B	60	1.175	6.6	15 min на возд. 853К
C	77	1.175	6.6	15 min на возд. 673К
D	-	1.189	6.0	5 min в вак. 903К
E	89	1.172	6.8	15 min на возд. 673К

Рис. 4.7. Зависимость $\rho=f(T)$ пленок [47] при различных режимах отжига (A, B, C, D, E).

Такое поведение авторы объясняют «процессами фазового расслоения», характерного для сильно коррелированных систем с упорядочением разновалентных ионов меди или возникновением «страйповых» структур.

На рисунке 4.8. приведены температурные зависимости электросопротивления пленок на кремниевых подложках, полученных магнетронным распылением мишени, изготовленной по обычной керамической технологии при токах разряда 200 мА и 500 мА. Остальные технологические параметры были такими же, как и при получении пленки, структура и морфология которой приведены на рисунках 4.1 с), 4.3 б) и 4.4. Для демонстрации данных по электросопротивлению были выбраны образцы, полученные при токах разряда выше 100 мА, поскольку значения электросопротивления у таких пленок при комнатной температуре было выше.

Исследования температурных зависимостей электросопротивления проводились так же, как и для керамики – в той же ячейке, тем же методом, описанным в пункте п.3.3. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для некоторых пленок оказалась ниже температуры нормальной точки кипения азота при атмосферном давлении. Поэтому сосуд Дьюара был снабжен системой откачки, которая состояла из форвакуумного насоса и натека-теля для поддержания необходимого низкого давления над жидким азотом.

Сравнение значений удельного электросопротивления пленки на рисунке 4.8 с данными, приведенными на рисунке 3.4 для материала мишени, показывает, что их абсолютные значения хорошо согласуются по порядку величины. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для полученных пленок ниже.

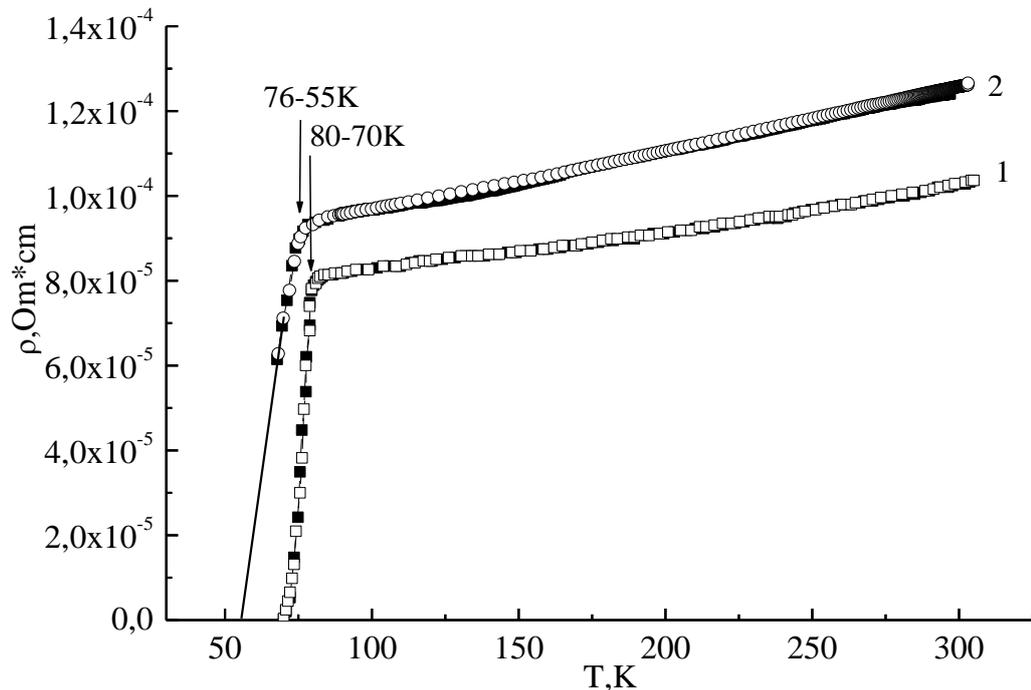


Рис.4.8. Температурные зависимости электросопротивления пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на кремниевых подложках, полученных в атмосфере $Ar/50\%O_2$: 1 – при токе разряда 200 мА; 2 – при токе разряда 500 мА.

При повышении плотности тока более чем в два раза (от $\sim 47,7$ до $\sim 107,7$ mA/cm^2) абсолютные значения удельного электросопротивления увеличиваются (на $\sim 12\%$), но на $\sim 20\%$ снижается температура начала перехода в сверхпроводящее состояние и увеличивается (в два раза) протяженность интервала перехода. Это может быть связано с высокой скоростью роста пленки (см. рис. 2.10) – более чем в два раза при изменении тока разряда от 200 mA до 500 mA . Чтобы получить пленку с характеристиками, близкими к характеристикам материала мишени, мы снизили ток разряда до 100 mA .

На рисунке 4.9 приведены данные по абсолютным значениям электросопротивлений при комнатной температуре для пленок, полученных при различных токах разряда.

Из большого числа пленок, полученных при различных токах разряда, были отобраны те, которые имели наименьшие значения электросопротивлений. Разброс данных на рисунке 4.9 указывает на то, что обнаруживается лишь тенденция роста зависимости абсолютных значений удельных электросопротивлений от тока разряда при магнетронном распылении.

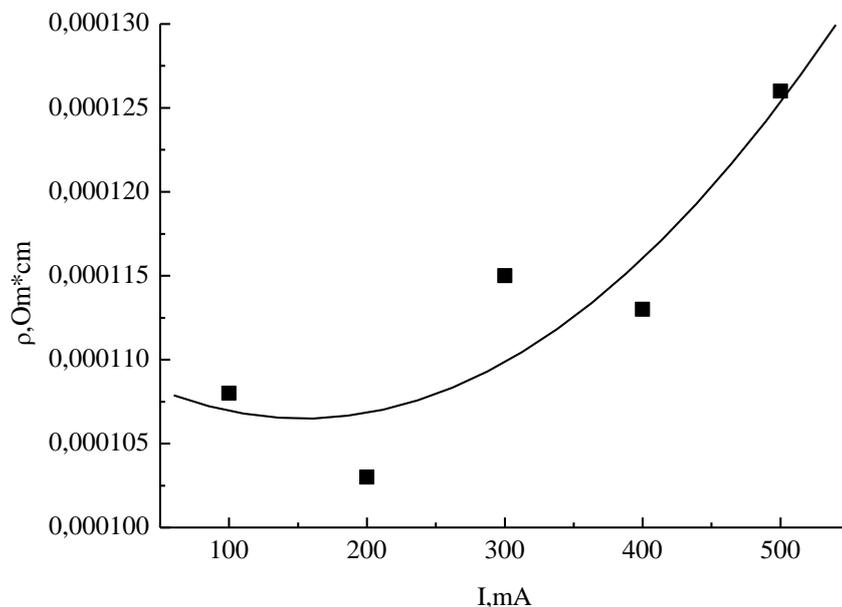


Рис.4.9. Электросопротивления пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных на подложках кремния при комнатной температуре в зависимости от тока разряда

4.2. Структура, морфология и свойства тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных распылением наноструктурированной керамической мишени

Как было отмечено в п.3, не смотря на то, что плотность наноструктурированной мишени (6 g/cm^3) была близка к рассчитанной нами истинной плотности материала – $6,13 \text{ g/cm}^3$, т.е. мишень была практически беспористой, ее прочность была существенно ниже, чем у других использованных нами мишеней. Это обусловлено слабостью сил связи между наночастицами из-за небольшого времени (один час при 1193K) спекания. Низкая прочность материала должна была сказаться на распыляемости этой мишени. Для получения сверхпроводящих пленок оказалось достаточным повышение давления рабочего газа в два с половиной раза.

При распылении наноструктурированной мишени были получены пленки с характеристиками (по морфологии и электрическим свойствам), не уступающими пленкам, полученным распылением мишени, изготовленной по обычной керамической технологии, при следующих технологических параметрах: давление $\sim 10 \text{ Pa}$; среда распыления $\text{Ar}/50\%$; углы между плоскостями подложки и мишени составляли от 35° до 45° ; расстояние между центрами мишени подложки составляли от 20 до 15 mm; температуры подложки составляли от 973 до 1023K ; токах разряда 100 mA -400 mA. При токах разряда $\sim 500 \text{ mA}$ зажигалась дуга, скорость роста пленки экспоненциально возрастала, поверхность пленки оказывалась сильно шероховатой с перепадами высот более чем $0,3 \text{ }\mu\text{m}$. Мишень быстро деградировала. На рисунках 4.10 и 4.11 приведены морфология ($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) и температурная зависимость электросопротивления пленки, полученной при следующих технологических режимах: давление $\sim 10 \text{ Pa}$; среда рабочего газа $\text{Ar}/50\% \text{ O}_2$; угол между подложкой и мишенью $\sim 37^\circ$; расстояние мишень подложка – 20 mm; ток разряда 200 mA; температура подложки 1023K ; продолжительность 60 минут. Эти параметры приводили к росту пленки с достаточно высокой ско-

ростью $\sim 0,5$ μ/h , но меньшей, чем при плотности рабочего газа ~ 4 Ра (см.п.2), примерно в два раза.

На рисунках 4.10 а), b), c) и d) приведены ПЭМ изображения фрагменты пленки ($Si/SiO_2/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) на подложке окисленного кремния в разных точках. На рисунке 4.10 а) снизу вверх просматриваются: монокристаллический кремний с аморфным слоем SiO_2 с границей перехода протяженностью ~ 2 nm, затем переходный слой от SiO_2 к аморфному слою $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с границей перехода ~ 4 nm.

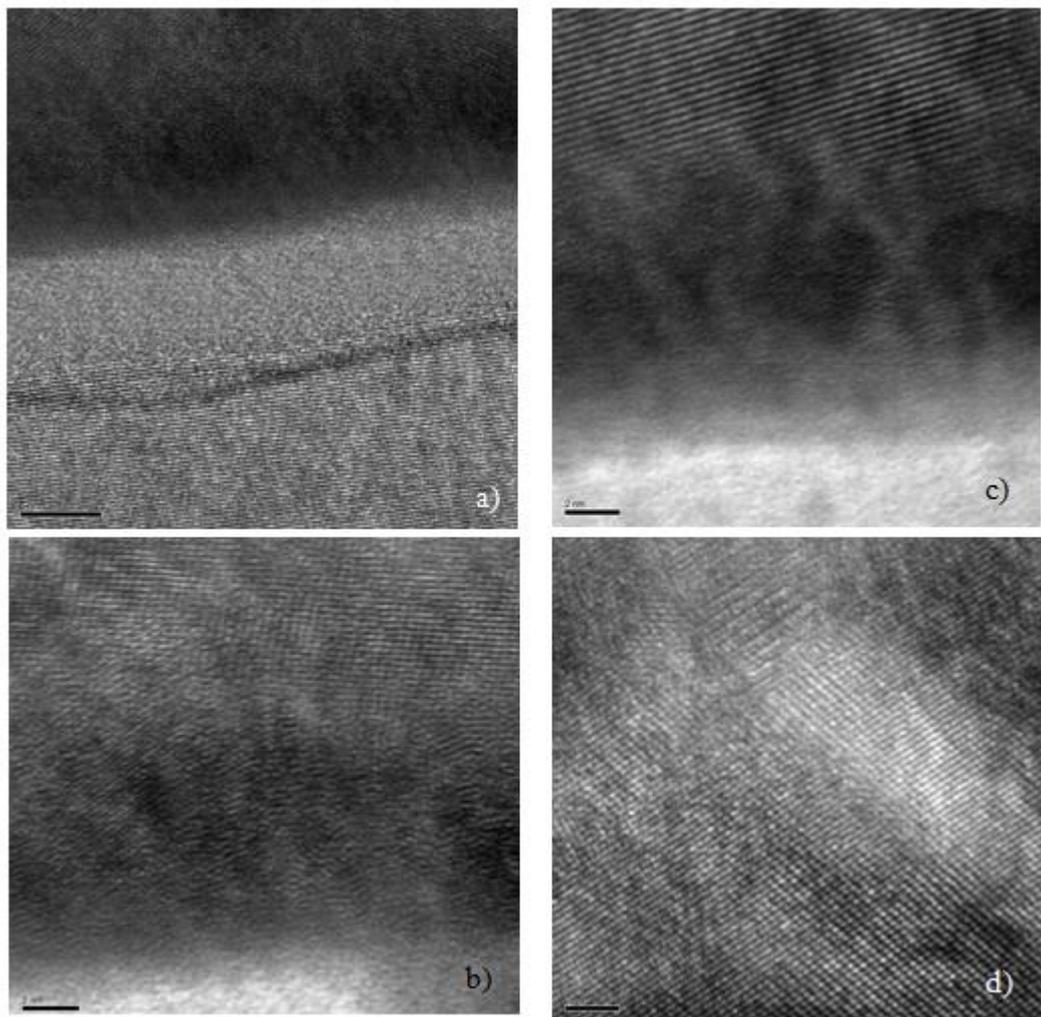


Рис.4.10. Морфология пленки: а) снизу вверх – кремниевая подложка, окисная пленка на ней и пленка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; б) и с) пленка выше оксидного слоя в разных точках; д) пленка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Монокристаллическая структура кремния блокируется аморфным слоем SiO_2 , тем не менее, на ней растет поликристаллический слой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ вслед за небольшим по размеру аморфным слоем (~ 10 nm). Причем поликристаллы (см. рис. 4.10 c) достигают микронных размеров. На переходном аморфном слое (см. рис. 4.10 b)) наблюдается плавный переход в осаждаемой пленке от нанокристаллического к микрокристаллическому состоянию, после которого растет поликристаллический слой сверхпроводящей пленки (см. рис. 4.10 d)). Температурная зависимость электросопротивления этой пленки при охлаждении и нагревании приведена на рисунке 4.11.

На рисунке 4.12. приведены температурные зависимости электросопротивления пленок, полученных магнетронным распылением наноструктурированной керамической мишени при токах разряда 300 mA и 400 mA на кремниевых подложках. Остальные технологические параметры были такими же, как и при получении пленки, морфология которой приведена на рисунке 4.10.

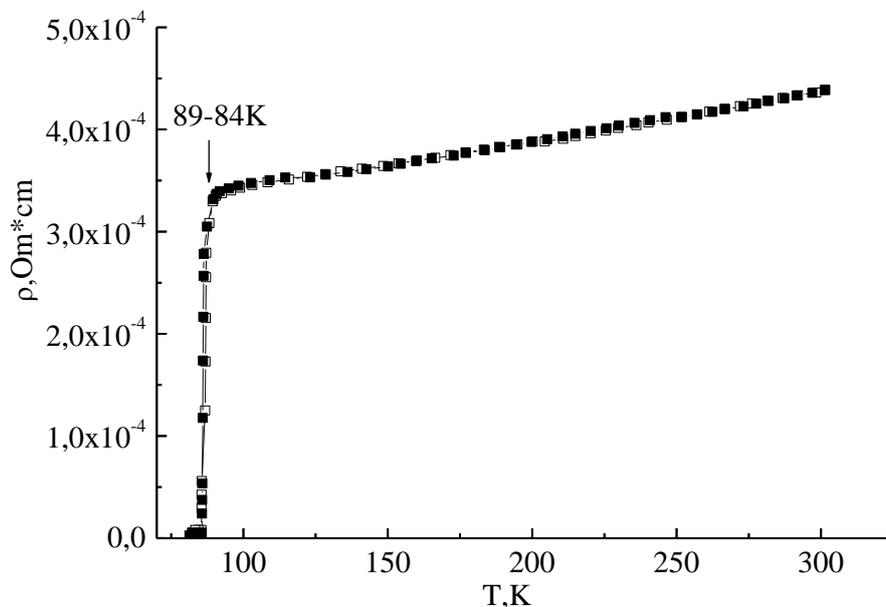


Рис. 4.11. Температурная зависимость электросопротивления пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, морфология которой приведена на рисунке 4.10.

Сравнение данных по электросопротивлению пленок на рисунках 4.11 и 4.12 с данными, приведенными на рисунке 3.7 для материала распыляемой мишени, показывает, что их абсолютные значения вблизи T_C , укладываются в интервал в пределах от $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ до $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при токах разряда от 200 мА до 400 мА. В этот же интервал укладываются и абсолютные значения электросопротивления материала мишени (см. рис. 3.7). Абсолютные значения удельных электросопротивлений пленок (см. рис. 4.7 и 4.10, 4.11) и материалов микро- и наноструктурированных мишеней (см. рис. 3.5 и 3.7), которые использовались для распыления, отличаются примерно, на порядок. Это свидетельствует о том, что пленки наследуют свойства мишеней. Большой разброс 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.

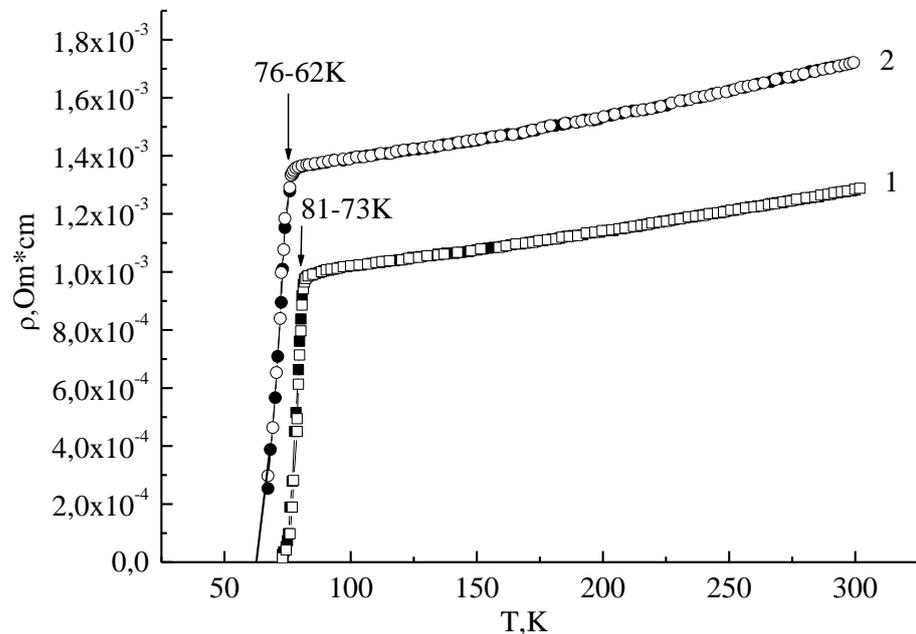


Рис.4.12. Температурные зависимости электросопротивления пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при охлаждении и нагревании, полученные при токах разряда 300 мА – 1 и 400 мА – 2

Заметим, абсолютные значения электросопротивления, хотя и в значительно меньшей мере, чем кислородная стехиометрия, зависят от формируемой структуры и плотности пленки.

Температурный коэффициент электросопротивления (ТКР)

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

для пленок заметно ниже (в среднем в пять раз для всех пленок), чем α_{ρ} (0,0065) материала мишени. Тогда как, значения α_{ρ} (0,0045) микрокристаллической мишени и пленок, полученных при ее распылении, ниже в три раза. Наблюдается, в какой - то мере, наследование свойств мишень-пленка и по этому параметру, поскольку при распылении к подложке летят наночастицы, у которых адсорбционные свойства по кислороду выше. Температурный коэффициент электросопротивления в оксидных ВТСП формируется механизмами возрастания сечения рассеяния носителей заряда, как металлах, и возрастания числа носителей заряда, как в полупроводниках, с повышением температуры. Вклады в результирующее удельное электросопротивление, связанные с этими механизмами, имеют прямую и обратную зависимости от температуры. Различия α_{ρ} у получаемых пленок и материала мишени можно объяснить отличием влияния на него вкладов этих механизмов в пленках и керамике. Вклад, связанный с возрастанием числа носителей заряда, сильно зависит от кислородной стехиометрии [25], поэтому можно предположить, что стехиометрия по кислороду в пленках ниже, чем в керамической мишени. Абсолютные значения электросопротивлений (ρ_c) вблизи температуры сверхпроводящего перехода для пленок, получаемых при токах разряда ~ 400 мА, оказываются выше, а при 300 мА - 200 мА ниже значения ρ_c материала мишени. Эти результаты и уменьшение α_{ρ} могут быть связаны с тем, что наноструктурированная керамика, в отличие от микроструктурированной, способна дополнительно адсорбировать кислород [27, 78], который может быть десорбирован при повышении температуры и токов разряда. Температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние для полученных

пленок здесь, так же как и для пленок, полученных при распылении микрокристаллической мишени, ниже. Причем здесь, так же как и при распылении мишени, изготовленной по обычной керамической технологии, оптимальными являются токи разряда выше 100 мА (по абсолютным значениям электросопротивления).

На рисунке 4.13 приведены абсолютные значения электросопротивлений при комнатной температуре для пленок, полученных при различных токах разряда. Как видно на рисунке 4.13, здесь так же обнаруживается лишь тенденция роста значений электросопротивлений в зависимости от тока разряда. Значения электросопротивлений пленок от наноструктурированной мишени при больших токах разряда оказываются почти на порядок выше, чем для пленок, полученных при распылении микрокристаллической мишени. Как указывалось выше, это может быть связано с тем, что при больших мощностях с поверхности наноструктурированной мишени летят крупные фрагменты, обладающие высокими значениями электросопротивления.

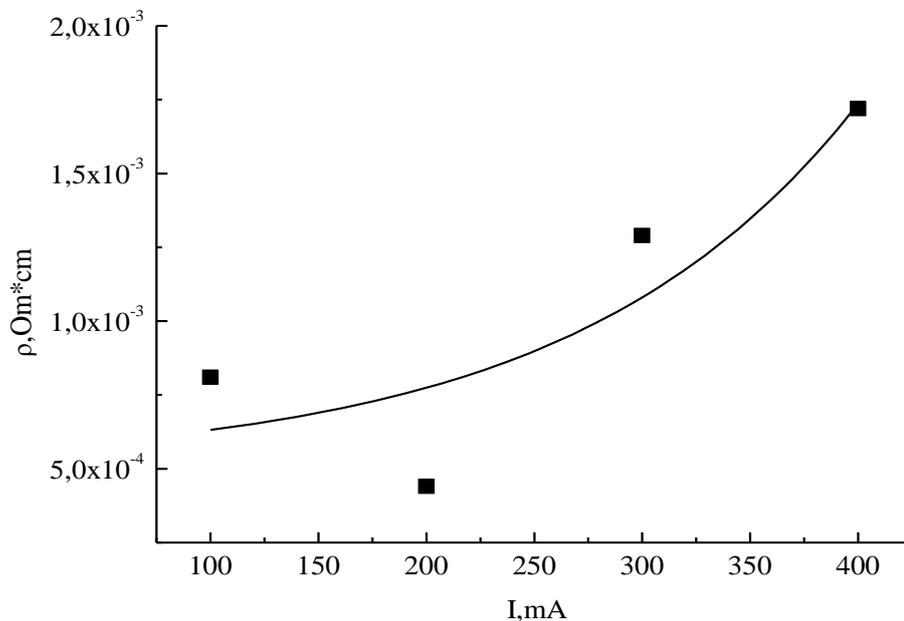


Рис.4.13. Электросопротивления пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученных на подложках кремния при комнатной температуре в зависимости от тока разряда

4.3. Структура, морфология и свойства тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных распылением мишени, изготовленной по керамической технологии с добавкой нанопорошка

Наилучшие характеристики по морфологии и электрическим свойствам пленок, полученных при использовании мишени, изготовленной по керамической технологии с добавкой 20% нанопорошка, были получены при следующих технологических параметрах: давление ~ 4 Па; угол между подложкой и мишенью $35^\circ - 45^\circ$; расстояние мишень подложка – 18 - 20 мм; температура подложки 973 – 1023К; токи разряда 100 мА - 400 мА; среда распыления Ar/O₂ в соотношениях 1:1 - 1:2. Принимая во внимание [40], что в процессе магнетронного распыления происходит диффузионное обеднение по кислороду и изменение стехиометрического состава поверхности мишени, синтез проводился в рабочей Ar/O₂ смеси с избытком кислорода, преимущественно не более 65%, поскольку, как видно из п.4.1, скорость роста в среде чистого кислорода на порядок ниже.

На рисунках 4.14 – 4.16 приведены морфологии (ПЭМ) одной из пленок, полученной при следующих технологических параметрах: давление ~ 4 Па, угол между подложкой и мишенью 45° ; расстояние мишень подложка – 18 мм; температура подложки 973К; ток разряда 100 мА; продолжительность 60 минут; среда распыления Ar/65%O₂. Эти параметры приводили к росту пленки (см. рис. 4.14) с достаточно высокой скоростью $\sim 0,6$ м/ч.

На рисунке 4.14 приведена морфология скола структуры Si/SiO₂/YBa₂Cu₃O_{7-δ}, где снизу вверх (см. рис. 4.14 а) и б)) просматриваются, монокристаллический кремний с аморфным слоем оксида кремния, затем переходный слой от оксида кремния к нанесенному слою YBa₂Cu₃O_{7-δ}, как и на рисунке 4.10 а). Монокристаллическая структура кремниевой подложки блокируется аморфным слоем. Тем не менее, осаждаемый слой на поздних стадиях роста, здесь так же (см. рис. 4.14) приобретает блочную (нано – и мик-

рокристаллических размеров) кристаллическую структуру, ориентированную различным образом.

На переходном (интерфейсе толщиной ~ 10 nm) слое наблюдается плавный переход осаждаемой пленки от аморфного к нанокристаллическому состоянию, после которого сразу растут кристаллиты различных размеров (см. рис. 4.15). Электронограмма этого слоя (см. рис. 4.16), снятая на ПЭМ TescnaіTF20, подтверждает возможность получения поликристаллических слоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложках кремния с оксидной пленкой на поверхности. В приложении П.11 приведены сведения о структуре получаемой пленки из базы данных TescnaіTF20.

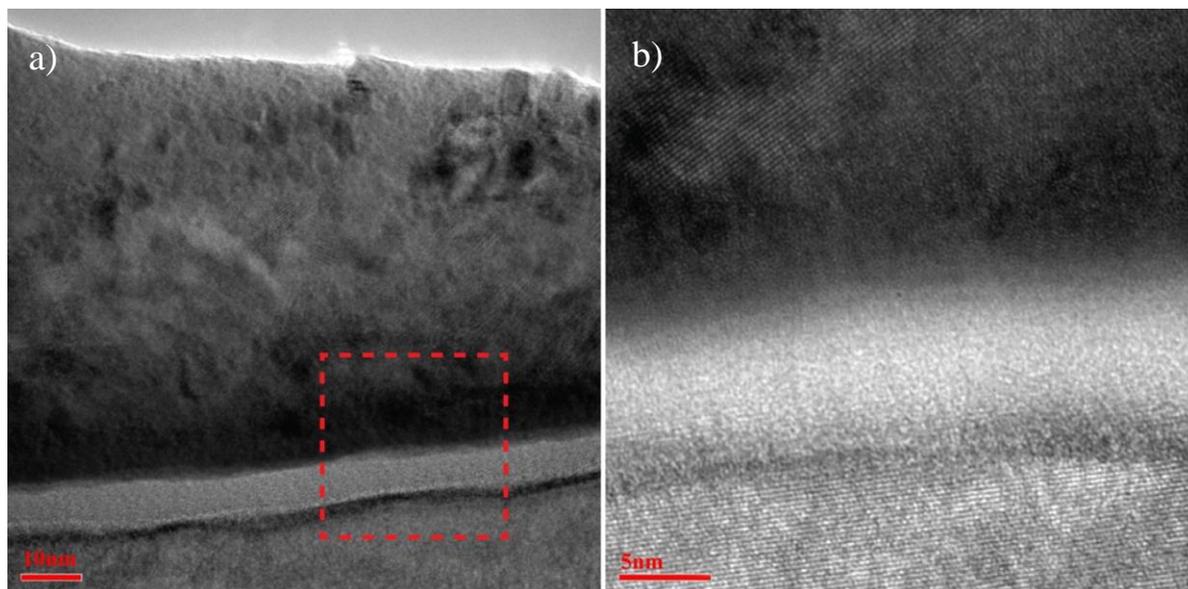


Рис.4.14. Изображение морфология скола $\text{Si/SiO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученное на ПЭМ b) – увеличение фрагментаа).

На рисунке 4.15 (разрешение 5 nm) приведено изображение интерфейса $\text{Si/SiO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и электронограмма этого интерфейса (см. рис.– слева), где видно, что наряду со структурой кремния наблюдается различным образом ориентированная структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Наблюдается (рис.4.15) тенденция возрастания зерен, по мере удаления от аморфного слоя SiO_2 . В работе [87] приведено изображение эпитаксиального роста пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

на подложке титаната стронция (см. вставку на рис.4.16) в направлении оси c .
На нашей пленке просматриваются фрагменты такого роста.

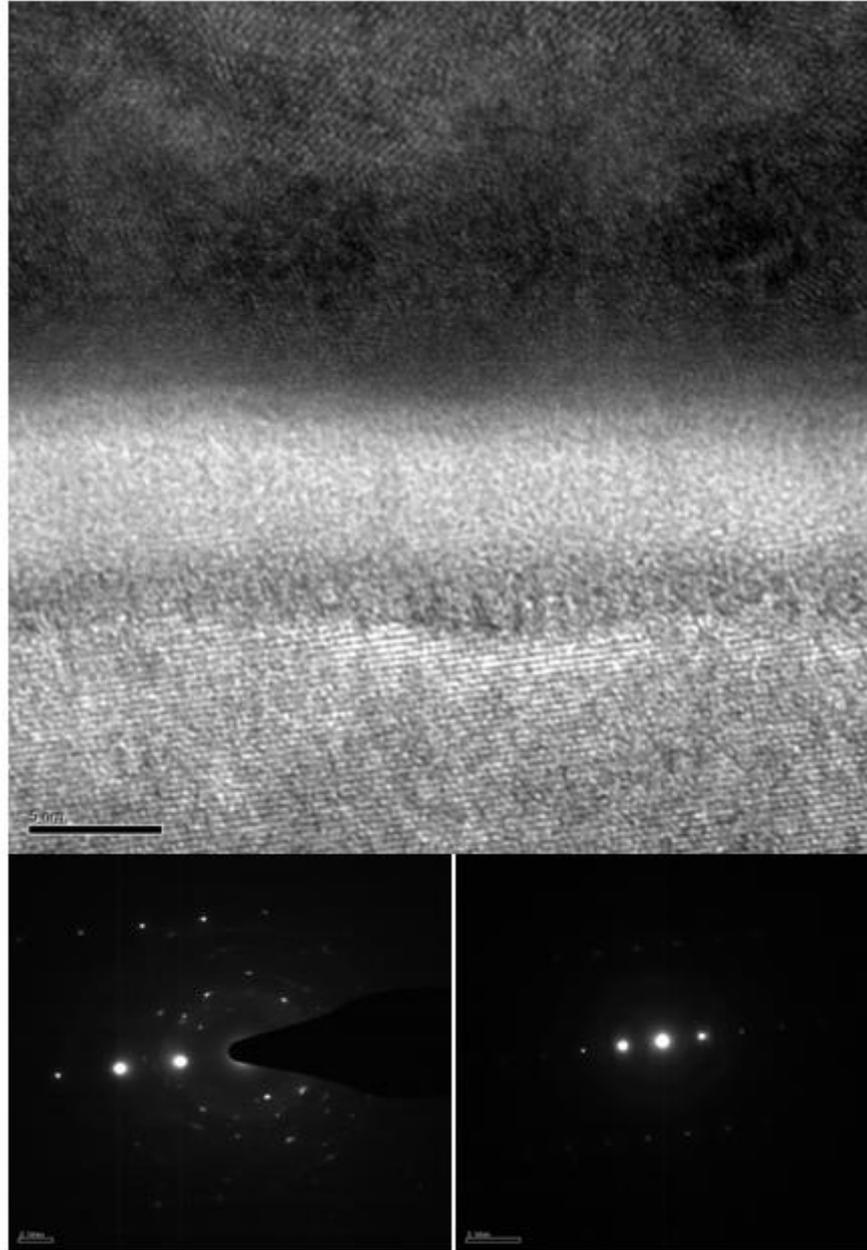


Рис.4.15. Изображение морфология скола $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученное на ПЭМ и электронограммы: интерфейса от кремния до $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – слева, кремния – справа.

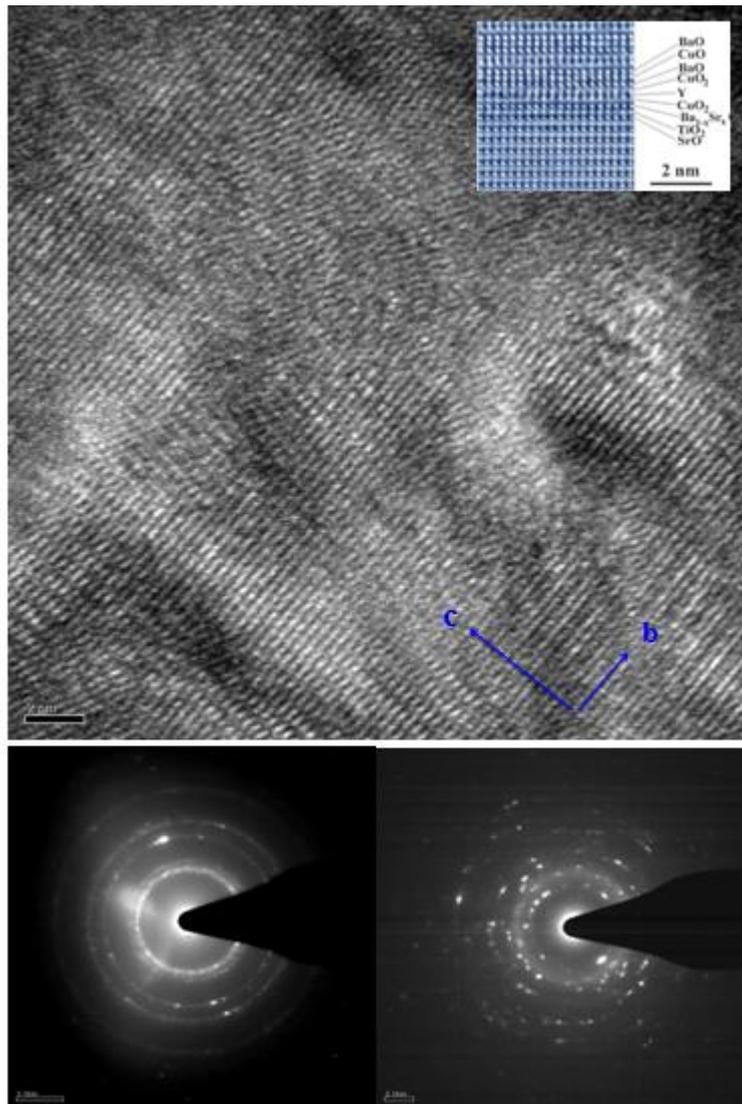


Рис.4.16. Изображение пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на поперечном разрезе структуры $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученное на ПЭМ и электронограммы этой пленки: при меньшем – слева и большем – справа разрешениях.

На рисунке 4.17 представлены результаты элементного анализа мишени и пленки, которые показывают соответствие состава пленки фазе сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

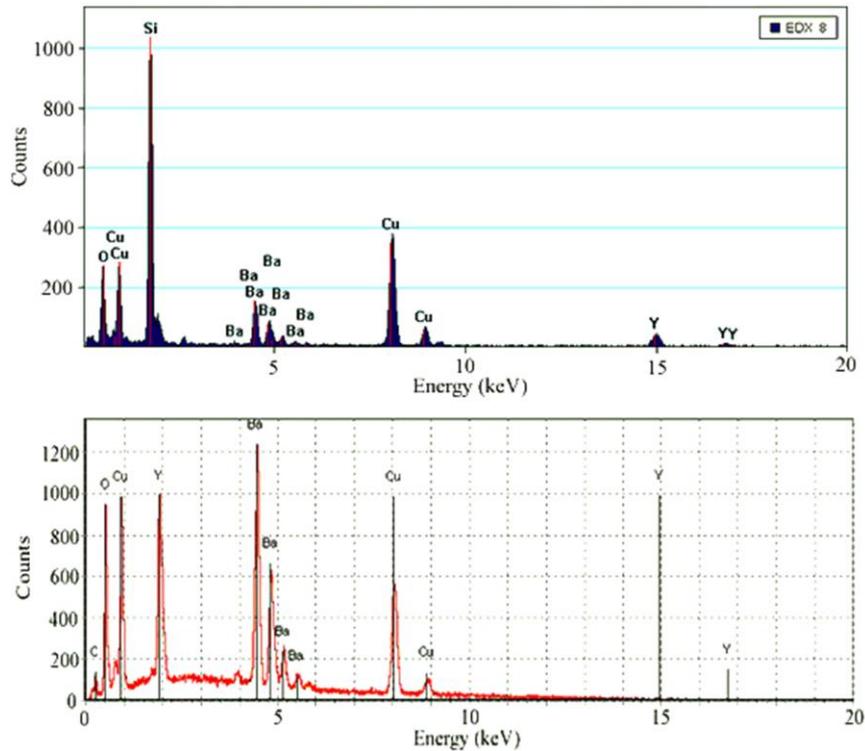


Рис. 4.17. Результаты исследования фазового анализа состава материалов пленки (сверху) и мишени (снизу) на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Пик, соответствующий иттрию (при фазовом анализе пленки на ~ 3 keV) прикрывается пиком для кремния. Положения и относительная интенсивность остальных пиков для всех элементов, содержащихся в пленке и мишени, согласуются.

На рисунке 4.18 приведены АСМ изображения (2D, 3D) и профиль поверхности пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Она имеет зернистую (зерна различных размеров) структуру (см. рис. 4.16 и 4.18).

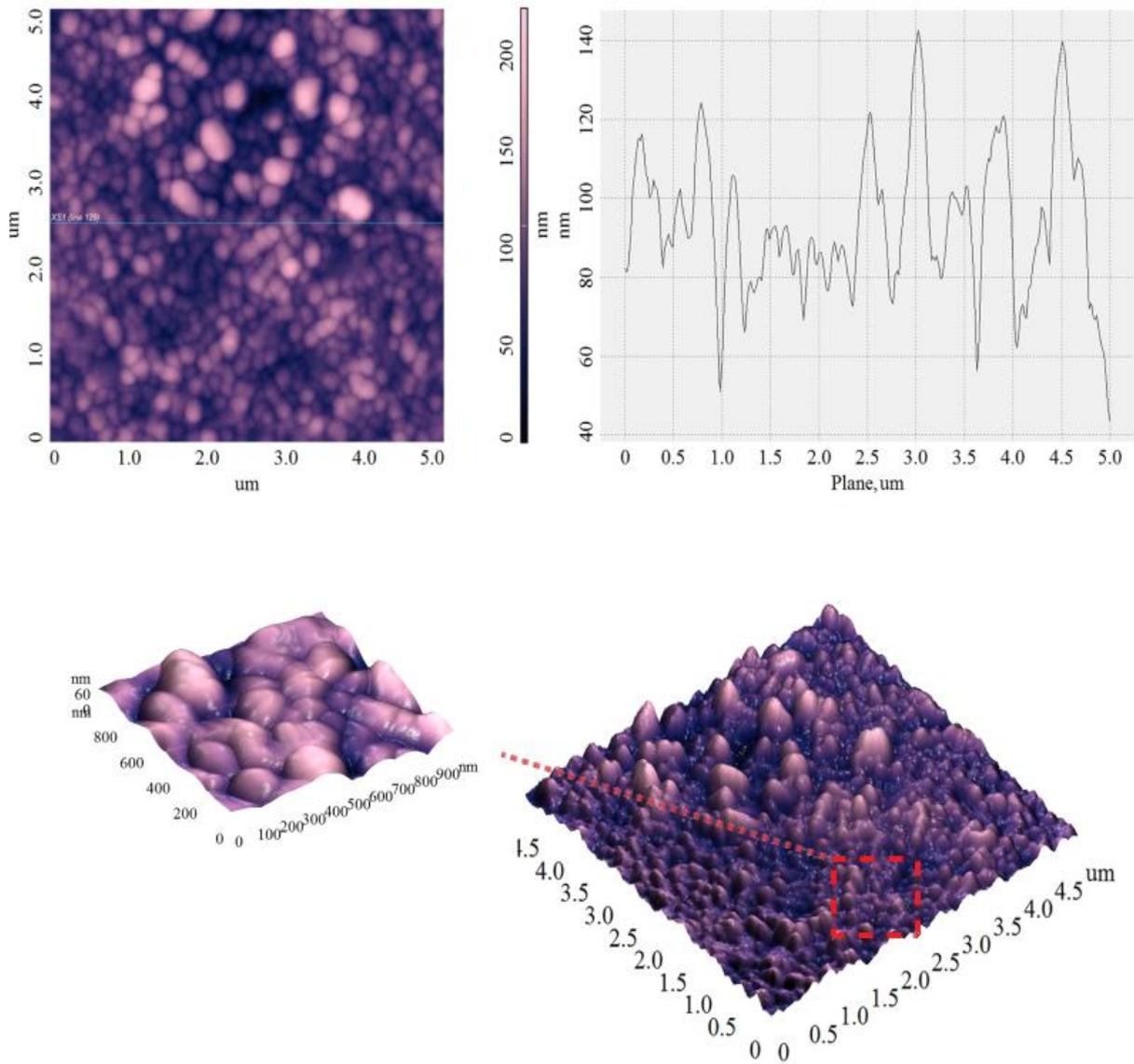


Рис. 4.18 Сканы морфологии пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученные на АСМ.

Перепад высот составляет 100 nm, средняя шероховатость – 25 nm, размеры зерен составляют от 50 до 80 nm. На АСМ скане и ПЭМ изображении структуры на сколе $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ наблюдается тенденция возрастания зерен – блоков текстуры по мере удаления от интерфейса. Как показали исследования по мере увеличения толщины пленки наблюдаемая на АСМ скане (см. рис. 4.18) неоднородность сглаживается.

На рисунке 4.19. приведены температурные зависимости электросопротивления пленок, полученных магнетронным распылением наноструктурированной керамической мишени при токах разряда и 200 mA и 400 mA на

кремниевых подложках $\sim 35^\circ$ (при этих углах абсолютные электросопротивления оказывались ниже). Остальные технологические параметры были такие же, как и при получении пленки, морфология которой приведены на рисунке 4.10.

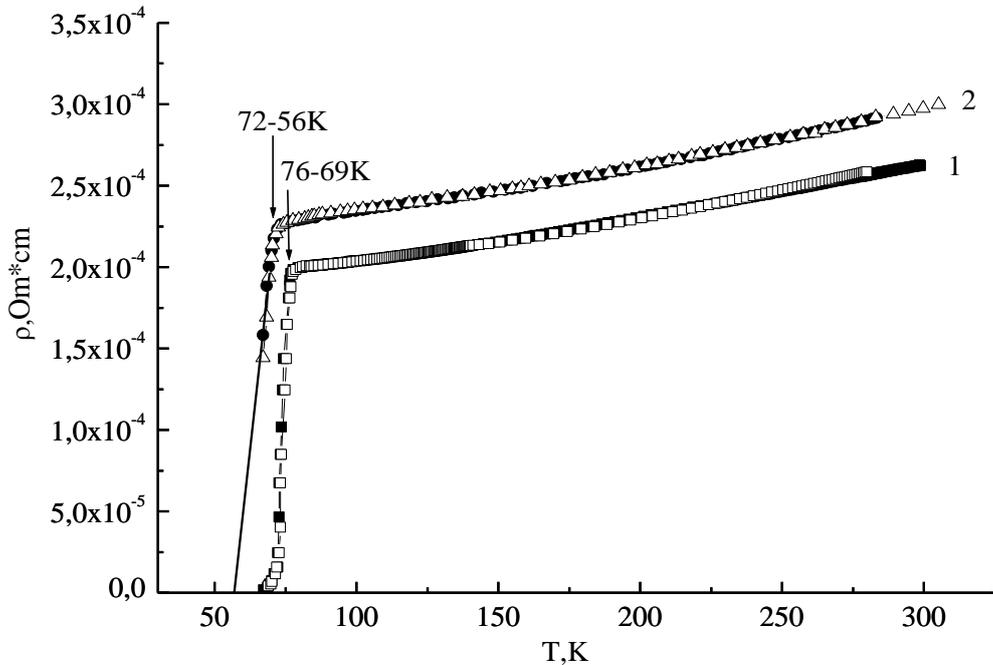


Рис. 4.19. Температурные зависимости электросопротивления пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при охлаждении и нагревании, полученные при токах разряда 200mA – 1 и 400mA – 2

Сравнение данных по электросопротивлению пленок (см. рис. 4.18) и материала мишени (см. рис. 3.5) показывает, что для пленок абсолютные значения электросопротивления (вблизи перехода в сверхпроводящее состояние) более чем на порядок меньше. Причем, они принимают промежуточные значения между теми, что приведены на рисунках 4.11, 4.12 и 4.8, т.е. ниже электросопротивлений для пленок, полученных распылением нанокристаллической мишени, и выше, чем для пленок, полученных распылением микрораспыленной мишени. Это так же свидетельствует о наследовании пленкой электрических свойства мишени, если принять во внимание, что

плотность мишени с добавкой нанопорошка меньше, чем у наноструктурированной. Высокие значения электросопротивления для этой мишени, по сравнению с мишенью, полученной по обычной керамической технологии, не смотря на то, что плотность у последней меньше, объясняются, видимо, тем, что она содержит нанопорошок, частицы которого могут располагаться по границам крупных зерен. Заметим, морфология поликристаллических структур пленок (см. рис. 4.3 b, 4.10 d) и 4.16) при использовании всех типов мишеней, примерно одинакова и представляет собой различным образом ориентированные кристаллические блоки.

Значения температурных коэффициентов электросопротивления α_p для пленок примерно в два раза меньше, чем для мишени. Значения $\alpha_p \approx 0,0014$ (200mA) и $\alpha_p \approx 0,0014$ (400 mA) для пленок здесь близки к средним значениям $\alpha_p \approx 0,0016$ (200 mA) и $\alpha_p \approx 0,0013$ (500 mA) для пленок, получаемых при распылении мишени, изготовленной по обычной керамической технологии. При распылении наноструктурированной мишени значения α_p зависят так же от тока разряда и составляют: 0,0014 (200 mA); 0,0013 (300 mA); 0,0012 (400 mA). На рисунке 4.20 приведены данные по абсолютным значениям электросопротивлений при комнатной температуре для пленок, полученных при различных токах разряда.

Мишень, изготовленная по керамической технологии с добавкой 20% нанопорошка, позволяла нам получать хорошие образцы пленок со сравнительно высокими скоростями роста (см. рис. 2.10-2.12) и низкими значениями удельного электросопротивления (см. рис. 4.19 и 4.20). Поэтому она была использована для получения пленок на подложке аморфного кварца, монокристаллических подложках титаната стронция (100) и оксида магния (001) при следующих технологических параметрах: давление ~ 4 Pa; рабочий газ Ar/50% O₂; угол между мишенью подложкой $\sim 35^\circ$; расстояние мишень подложка – 20 mm; температура подложки –1023K; ток разряда –200 mA.

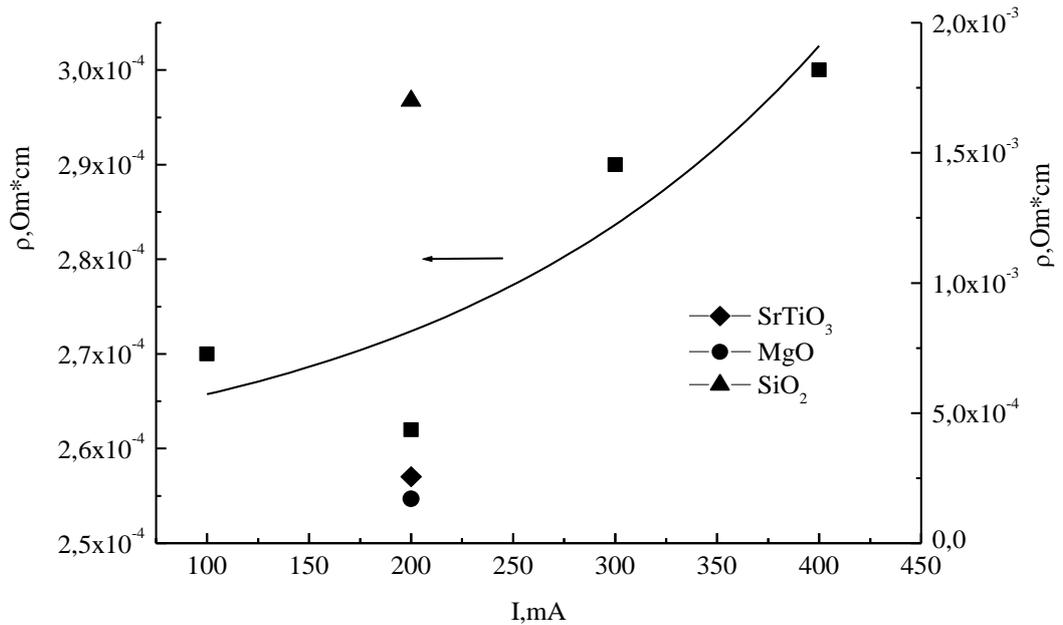


Рис. 4.20. Электросопротивления пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных на подложках кремния (■) при температуре 300К в зависимости от тока разряда. Там же значения электросопротивления пленок, полученных на других подложках.

На рисунке 4.20 приведены значения абсолютных значений электросопротивлений для пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных на различных подложках, в том числе: SrTiO_2 , MgO , SiO_2 при комнатной температуре (ток разряда 200 мА). Они составляют: Si – $2,62 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$; SrTiO_2 – $2,55 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$; MgO – $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$; SiO_2 – $17,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Значение электросопротивления пленки, полученной на толстой (~1,5 мм) подложке аморфного кварца большого диаметра оказалось выше на порядок. Это объясняется, видимо, тем, что теплопередача в аморфном кварце такой толщины крайне низка, поэтому рекристаллизационные процессы протекают медленнее. Увеличение площади границ поликристаллической структуры получаемой пленки, приводит к возрастанию электросопротивления.

На рисунке 4.21 приведена температурная зависимость электросопротивления пленки при охлаждении и нагревании. Абсолютные значения и температурные коэффициенты электросопротивления близки к значениям

этих параметров приведенных на рисунке 4.19 для пленки, полученной на кремниевой подложке. Технологические режимы при получении этих пленок мало отличались в связи с чем, структуры этих пленок должны быть одинаковыми.

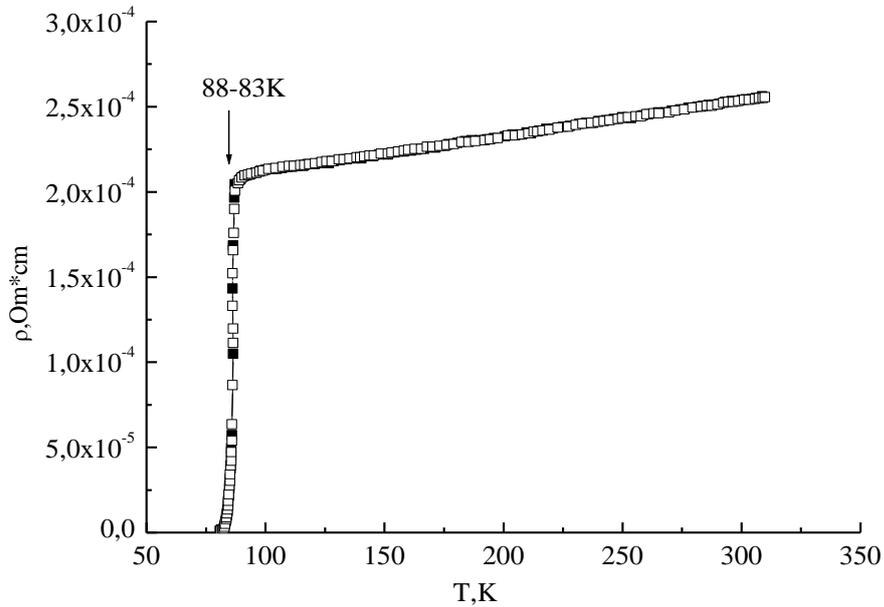


Рис.4.21. Температурная зависимость электросопротивления пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, на подложке SrTiO_3 при охлаждении (\square) и нагревании (\blacksquare)

На рисунках 4.22 и 4.23 приведены АСМ изображения (2D, 3D) и профили поверхности пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложках SrTiO_3 и MgO соответственно. Они имеют зернистую (зерна различных размеров) структуру и так же, как на рисунках 4.15 и 4.18, видна тенденция к увеличению размеров зерен по мере роста пленки, причем размеры зерен и перепады высот на профилях поверхности этих пленок и пленки, полученной на кремниевой подложке (см. рис.4.18), примерно одинаковы.

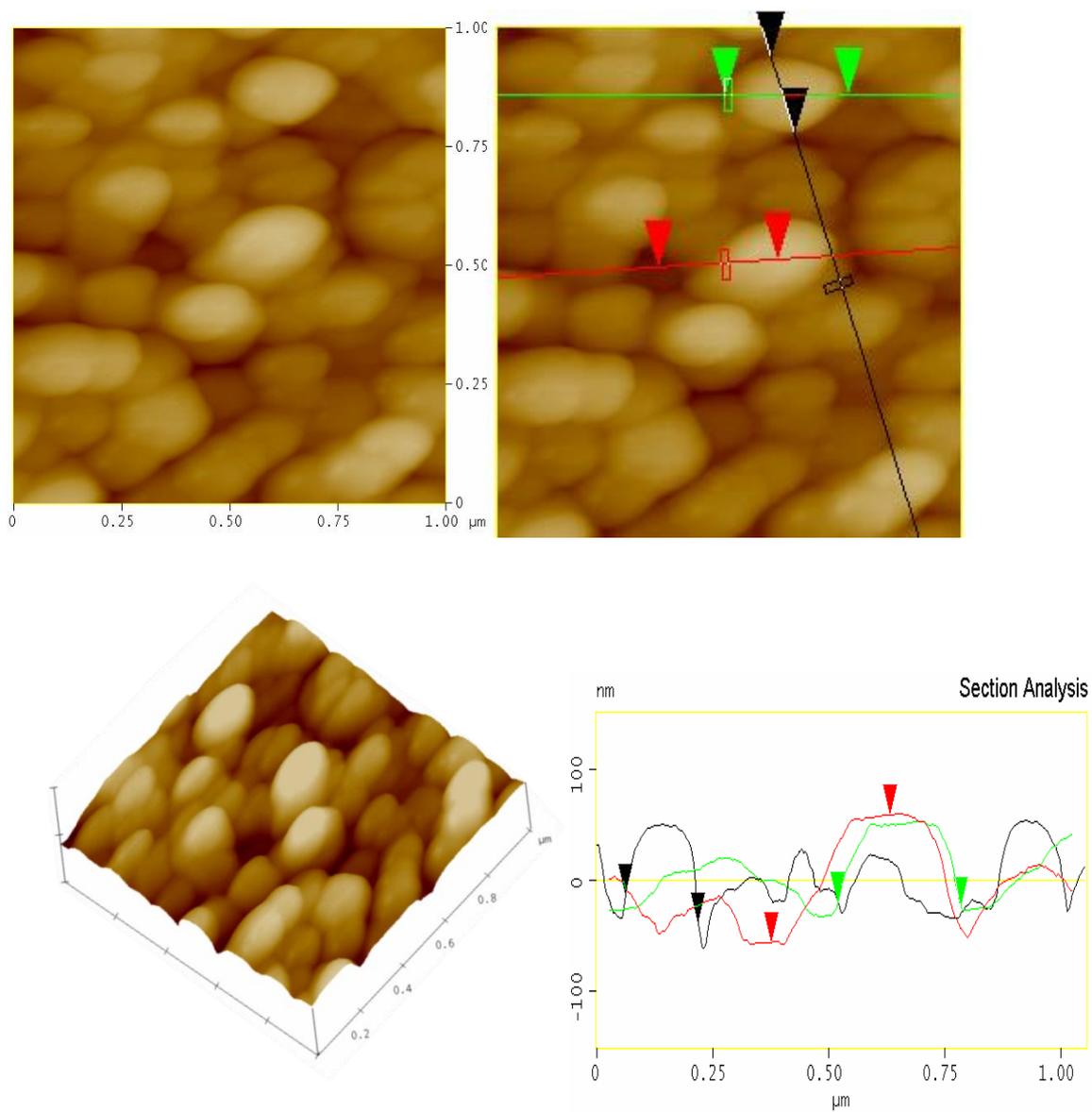


Рис.4.22. Сканы морфологии поверхности пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложке SrTiO_3 , полученные на АСМ.

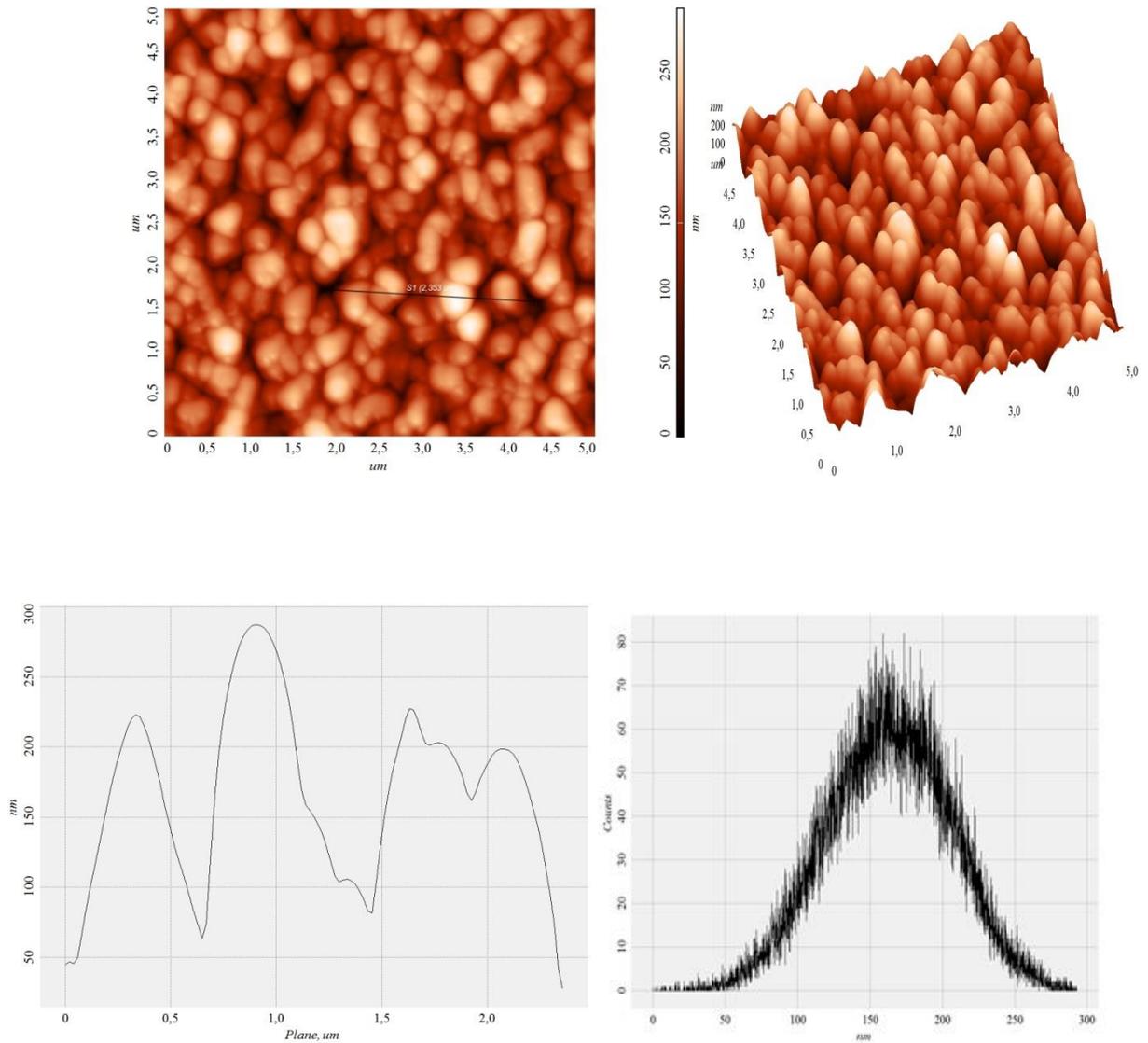


Рис.4.23. Сканы морфологии поверхности пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложке MgO , полученные на АСМ.

На рисунке 4.24 приведены результаты исследования зависимости интенсивности комбинационного рассеяния от частоты в области $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ для пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (см. рис. 4.22), полученной на подложке SrTiO_3 . Как видно из рисунка 4.24 отношение интенсивностей линии рамановского сдвига 500 cm^{-1} и 340 cm^{-1} такое, которое, согласно [9 и 85] свидетельствует о хорошей кислородной насыщенности.

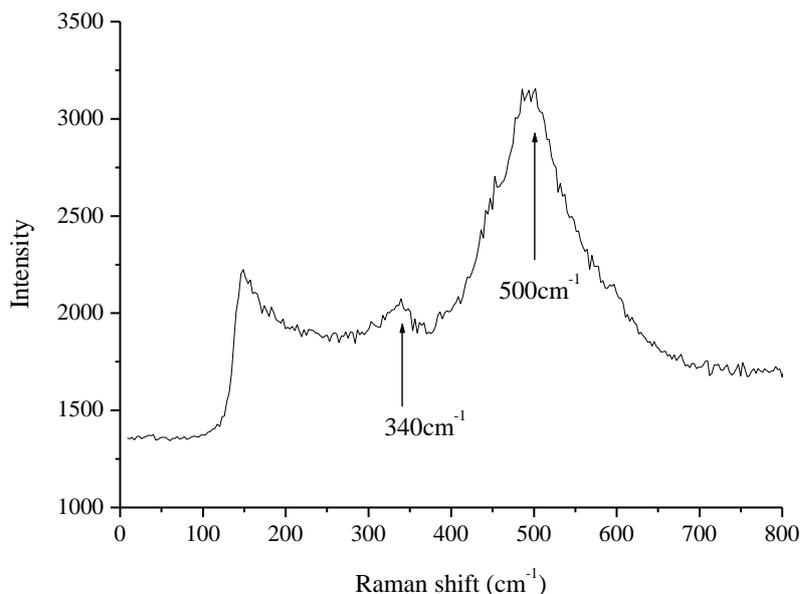


Рис.4.24. Зависимость интенсивности комбинационного рассеяния от частоты для пленки $\text{SrTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной в атмосфере $\text{Ar}/50\% \text{O}_2$.

Таким образом, на установке (см. п.2) на различных подложках получены сверхпроводящие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ методом магнетронного распыления мишеней, в том числе наноструктурированных, с высокими скоростями роста. Выбранные оптимальные технологические параметры и режимы работы обеспечили получение пленок со средним размером зерна $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \sim 200$ нм, независимо от структуры подложки. Монокристаллические зерна ориентированы без образования текстуры. Тем не менее, параметры пленок, как по проводимости, так и температуре перехода в сверхпроводящее состояние, близки к востребованным на практике. Сравнение значений электросопротивления пленок, полученных на кремниевой подложке (с оксидным слоем) и на монокристаллических подложках SrTiO_3 и MgO , показывает, что на аморфном слое SiO_2 , в принципе, можно получать сверхпроводящие пленки с требуемыми на практике сверхпроводящим свойствами. Дальнейшая работа по оптимизации технологии может обеспечить получение текстурированных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокими скоростями их роста.

4.4. Спектры излучения плазмы при распылении мишеней из микро- и нанокристаллической керамик

Наблюдая за разрядом в процессе получения пленок, мы обнаружили особенности, которые заключались в зависимости яркости излучения плазмы не только от изменения тока разряд, но и от вида использованной мишени (микро- и наноструктурированной). В этой связи отдельно были проведены исследования спектров излучения плазмы, которые могли быть полезны для понимания механизма формирования структуры пленок при распылении «горячих» мишеней с различной структурой и дисперсностью частиц. Более того, исследования спектра плазмы в процессе получения пленок, могут обеспечить эффективный контроль осаждаемого на подложку материала. Из-за изменения стехиометрии материала на поверхности мишени, изменения геометрии зоны коррозии и др., со временем может изменяться содержание распыляемого вещества в плазме. В этом случае, результаты исследования спектра могут быть инструментом контроля состава ионизированных и неионизированных элементов в плазме. В свою очередь, это открывает перспективу разработки метода стабилизации (изменением технологических параметров) состава плазмы для получения воспроизводимых результатов при получении пленок методом магнетронного распыления. Такой контроль особенно важен при распылении мишени, представляющих собой многокомпонентную систему.

Исследования спектра плазмы магнетронного разряда при распылении мишеней из микро- и нанокристаллической керамик проводились высокочувствительный оптоволоконным спектрометром AvaSpec-ULS 2048x64-USB2 с волновым диапазоном измерений – 250–1160 nm и оптическим разрешением спектрометра – 2,4 nm.

Таблицы результатов исследования спектра плазмы магнетронного разряда при распылении мишеней из микро- и нанокристаллической керамик представлены в приложениях П.2–П.6 и П.7–П.11 соответственно. Данные для идентификации линий, полученных при спектральном анализе плазмы,

были взяты из рекомендуемых таблиц [88]. Для качественного анализа использовалась программа ООО «НПП Славна» (<http://nrslavna.ru>) основанная на таблицах из [88].

На рисунках 4.25 - 4.28 приведены результаты исследования эмиссионных спектров плазмы для микрокристаллической и нанокристаллической мишеней при различных токах разряда. Эти результаты были обработаны с помощью программы Origin 16.

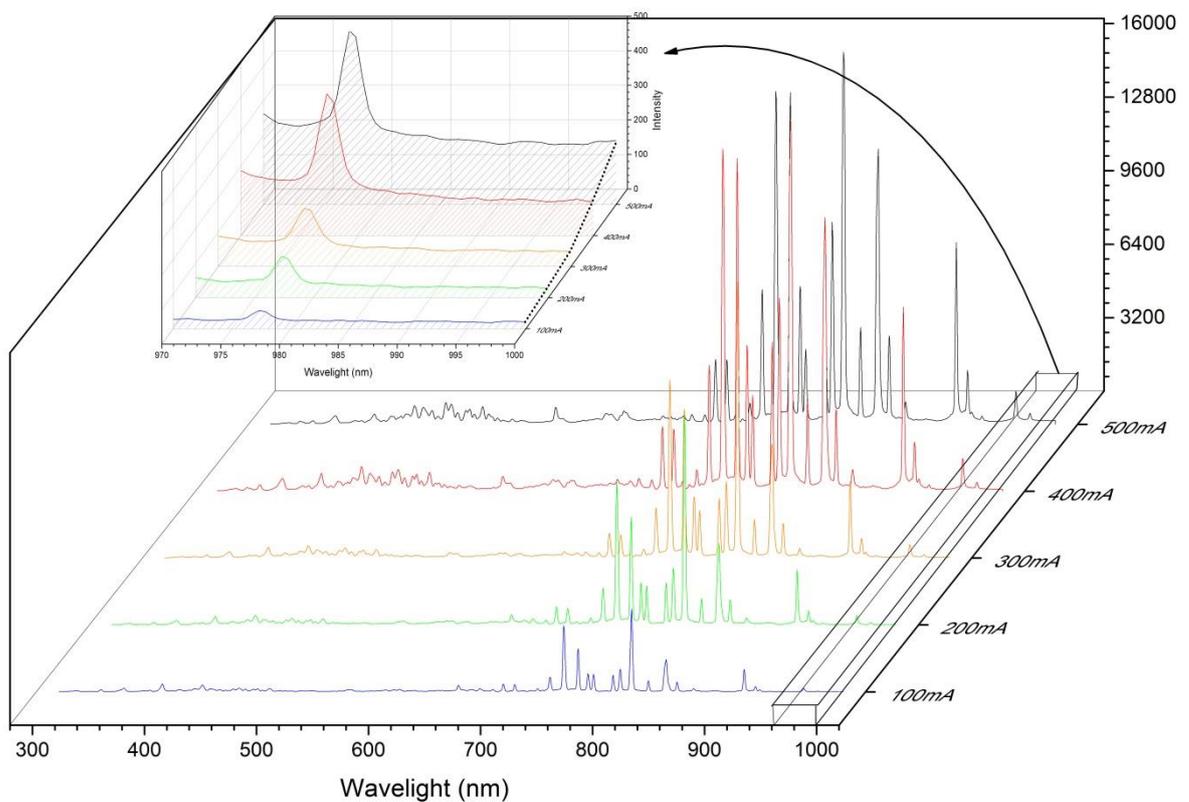


Рис.4.25. Спектр плазмы магнетронного разряда при распылении мишени из микрокристаллической керамики при разных токах разряда. На вставке фрагменты этих спектров в длинноволновой области.

Приведенные на рисунках спектры количественно и качественно отличаются по интенсивности излучения. Для микрокристаллической мишени с повышением тока интенсивность возрастает до 400 mA без изменения числа и положения самих пиков. Обращает на себя внимание так же уширение

спектральных линий плазмы, связанное доплеровским и лоренцевским эффектами при возрастании ее энергии, которая содержит распыленное вещество (возбужденные атомы, молекулы, кластеры и агломераты этих частиц). Тогда как при распылении наноструктурированной мишени интенсивности линий на три порядка ниже, число и положение пиков изменяются.

Как видно на рисунке 4.25 и 4.26 интенсивность спектральных линий плазмы магнетронного разряда при распылении мишени из микрокристаллической керамики с возрастанием тока разряда повышается. Согласно значениям в таблицах (см. П.2–П.6), для разных значений токов разряда, положение пиков почти не изменяются. Интенсивность пиков, интегральная площадь и полуширина пиков с повышением тока разряда до 300 мА сильно возрастают, а затем выходят на насыщение до 500 мА. Такая же зависимость наблюдается (см. рис. 2.10) для скорости роста пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при распылении этой мишени. По мере повышения тока разряда испаряемый материал, в том числе сама мишень нагревается до $\sim 823\text{K}$ (при 500 мА) вследствие чего на линейчатый спектр плазмы, как видно на вставке рисунка 4.26, в длинноволновой области накладывается сплошной спектр излучения, который возрастает с возрастанием тока разряда. Наибольшее число довольно высоких пиков наблюдаются в инфракрасной области. Причем самый высокий пик интенсивности из всего спектра приходится на длину волны $\sim 811,2\text{ nm}$. Подавляющая часть пиков соответствует аргону: 696,543; 706,722; 710,748; 727,294; 738,398; 750,387; 751,04; 751,46; 763,511; 772,376; 794,818; 800,616; 811,531; 826,452; 842,465; 852,144; 866,7946; 912,297; 922,450. Значения спектральных линий обычно получают при дуговом разряде, которые мало отличаются от значений, получаемых в режиме излучения в вакууме.

На рисунке 4.26 приведены спектры плазмы магнетронного разряда при распылении мишеней из микрокристаллической керамики при разных токах разряда 100 мА и 500 мА без вычета и с вычетом значений (в таблицах П.2 и П.6) хорошо совпадающим с основными пиками излучения аргона.

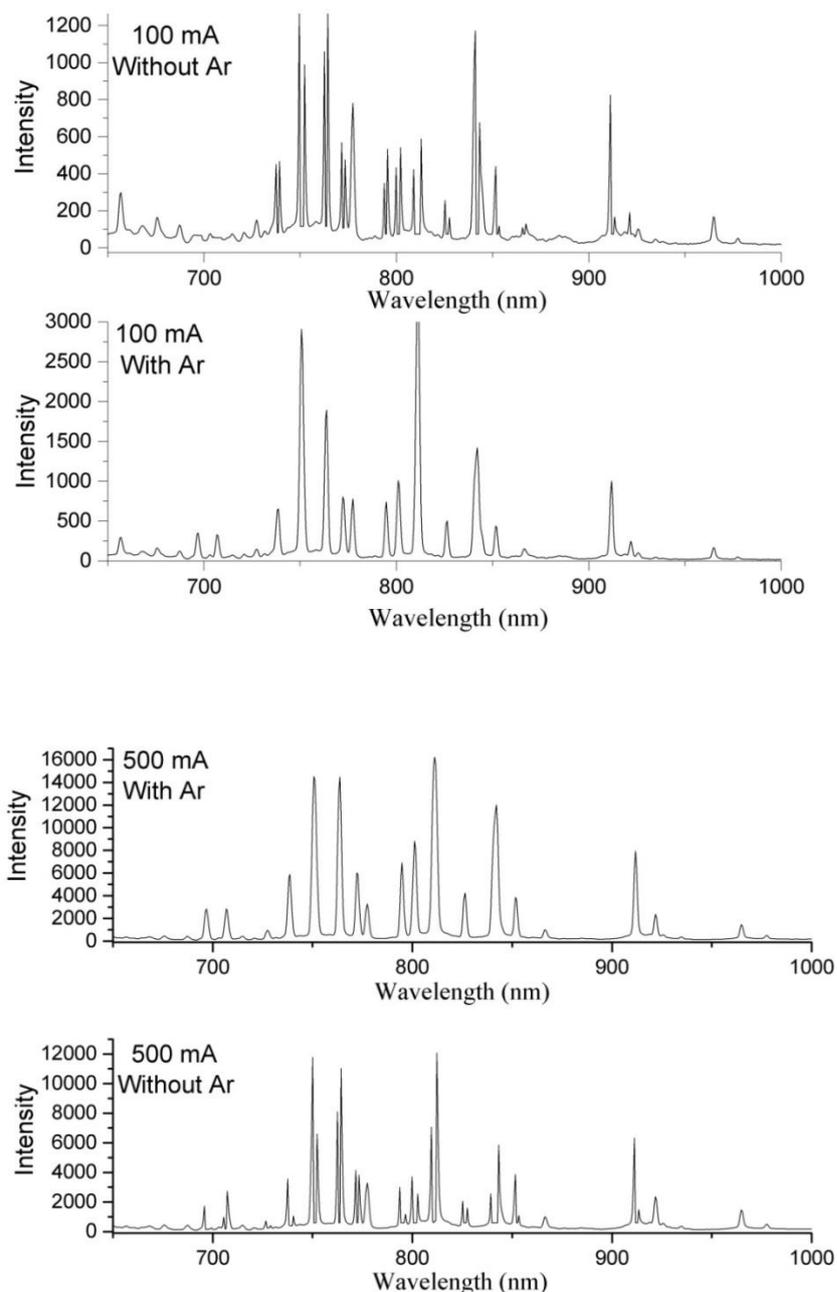


Рис.4.26. Спектр плазмы магнетронного разряда при распылении мишеней из микрокристаллической керамики при разных токах разряда 100 мА и 500 мА без вычета и с вычетом значений основных пиков длин волн излучения аргона

На рисунке 4.27 и 4.28 приведены спектры плазмы магнетронного разряда от мишени из нанокристаллической керамики при разных токах разряда. По мере повышения тока разряда мишень нагревалась от $\sim 823\text{K}$ при 200 мА до $1023\text{K} - 1073\text{K}$ выше 400 мА. Нагревается и испаряемый с мишени мате-

риал (пыль), поскольку на линейчатый спектр плазмы в длинноволновой области накладывается сплошной спектр излучения, интенсивность которого возрастает с возрастанием тока разряда. При некотором значении тока выше 400 мА стадия тлеющего разряда переходит в стадию дугового разряда. Переход в режим дугового разряда сопровождается снижением температуры мишени по объему, с созданием области локального перегрева и образованием в ней кратера. В режиме дугового разряда интенсивность сплошного спектра заметно возрастает, вследствие того, что вводимая мощность приходится на локальную область мишени.

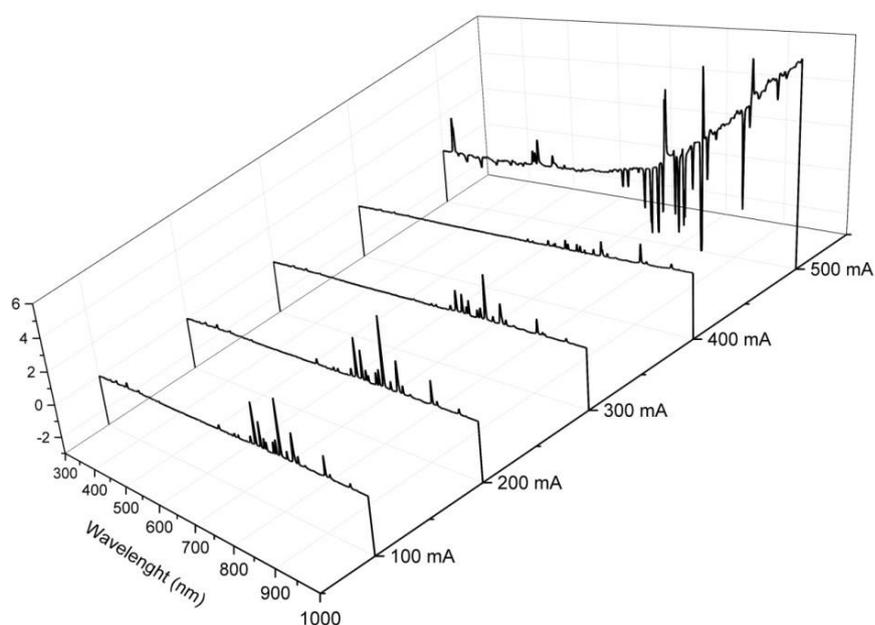


Рис.4.27. Спектр плазмы магнетронного разряда при распылении мишени из нанокристаллической керамики при разных токах разряда.

Интенсивности линий при токах разряда 100 мА и 200 мА на три порядка ниже, чем интенсивность линий у спектра, приведенного на рисунке 4.25, более того, с возрастанием тока разряда интенсивность пиков уменьшается, а их число и положение изменяются.

Уменьшение интенсивности пиков (см. рис. 4.27) коррелирует с наблюдаемым фактом повышения температуры (см. выше) мишени при увеличении тока разряда до 400 мА. По мере увеличения температуры вероятность испа-

рения фрагментов наноструктурированной мишени (атомы, молекулы, кластеры и агломераты) в области магнитной ловушки повышается. Как отмечено в п.2, в магнитной ловушке электроны циркулируют и многократно сталкиваются с частицами рабочего газа, который кроме аргона содержит распыляемую «пыль», до тех пор, пока не потеряют полученную от электрического поля энергию. Большая часть энергии электрона обычно расходуется на ионизацию атомов. Увеличение количества столкновений, связанных с возрастанием плотности распыляемой «пыли», которая в случае наноструктурированной мишени может состоять преимущественно из наноразмерных частиц, приводит к снижению процессов ионизации атомов аргона и распыляемого материала. Энергия электронов, преимущественно, расходуется на увеличение кинетической энергии хаотического движения наноразмерных частиц «пыли», поскольку вероятность столкновений с этими частицами у электронов выше. В случае наноструктурированной мишени плазма в значительной мере «пылевидная», поэтому рост пленки определяется, в основном, концентрацией частиц распыляемой «пыли» вблизи подложки, которая возрастает как в результате увеличения их кинетической энергии хаотического движения, так и дрейфа в результате взаимодействия с небольшой частью ионов, направленных к аноду (подложке).

Приведенный выше сценарий процессов происходящих при распылении «горячей» наноструктурированной мишени объясняет так же большую разницу интенсивностей пиков на спектрах излучения плазмы при распылениях микро- и наноструктурированных мишеней.

На рисунке 4.28 приведены спектры плазмы магнетронного разряда при распылении мишеней из нанокристаллической керамики при токе разряда 100 мА без вычета и с вычетом значений основных пиков излучения аргона, приходящихся на указанные выше длины волн. Там же приводится спектр плазмы магнетронного разряда при распылении мишени из микрокристаллической керамики при токе разряда 100 мА без вычета линий аргона. Как видно, при низких токах спектры плазмы магнетронного разряда от микро- и

нанокристаллической мишеней практически идентичны по положению и количеству пиков, с той лишь разницей, что интенсивность пиков отличается в тысячу раз.

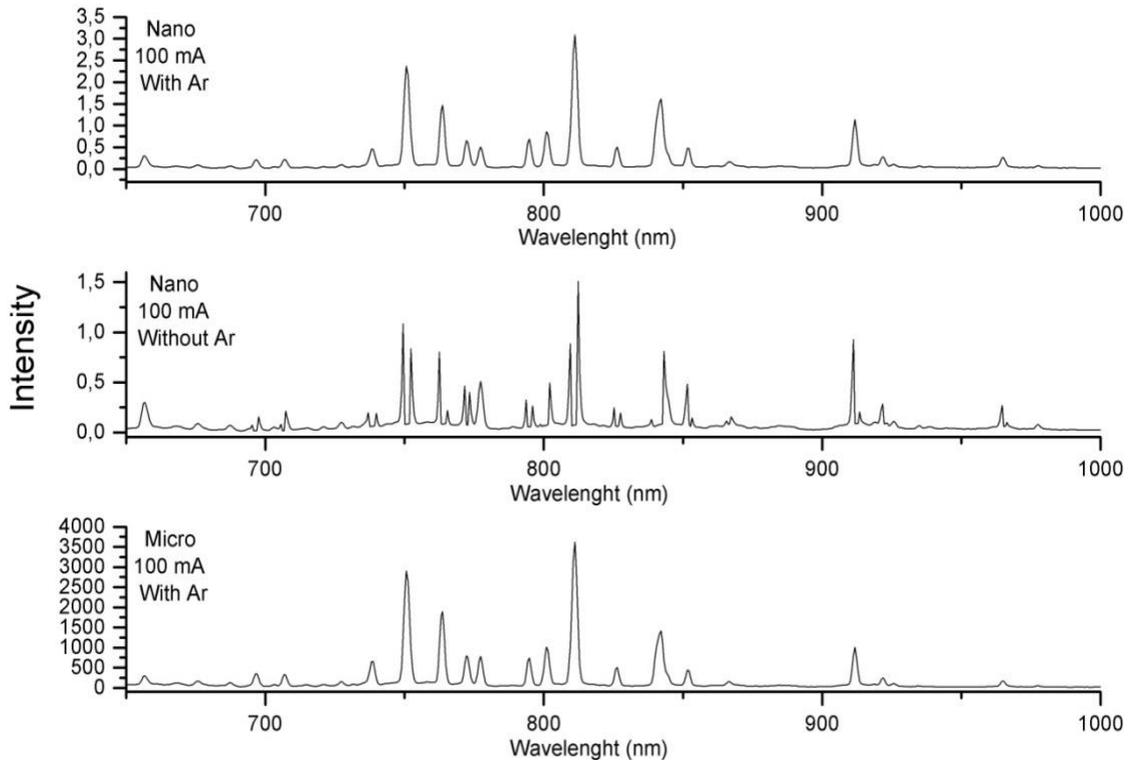


Рис.4.28. Спектр плазмы магнетронного разряда при распылении мишеней из нанокристаллической керамики при разных токах разряда без и с вычетом значений основных пиков излучения аргона.

Возрастание концентрации распыляемых частиц в плазме приводит к повышению давления, которое при низких токах разряда компенсируется гетерным эффектом – поглощением кислорода, содержащегося в рабочем газе, распыляемыми частицами и взаимодействием кислорода с катионами металлов. При средних токах (~ 300 mA) гетерный эффект частично компенсирует повышение давления, поэтому приходится снижать поток смеси газа Ar/O_2 . Гетерный эффект при высоких токах превалирует над повышением давления,

создаваемого распыленными частицами, поэтому поток смеси газа Ar/O_2 корректируется в сторону увеличения.

Выводы к главе 4

Оптимизация технологических параметров в результате выполненных исследований позволила получить сверхпроводящие пленки на различных подложках методом магнетронного распыления мишеней на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в том числе, наноструктурированных.

Тонкие пленки, полученные распылением мишеней, изготовленных по обычной технологии, с добавкой нанопорошка и наноструктурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, близки по структуре, морфологии и свойствам. Выбранные оптимальные технологические параметры и режимы работы обеспечили получение пленок со средним размером зерна для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \sim 200$ nm, независимо от структуры подложки. Монокристаллические зерна ориентированы без образования текстуры, тем не менее, абсолютные значения проводимости и температуры перехода в сверхпроводящее состояние близки к требуемым на практике. Скорость роста пленок с неприпаянных (горячих) мишеней оказалась высокой, порядка микрометров в час без ухудшения качества по проводимости.

На кремниевых подложках с аморфным слоем SiO_2 растет поликристаллический слой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ после небольшого по протяженности аморфного слоя (интерфейс ~ 10 nm). Далее наблюдается плавный переход осаждаемой пленки от нанокристаллической к микрокристаллической структуре.

Сравнение значений электросопротивления пленок, полученных на кремниевой подложке (с оксидным слоем) и на монокристаллических подложках SrTiO_3 и MgO , показывает, что на аморфном слое SiO_2 , в принципе, можно получать сверхпроводящие пленки с требуемыми на практике сверхпроводящим свойствами. Дальнейшая работа по оптимизации технологии

может обеспечить получение текстурированных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокими скоростями роста.

Результаты исследования спектра излучения магнетронной плазмы показали, что сценарии процессов, происходящих при распылении «горячих» микро- и наноструктурированной мишеней различны, тем не менее, получаемые тонкие пленки близки по структуре, морфологии и свойствам. Магнетронное распыление наноструктурированной мишени сопровождается дополнительным разогревом, связанным с ее высоким сопротивлением, что приводит к повышению интенсивности термического распыления, тем больше, 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. Исследование (*in situ*) спектра излучения магнетронной плазмы может быть инструментом контроля над процессами, происходящими при распылении «горячих» мишеней, а так же содержанием ионизированных и неионизированных элементов в плазме.

Выводы

1. Создана установка и впервые получены тонкие сверхпроводящие YBCO-пленки методом магнетронного распыления «горячих» керамических: микрокристаллических, микрокристаллических с добавкой нанопорошка и наноструктурированных мишеней. Определены оптимальные технологические параметры изготовления пленок магнетронным распылением соответствующих мишеней.
2. Исследования структуры, морфологии и электросопротивления керамических $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 наноструктурированной мишени при токе разряда 200 мА и температуре подложки 1023К абсолютное значение электросопротивления оказалось самой высокой с температурой начала сверхпроводящего перехода - 89К.
4. На кремниевых подложках с аморфным слоем SiO_2 растет поликристаллический слой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 SiO_2 , в принципе, можно получать сверхпроводящие пленки с требуемыми

на практике сверхпроводящими свойствами как и на монокристаллических подложках SrTiO_3 и MgO .

5. Установлено, что при токах разряда от 100 до 500 мА 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 $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ и 340 cm^{-1} , служила дополнительным подтверждением того, что пленки являются сверхпроводящими.
6. Во всех нетекстурированных пленках, полученных при низких значениях тока разряда $\sim 200 \text{ mA}$, 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 большому, 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 литературы

1. Special Issue on Application of Superconductivity //Proceedings of the IEEE. – 2004. - Vol.92. - No.10. - P.1517 - 1533
2. Simon, R. W. Superconducting Microwave Filter Systems for Cellular Telephone Base Stations / R.W. Simon, R. B. Hammond, S. J. Berkowitz and B. A. Willemsen // Proceedings of IEEE. –2004. – Vol. 92 .–No. – 10.p.1585-1596.
3. Scanlan, R.M. Superconducting materials for large scale applications/ R.M. Scanlan, A.P. Malozemoff, D.C. Larbalester // Proc. IEEE. – 2004.– V. 92– №. 10. P. 1639- 1654.
4. 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. — V.15. — No.1. — P.11
5. Самойленов, С.В. ВТСП провода и кабели 2G. Последние новости 2006/С.В.Самойленов// Сверхпроводники для электроэнергетики. Инф. бюл. – 2006. –Т. 3. –Вып. 3. –С. 1-10
http://perst.issph.kiae.ru/supercond/bulletein/fsk_2006_3_03.pdf
6. Kleiner, R. Superconducting quantum interference devices: State of the art and applications/ R. Kleiner, Koelle D., Ludwig F. et al. // Proc. IEEE. – 2004. – V. 92. –N 10. – P. 1534.
7. Емельянов, В. Микроэлектронные СВЧ-компоненты на основе высокотемпературных сверхпроводников / В. Емельянов // Ж. Компоненты и технологии. – 2001. – № .7. – с. 48-49.
8. Гоял, А. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников/ А. Гоял. Пер. с англ.; Ред. пер. Кауль А. Р. – М.: Из-во ЛКИ. – 2009. –С.433.
9. Бойцова, О.В. Синтез, структура и свойства тонкопленочных нанокomпозитов на основе сверхпроводника YBa₂Cu₃O_{7-δ}. / О. В. Бойцова//Диссертация канд. хим. наук. – Москва. – 2010. - 126 с.

10. Мастеров, Д.В. Магнетронное напыление и исследование пленок высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ для применений в пассивных высокочастотных устройствах / Д. В. Мастеров // Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук, Нижний Новгород. – 2009.
11. 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. – V. 311.– №.5769. – P.1911-1914.
12. 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. — V. 18. – No.2. – P.70-81.
13. Карманенко, С.Ф. СВЧ полосовой фильтр на основе пленочной структуры сверхпроводник/феррит ($YBCO/YIG$) / С. Ф. Карманенко, А. А. Семенов // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26 . – №. 3. – С. 12–17.
14. Гусева, Л. Высокотемпературные сверхпроводники. Перспективы использования в СВЧ-компонентах / Л. Гусева // «Электроника: Наука, Технология, Бизнес» . – 1999. – № 2. – С.16-21.
15. Елагин, П. В. Сверхпроводниковый токоограничитель - коммутационный аппарат будущего/ П.В. Елагин // Ж. Новости электротехники. – 2005. – №3(33) – С.1-5.
16. Polasek, A. On the melt processing of Bi-2223 high-Tc superconductor - challenges and perspectives. In Superconducting Magnets and Superconductivity/ A. Polasek, F.C. Rizzo, E.T. Serra // J. Nova Science Publishers, Inc., New York. Editors: Tovar, H. & Fortier. – 2009. – №. 5. – p. 197-214
17. Dietz, A.J. Flow Cooling Of Superconducting Magnets For Spacecraft Applications/A.J. Dietz, W.E. Audette, M.D. Barton et.al // Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference - CEC. – 2008. № 53. – С. 291-298.

18. Вендик, И. Б. Электрически перестраиваемые и управляемые устройства СВЧ: предельные характеристики/ И. Б. Вендик // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – 2005. – № 1. – С.45-48.
19. Anders, S. European roadmap on superconductive electronics - status and perspectives / S. Anders, M.G. Blamire, F.m .Buchholz, et. al. // Physica C: Superconductivity. – 2010. –V. 470. –№ 23-24. – P. 2079-2126
20. Dionne, G.F. YBCO/ferrite low-loss microwave phase shifter/ G.F. Dionne, D.E. Oates, D.H. Temme, et al. // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1995. –V. 5. – P. 2083–2086.
21. Парафин, А.Е. Макет СВЧ-генератора с ВТСП дисковым резонатором в цепи обратной связи с низким уровнем фазового шума / А.Е. Парафин, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, М.А. Кревский и др. // Письма в ЖТФ. – 2013. –Т. 39. – №. 23. – С.63-71.
22. Вендик, И.Б. Особенности технологии пленок высокотемпературных сверхпроводников для СВЧ-фильтров /И.Б. Вендик, О.Г. Вендик, К.Н. Земляков и др. // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – №. 9. – С.64-69.
23. Prusseit ,W. Second-Generation HTS conductors/W. Prusseit// Springer. – 2005. – P. 81–96.
24. 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 и др // ЖТФ. –2007. –Т. 77. –В. 10. – С. 103–107.
25. Швейкин, Г.П. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников/ Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, Г.В. Базуев и др. – М.: Наука, 1990. –239 с.
26. Третьяков, Ю.Д. Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и мангатов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин, Е.Г. Перышков и др.//Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 9. – С.954 - 973.

27. Табит А. Ф. А. Получение и свойства наноструктурированных материалов на основе BiFeO_3 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / А. Ф. А. Табит/ Диссертация канд. ф-м. н. - Махачкала, 2015. -132 с.
28. Акопьян, В.А. Сверхпроводимость: методы получения высокотемпературных сверхпроводников /В. Акопьян, И. Паринов, S. Chang //Наука и техника. –2010 . – №2. –р.200.
<http://www.relga.ru/Environ/WebObjects/tgu-www.woa/wa/Main?textid=2556&level1=main&level2=articles>
29. Иванов, А. А. Физические свойства тонких эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ / А. А. Иванов// Дисс. Канд. Физ. мат. наук, Москва. -2003. -121 с.
30. Alok, K. Influence of Interfacial LSMO Nanoparticles/Layer on the Vortex Pinning Properties of YBCO Thin Film/ K. Alok, Neeraj Khare, R. Pinto //J Supercond Nov Magn. –2014. –Vol.27. –р.1021–1026.
31. Jie, Wang. Microstructural and Pinning Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Films Doped with Magnetic Nanoparticles/ Jie Wang, Cheng-Fong Tsai, Zhenxing Bi et.al //IEEE CSC European Superconductivity News Forum . – 2009. –V.19. № 3.–P.3503-3506.
32. Ramzi, A. The critical current density and the vortex pinning in high quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films/ A. Ramzi, A. Taoufik, A. Tirbiyine, et al // J. Condensed Mater. –2009. –V.11. –N2. –р.68-70.
33. Берлин, Е.В. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением/ Е.В. Берлин, Л.А., Сейдман. - М.: Техносфера. –2014. –256 с.
34. Востоков, Н.В. Влияние катионного состава на сверхпроводящие и микроструктурные свойства тонких пленок YBaCuO / Н.В. Востоков, С.В. Грибков, Ю.Н. Дроздов и др. // ФТТ. –2003. –Т. 45. –№ 11. –С.1928-1933.
35. Гапонов, С.В. Формирования микроструктуры пленок YBCO, получаемых методом магнетронного напыления на подложках из фианита/ С.В. Гапонов, С.А. Гусев, Ю.Н. Дроздов и др. //ЖТФ. –2014. –Т. 84. –№10. – с.67-72.

36. Гундарева, И. И. Оптимизация приготовления сверхпроводящих эпитаксиальных $YBa_2Cu_3O_7$ -х пленок как базовых электродов для джозефсоновских переходов / И.И. Гундарева, В. Н. Губанков, Ю. Я. Дивин. //Ж. Радиоэлектроника. –2013. – №3. –С.1-21.
37. Дроздов, Ю.Н. Особенности магнетронного напыления эпитаксиальных пленок YBCO для применений в устройствах сверхпроводниковой электроники/ Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов и др.//ЖТФ. – 2015. – Т. 85. – № 11. – С. 109-116.
38. Iavarone, M. A simple and reliable system for in situ deposition of large-area double-sided, superconducting films /M. Iavarone, A. Andreone, P. Orgiani et.al// Supercond. Sci. Technol.–2000. V.–13. - P. 1441–1446.
39. Воробьев, А.К. Исследование изменений состава мишени высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O при ионном распылении/ А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, М.Н. Дроздови др. //ФТТ. –2000. –№ 4. –с.589-594.
40. Мастеров, Д.В. Изменения элементного состава и микроструктуры мишени $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ при магнетронном распылении/Д.В. Мастеров, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов и др.//ПЖТФ. –2013. – Т.39. –№19. –с.41-50.
41. 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 // ЖТФ. –2009. – Т.79. – №1. – С. 125–128.
42. Востоков, Н.В. Исследование электрофизических и структурных параметров YBCO-пленок, выращенных за несколько ростовых циклов/Н.В.Востоков, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, и др // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 14. –С. 54-59
43. Abdelhadi, M.M. Abnormal Behavior of the Angular Dependence of Resistivity in YBCO Thin Films /M.M. Abdelhadi//J. Supercond. Nov. Magn.– 2011. –P.741–746.

44. Демихов, Т.Е. Влияние радиационного облучения и магнитного поля на критические параметры композитных сверхпроводящих лент на основе ВТСП./ Т.Е. Демихов// Диссер. канд. ф.-м. наук. – Москва, 2016. – 162 с.
45. Ушаков, А.В. Исследование пиннинга магнитного потока в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано ZrO_2 гранулярных композитах/А.В.Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. Т. 99. –№2. –С.105–109.
46. Beshkova, M. Effect of thermal annealing on the properties of the YBCO films grown by DC magnetron sputtering/ M. Beshkova, B. Blagoev, D. Kovacheva, G. Mladenov et al. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. –2009. –V. 11. – № 10. – p. 1537 – 1540.
47. Самойлов, М.И. Метастабильные фазы в пленках YBCO, создаваемые кратковременными отжигами/ М.И. Самойлов, В.А. Сухов, А.Л. Рахманов //ФТТ. — 2003. —Т.45. —№ 1. — с.17-21.
48. Плакида, Н.М. Высокотемпературная сверхпроводимость / Н.М. Плакида /Международная программа образования. М.–1996. –288с.
49. Оболенский, М.А. Возникновение релаксации электросопротивления в монокристаллах YBaCuO под влиянием гидростатическим давления и скачкообразно изменения температуры/ М.А. Оболенский, Д.Д. Балла, А.В. Бондаренко и др.// ФНТ. – 1999. –Т.25. –№12. –С. 1259 -1264.
50. Аль-Тхуаели, С.А.М. Синтез тонких плёнок оксида цинка методом магнетронного распыления при высоких скоростях роста / С.А.М. Аль-Тхуаели// Диссертация канд. ф.-м. н. –Махачкала, 2013. –152с.
51. Helmersson U. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications /U. Helmersson, M. Latteman, J. Bohlmark, A.P. Ehsarian, et.al //Thin Solid Films. – 2006. – V.513. – №1-2. - P.1-24.
52. Кузмичев, А.И. Магнетронные распылительные системы. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления./ А.И. Кузмичев.—Киев: «АВЕРС», 2008. – 244 с.
53. Krupke, R. On the origin of hole formation in YBCO films/ R. Krupke, Z.

- Barkay, G Deutscher // *Physica C: Superconductivity*. – 1997. –V.289. – P.146-150.
54. Воробьев, А.К. Влияние давления рабочего газа на свойства тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников, полученных магнетронным распылением/ А.К. Воробьев, С.В.Гапонов, С.А. Гусев и др // *Письма в ЖТФ*. –1998. –Т. 24. –№ 4. – С. 80-85.
55. Мастеров, Д. В. Магнетронное напыление и исследование пленок высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для применений в пассивных высокочастотных устройствах / Д. В. Мастеров // *Дисс. канд. физ.-мат. наук*, Нижний Новгород – 2009. – 142 с.
56. Гольман, Е.К. Получение толстых пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методом ДС магнетронного напыления/ Е.К. Гольман, Д.А. Плоткин, С.В. Разумов и др. // *Письма в ЖТФ*. –1998. –Том 24. – № 19. –С.89-94.
57. 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 и др. // *Журнал технической физики*. – 2009. –Том. 79. –Вып. 1. –С.125-129.
58. Francis, F. Ch. Industrial applications of low - temperatures plasma physics / F. Ch. Francis // *Phys. Plasmas*. – 1995. – V. 2. – №6. – P. 2164 - 2175.
59. Kirk, J. G. The evolution of a test particle distribution in a strongly magnetized plasma / J. G. Kirk, D. J. Galloway // *Appl. Phys*. – 1982. –V. 24. –№4. – P. 339 - 359.
60. Vriens, L. Energy balance in low - pressure gas discharges / L. Vriens // *J. Appl. Phys*. –1973. –V. 44. –№9. – P. 3980 - 3989.
61. Ligthart, F. A. S. Two - electron group model and electron energy balance in low - pressure gas discharges / F. A. S. Ligthart, R. A. J. Keijser // *J. Appl. Phys*. – 1980. V. – 51. –№10. – P. 5295 - 5299.
62. Kuwahara, K. Application of the Child - Langmuir Law to Magnetron Discharge Plasmas / K. Kuwahara, H. Fujiyama // *IEEE Trans. Plasma. Sci*. – 1994. V.22 – №4. - P. 442 - 448.

63. Бериша, Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Р. Бериша; пер. А.М. Куклин. – М.: Наука. –1986. –Р.448.
64. Behrisch, R. Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV / R. Behrisch, W. Eckstein // New York: Springer-Verlag. – 1981. – P. 336.
65. Майссела, Л. Технология тонких пленок. Справочник. Т.1 // Л. Майссела, Р. Глэнга. Перевод с английского М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – М.: Сов. Радио. 1977. – 664 с.
66. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В. Н. Сыргин. – М.: Радио и связь. – 1982. – 72 с.
67. Исмаилов, А.М. Совершенство структуры и свойства пленок оксида цинка получаемых ионным распылением / А.М. Исмаилов. // Дисс. Канд. ф.-м.н. – Махачкала, 2000.
68. Иванцев, Ю.В. Магнетрон с самокалящимся катодом / Ю.В. Иванцев, Ю.С. Суляев // Материалы конференции «Физика плазмы и плазменные технологии», Минск. – 1997. – Т.4. – с.748-751.
69. Laurikaitis, M. Deposition of Zr-ZrO_x and Y_xO_y films by reactive magnetron sputtering / M. Laurikaitis, J. Cyviene, J. Dudonis // J. Vacuum. – 2005. – V.78. – P.395-399.
70. Cyviene, J. Synthesis of ZrO₂/Y₂O₃ by combined arc and magnetron sputtering technique / J. Cyviene, J. Dudonis, M. Laurikaitis et.al // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. – 180-181. – P.53-58.
71. Kelly, P.J. Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films / P.J. Kelly, P. S. Henderson, R. D. Arnell et.al // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2000. – V.18. – №6. – P.2890-2896.
72. Steenbeck, K. The abrasion of hot silicon targets by reactive sputtering in Ar-O₂ / K. Steenbeck // Thin Solid Films. – 1985. – V.123. – P.239-244.
73. Billard, A. Influence of the target temperature on a reactive sputtering process / A. Billard, D. Merces, F. Perry et.al // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V.116-119. – P.721-726.

74. Merces, D. Hot target sputtering: A new way for high – rate deposition of stoichiometric ceramic films/ D. Merces, F. Perry, A. Billard // Surface & Coatings Technology.– 2006. – V.201. – P.2276- 2281.
75. Аль-Тхуаели, С.А. Синтез эпитаксиальных пленок оксида цинка методом магнетронного распыления в условиях воздействия потока микрочастиц на растовую поверхность/С.А. Аль-Тхуаели, Р.А. Рабаданов, А.М. Исмаилов и др. // Вестник ДГУ. Естественные науки. – Махачкала 2012.– Вып.1.– с.34-37.
76. Берлин, Е.В. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии /Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман –М.: «Техносфера». –2010. – С.528.
77. Рабаданов, М.Х. Способ получения материалов на основе $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ /М.Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, Ш.Ш. Хидиров и др. //Патент № 2486161. (RUS 2486161 from 06/27/2013) Бюл. №17.
78. Гаджимагомедов, С.Х. Керамические материалы на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученные из нанопорошков/С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов и др.//Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – №. 1 С. 9-16.
79. Гаджимагомедов, С.Х. Получение наноструктурированных материалов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /С.Х. Гаджимагомедов, М.П. Фараджева, А.Ф. Табит и др.//Вестник Дагестанского государственного университета. –2014. – № 1. –С. 9-16.
80. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. –Т. 46. –№ 5. – С.50-56.
81. Алымов, М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов/ М.И. Алымов, В.А. Зеленский. –М.: МИФИ – 2005 – 52 с.
82. Chen, I.W. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final stage grain growth / I.-W. Chen, X.H. Wang// Nature. –1996. –V. –№ 9. – P.168-171.

83. Mishra, R.S. Plasma activated sintering of nanocrystalline γ -Al₂O₃/ R.S. Mishra, J.A. Schneider, J.F. Shackelford et. al.// Nanostr. Mat. –1995. –V. 5.– № 5. –P.525-544.
84. Tanaka, S. Physical properties and superconductivity of layered perovskite oxides/ S. Tanaka, S. Uchida, H. Takagi, et al//International journal of Modern Physics B. – 1987. –V.1. – №.34. – P.755-772.
85. Guttler, B. Quantitative evaluation of the oxygen content in YBa₂Cu₃O_{7- δ} epitaxially grown thin films using near-infrared excited Raman spectrometry/ B. Guttler, H.L. Dewing, R.N. Basu, D. Schiel// Physica C: Superconductivity. – 1995. – V. 251. – № 2. – P. 165-170.
86. Maroni, V.A. On-line Characterization of YBCO Coated Conductors Using Raman Spectroscopy Methods/ V.A. Maroni, J. L. Reeves, G. Schwab//Appl. Spectroscopy. – 2007. – V. 61. –№ 4. – p. 359-366.
87. Фалей М. И. Приготовление, свойства и применения ВТСП пленок, переходов и ПТ СКВИДов.
http://www.cplire.ru/html/lab234/Lectures/04_Talk%20Faley-Moscow2012-%20multilayer%20HTc%20SQUIDs.pdf
88. <http://www.slavna.ru/stran/tableZaidel.htm>

Приложение

Структура получаемой пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ из базы данных Tescan[®]TF20 и эмиссионные спектры разрядов при магнетронном распылении мишеней из микрокристаллической и нанокристаллической керамик.

Name and formula

Reference code: 00-038-1433
 PDF index name: Barium Copper Yttrium Oxide
 Empirical formula: $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{Y}$
 Chemical formula: $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{YO}_7$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: Pmmm
 Space group number: 47

a (Å): 3.8856
 b (Å): 11.6804
 c (Å): 3.8185
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Volume of cell: 173.30
 Z: 1.00

RIR: -

Comments

Color: Black
 General comments: Superconductor with Tc of 92 K.
 Sample preparation: The sample was obtained from F. Beech of the Reactor Radiation Division, NBS. A stoichiometric mixture of CuO , Y_2O_3 and BaCO_3 were intimately mixed and fired at 500 C overnight. Reaction with container was avoided by placing the pellet on a support of the same material. The resulting powder was ground and pressed into pellets and refired at 900 C overnight. The pellets were reground, pressed and fired at 950 C overnight. Final annealing took place at 750 C for 27 hours under oxygen.
 Structure: The structure was determined by Siearist, T. and Sunshine, S. et al. (1). The sample was characterized by neutron Reitveld refinement technique by A. Santoro, at NBS. The compound was first reported by Cava and Batlogg.
 Analysis: The oxygen content was analyzed by differential thermal gravimetric analysis.
 Temperature: The temperature of data collection was 25.5 C.

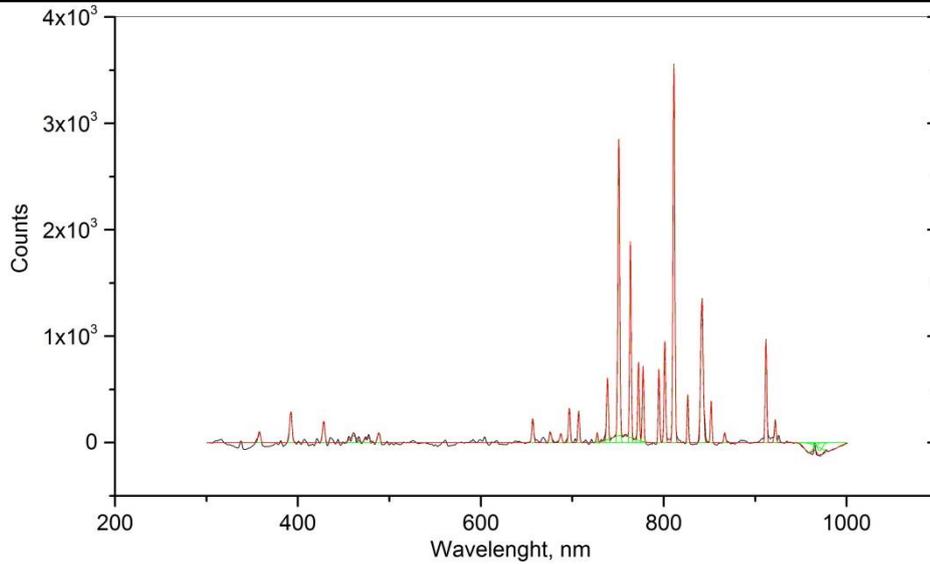
References

Primary reference: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), *ICDD Grant-in-Aid* (1987)
 Structure: 1. Siegrist T., Sunshine, S., Murphy, D., Cava, R., Zahurak, S., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **35**, 7137, (1987)
 Unit cell: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., *Powder Diffraction* **2**, 192, (1987)

Peak list

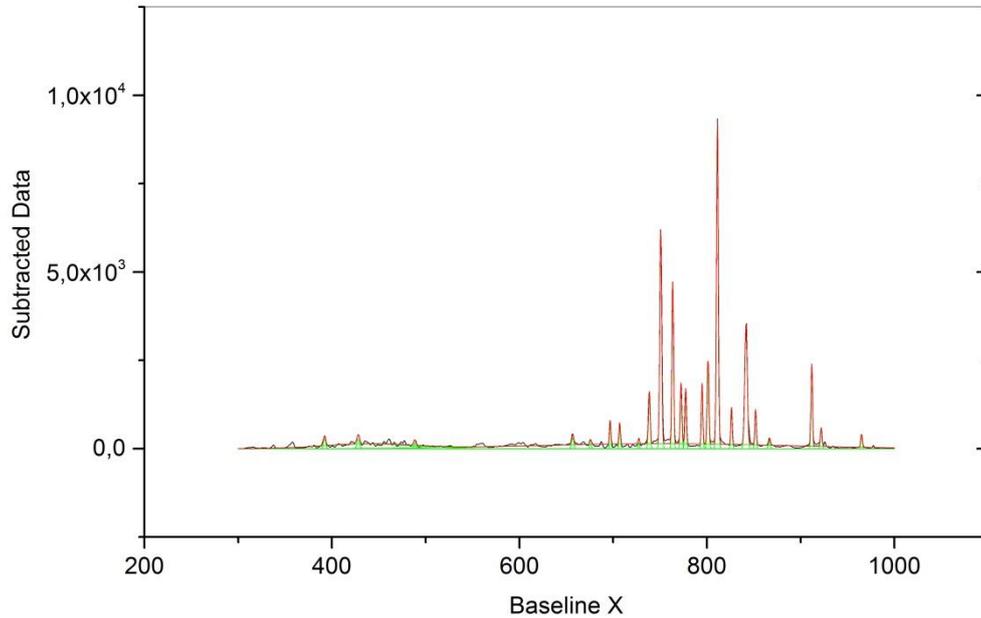
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	0	11.68900	7.557	1.0
2	0	2	0	5.83612	15.169	4.0
3	0	3	0	3.89125	22.835	10.0
4	0	0	1	3.81884	23.274	4.0
5	1	2	0	3.23460	27.554	3.0
6	0	2	1	3.19605	27.893	5.0
7	0	4	0	2.91753	30.618	1.0
8	1	3	0	2.74962	32.538	55.0
9	0	3	1	2.72486	32.842	100.0
10	1	1	1	2.65306	33.757	2.0
11	1	2	1	2.46823	36.370	3.0
12	0	5	0	2.33573	38.512	13.0
13	0	4	1	2.31911	38.799	5.0
14	1	3	1	2.23167	40.384	14.0
15	1	4	1	1.99093	45.524	2.0
16	0	6	0	1.94613	46.633	22.0
17	2	0	0	1.94252	46.725	21.0
18	0	0	2	1.90958	47.580	12.0
19	1	5	1	1.77322	51.495	4.0
20	1	6	0	1.74082	52.526	3.0
21	0	6	1	1.73447	52.733	4.0
22	0	3	2	1.71437	53.400	2.0
23	0	7	0	1.66831	54.997	2.0
24	2	2	1	1.65952	55.313	1.0
25	1	6	1	1.58371	58.207	26.0
26	1	3	2	1.56851	58.826	13.0
27	1	7	0	1.53344	60.309	1.0
28	0	7	1	1.52919	60.494	1.0
29	2	5	0	1.49388	62.080	2.0

Peak Analysis 100 mA micro



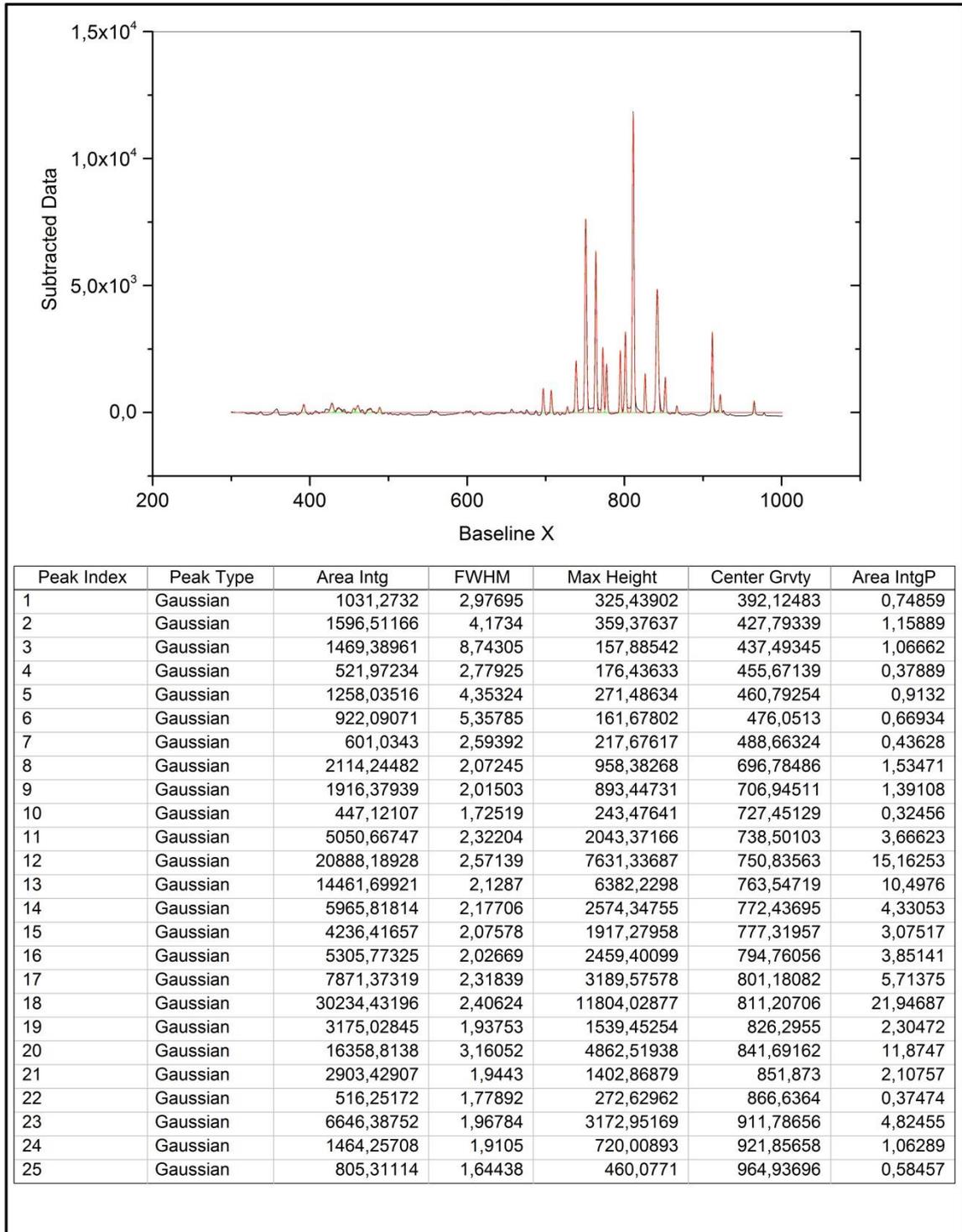
Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	343,18939	3,1282	103,06394	357,69046	0,72814
2	Gaussian	949,09705	3,12975	284,88419	392,18629	2,0137
3	Gaussian	637,83101	2,9447	203,48505	428,12159	1,35328
4	Gaussian	625,68564	8,99708	65,33144	460,61068	1,32752
5	Gaussian	356,63635	5,95975	56,21674	475,90081	0,75667
6	Gaussian	313,75836	3,09841	95,13141	488,2107	0,6657
7	Gaussian	590,59992	2,48841	222,9664	656,71575	1,25307
8	Gaussian	299,26264	2,84983	98,65086	676,01354	0,63494
9	Gaussian	240,7007	2,71868	83,17397	687,33427	0,51069
10	Gaussian	741,7324	2,14161	325,3683	696,73067	1,57373
11	Gaussian	633,25601	1,98642	299,48547	706,9394	1,34358
12	Gaussian	166,21791	1,75326	89,06362	727,26568	0,35266
13	Gaussian	1311,16274	2,10973	583,84428	738,37662	2,78189
14	Gaussian	6897,9288	2,31271	2801,98702	750,78195	14,63532
15	Gaussian	2087,3559	28,7023	68,31995	753,96922	4,42874
16	Gaussian	3723,655	1,89982	1841,30463	763,49183	7,90047
17	Gaussian	1546,50394	1,97321	736,28292	772,40201	3,28121
18	Gaussian	1428,96892	1,89365	708,91132	777,28227	3,03184
19	Gaussian	1322,75845	1,79629	691,78522	794,71965	2,80649
20	Gaussian	2117,5913	2,08564	953,82809	801,13231	4,49289
21	Gaussian	8492,6425	2,2527	3541,6638	811,08354	18,01882
22	Gaussian	832,90714	1,71692	455,73758	826,21893	1,76718
23	Gaussian	4595,53288	3,2388	1332,96791	841,68114	9,75033
24	Gaussian	742,08714	1,77622	392,48691	851,8129	1,57448
25	Gaussian	229,46104	2,30366	93,57493	866,67953	0,48685
26	Gaussian	1989,25574	1,94602	960,31115	911,73065	4,2206
27	Gaussian	495,64437	2,31164	201,42717	921,78283	1,05161
28	Gaussian	-1066,23709	11,11094	-90,15102	958,65267	-2,26223
29	Gaussian	-547,12302	6,7847	-75,75692	970,45437	-1,16083
30	Gaussian	-1807,28398	22,44592	-76,76938	980,04699	-3,83451

Peak Analysis 200 mA micro

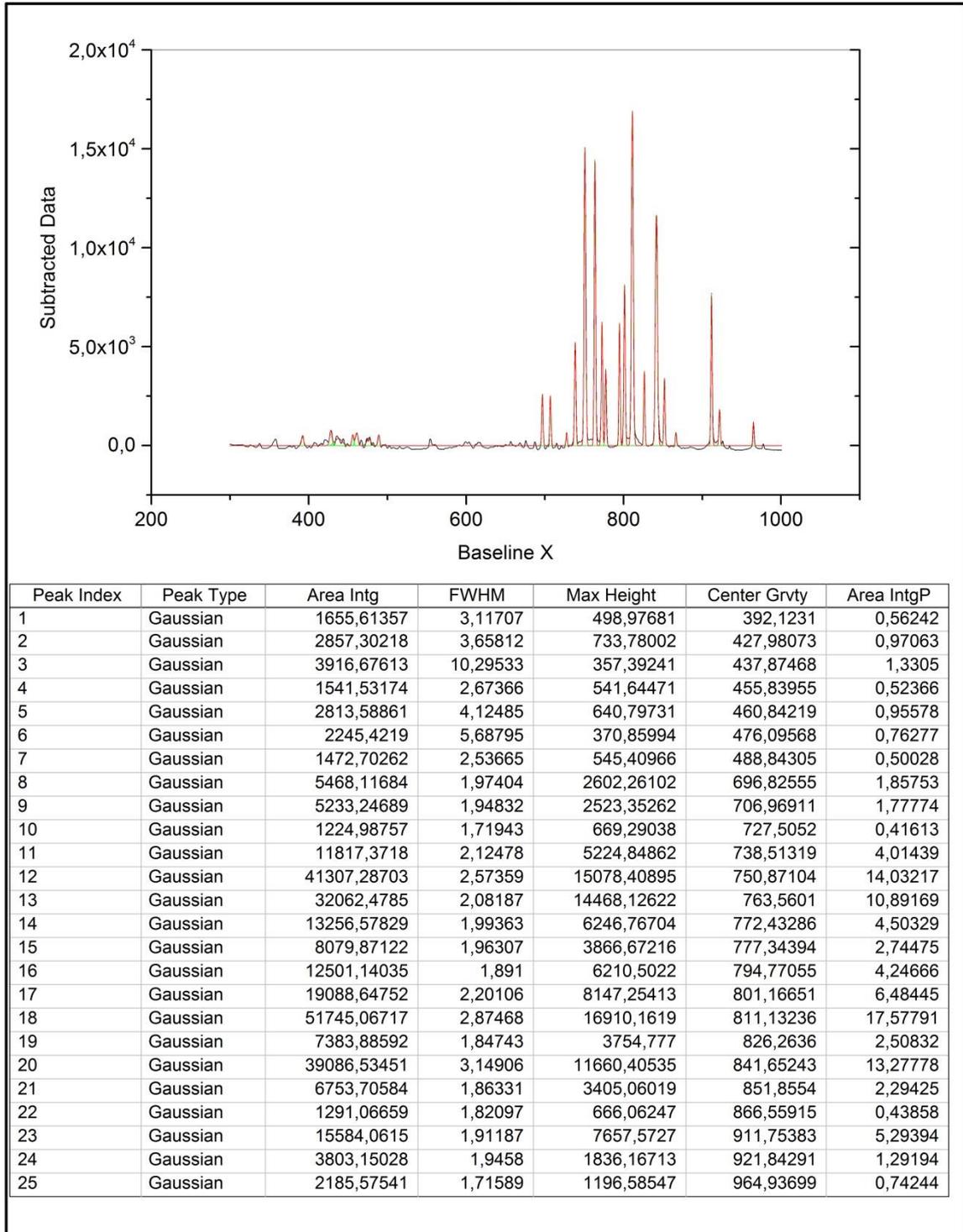


Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	884,74358	3,0241	274,84614	392,09678	0,56556
2	Gaussian	907,76644	3,18112	268,07876	428,0266	0,58028
3	Gaussian	15668,25319	110,65462	133,22651	438,74329	10,01575
4	Gaussian	455,78759	2,7568	155,31923	488,4484	0,29136
5	Gaussian	873,34948	2,69648	304,26926	656,7508	0,55828
6	Gaussian	311,59636	2,0777	140,8892	675,8281	0,19918
7	Gaussian	1348,67138	1,85964	681,31207	696,74796	0,86212
8	Gaussian	1158,94779	1,78591	609,63685	706,94366	0,74084
9	Gaussian	253,50908	1,44114	165,25507	727,37347	0,16205
10	Gaussian	3397,51671	2,1553	1480,88959	738,43239	2,17182
11	Gaussian	15534,76655	2,40877	6058,6638	750,6956	9,93042
12	Gaussian	45265,94802	317,10903	138,58058	750,69567	28,93573
13	Gaussian	10034,15726	2,0286	4646,78979	763,52217	6,41422
14	Gaussian	3751,81225	2,04424	1724,15918	772,38535	2,3983
15	Gaussian	3219,38282	1,91612	1578,40262	777,29203	2,05795
16	Gaussian	3379,83205	1,83914	1726,42627	794,75584	2,16052
17	Gaussian	5352,66797	2,1285	2362,46555	801,14246	3,42163
18	Gaussian	21784,1548	2,23784	9144,90543	811,16933	13,92527
19	Gaussian	1998,15309	1,77525	1057,39588	826,26282	1,2773
20	Gaussian	11618,14944	3,19725	3413,71999	841,67129	7,42677
21	Gaussian	2011,84831	1,85709	1017,72666	851,82616	1,28605
22	Gaussian	512,11979	2,28522	210,52881	866,64474	0,32737
23	Gaussian	4743,07126	1,9201	2320,62045	911,7346	3,03195
24	Gaussian	1184,29429	2,12578	523,36998	921,80791	0,75705
25	Gaussian	785,67898	1,99117	370,68546	964,93979	0,50224

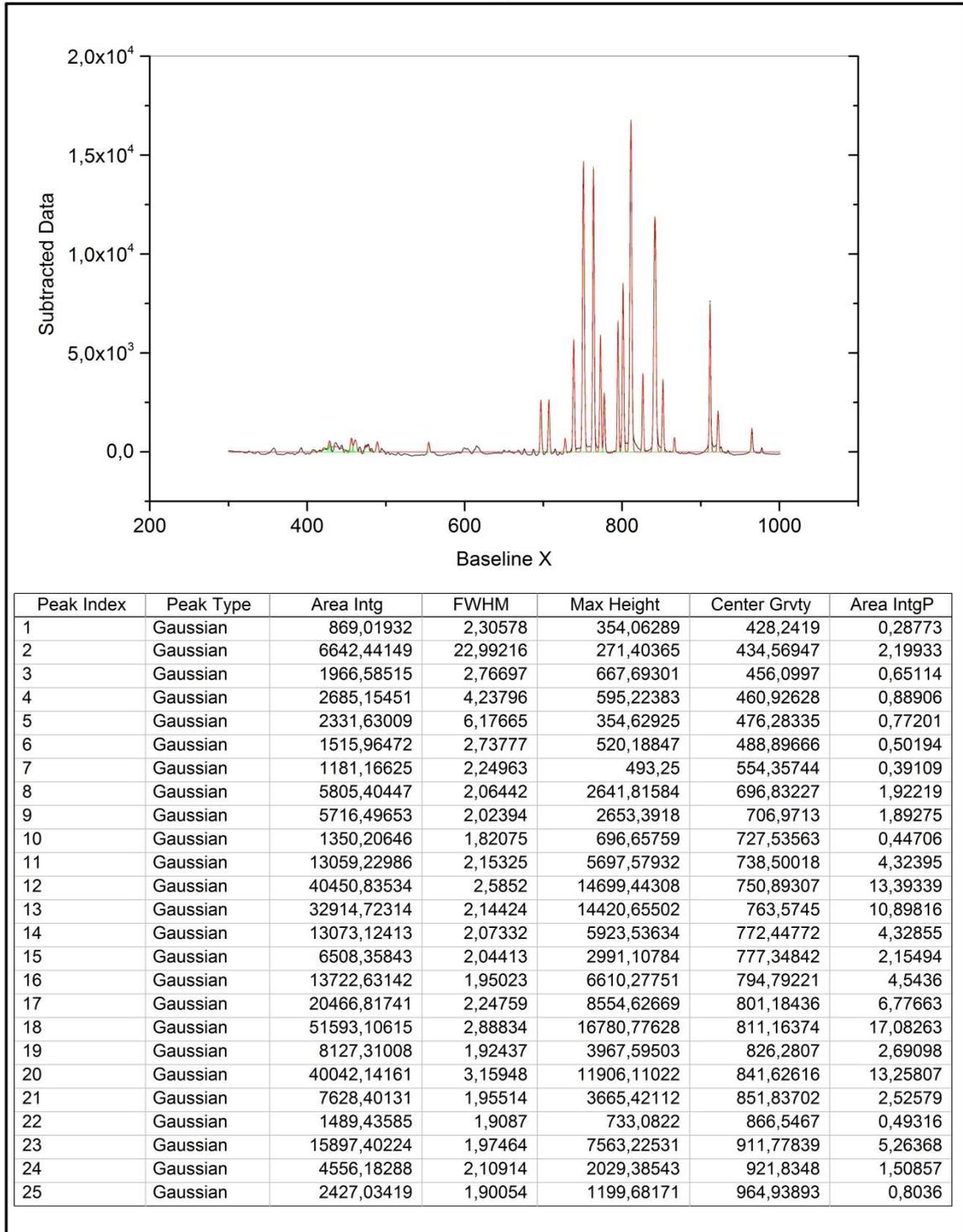
Peak Analysis 300 mA micro



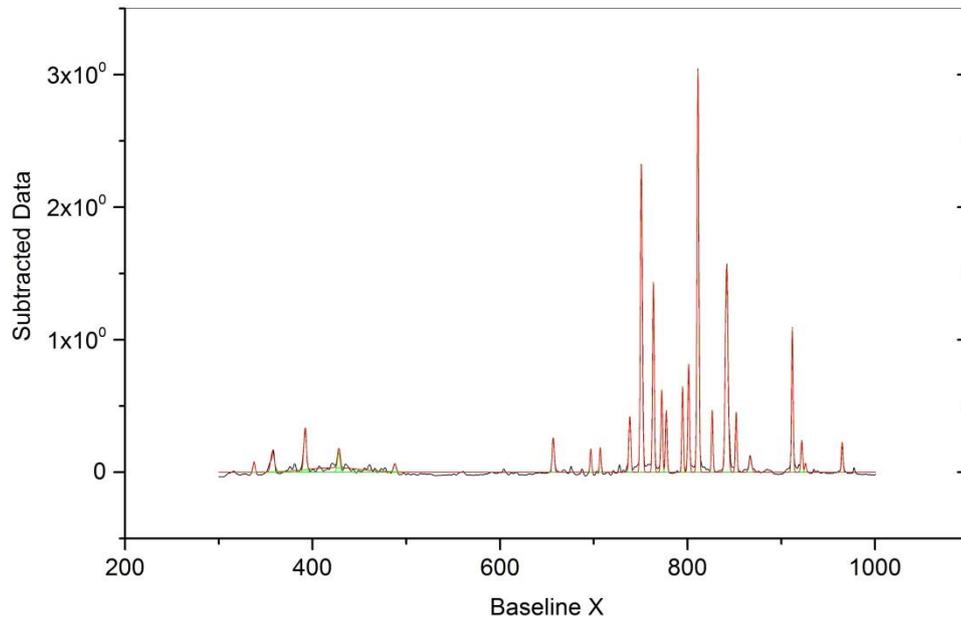
Peak Analysis 400 mA micro



Peak Analysis 500 mA micro

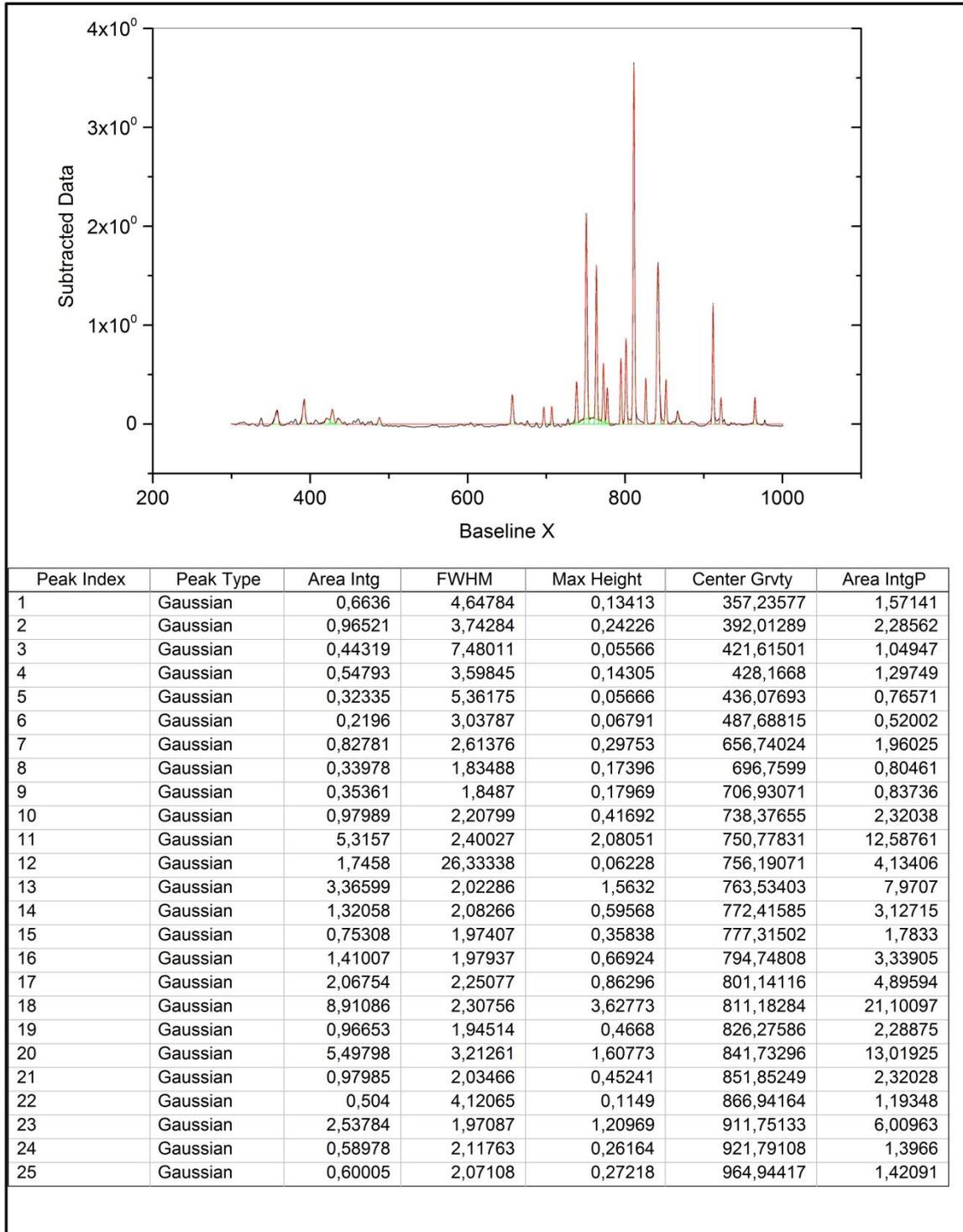


Peak Analysis 100 mA nano

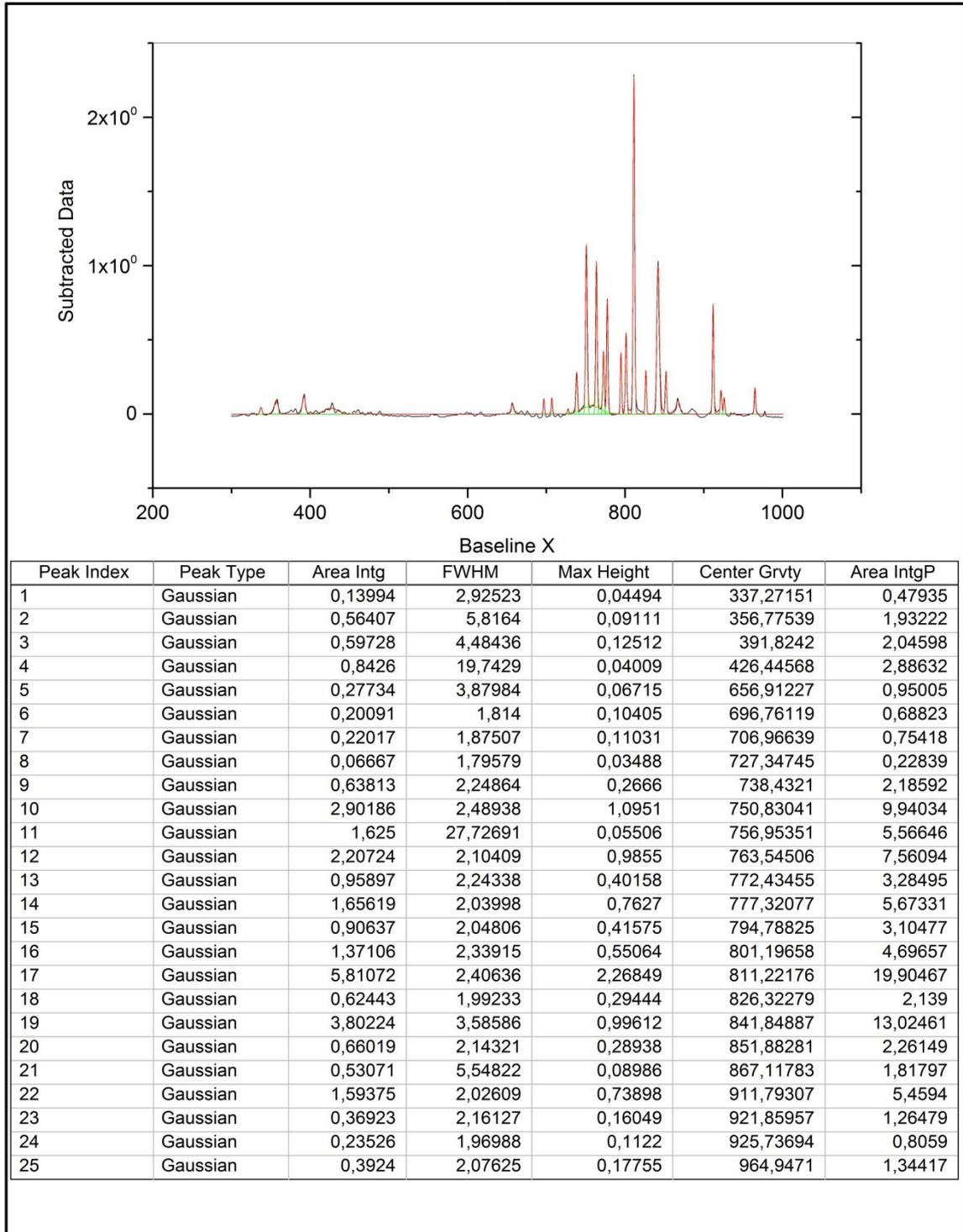


Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	0,19738	2,334	0,07945	337,60194	0,47657
2	Gaussian	0,75167	4,58672	0,15395	357,35194	1,81483
3	Gaussian	1,09112	3,28667	0,31188	392,04551	2,63441
4	Gaussian	2,51209	67,24436	0,0351	423,1575	6,06522
5	Gaussian	0,5332	3,41898	0,14651	427,93916	1,28735
6	Gaussian	0,204	3,02167	0,06342	487,70298	0,49253
7	Gaussian	0,70007	2,52592	0,26037	656,73126	1,69026
8	Gaussian	0,35679	1,89424	0,17695	696,76768	0,86144
9	Gaussian	0,37625	1,87874	0,18814	706,97529	0,90843
10	Gaussian	1,08145	2,41404	0,42085	738,37231	2,61106
11	Gaussian	6,03957	2,4388	2,32647	750,78786	14,58199
12	Gaussian	3,16901	2,07096	1,43755	763,54011	7,6513
13	Gaussian	1,39954	2,11496	0,62166	772,41182	3,37906
14	Gaussian	0,99511	2,01448	0,46406	777,30527	2,40259
15	Gaussian	1,33334	1,92925	0,64926	794,74826	3,21922
16	Gaussian	1,91597	2,20067	0,8179	801,16706	4,62594
17	Gaussian	7,54831	2,34369	3,02564	811,12657	18,22472
18	Gaussian	0,94862	1,90049	0,46891	826,28292	2,29035
19	Gaussian	5,45332	3,3149	1,54546	841,71353	13,16655
20	Gaussian	0,95011	1,96369	0,45454	851,8521	2,29395
21	Gaussian	0,42316	3,37403	0,11782	866,91323	1,02169
22	Gaussian	2,26483	1,96402	1,08332	911,7563	5,46822
23	Gaussian	0,54342	2,19195	0,2329	921,80023	1,31204
24	Gaussian	0,14149	1,94657	0,06829	925,72046	0,34162
25	Gaussian	0,48819	2,02277	0,22673	964,92563	1,17869

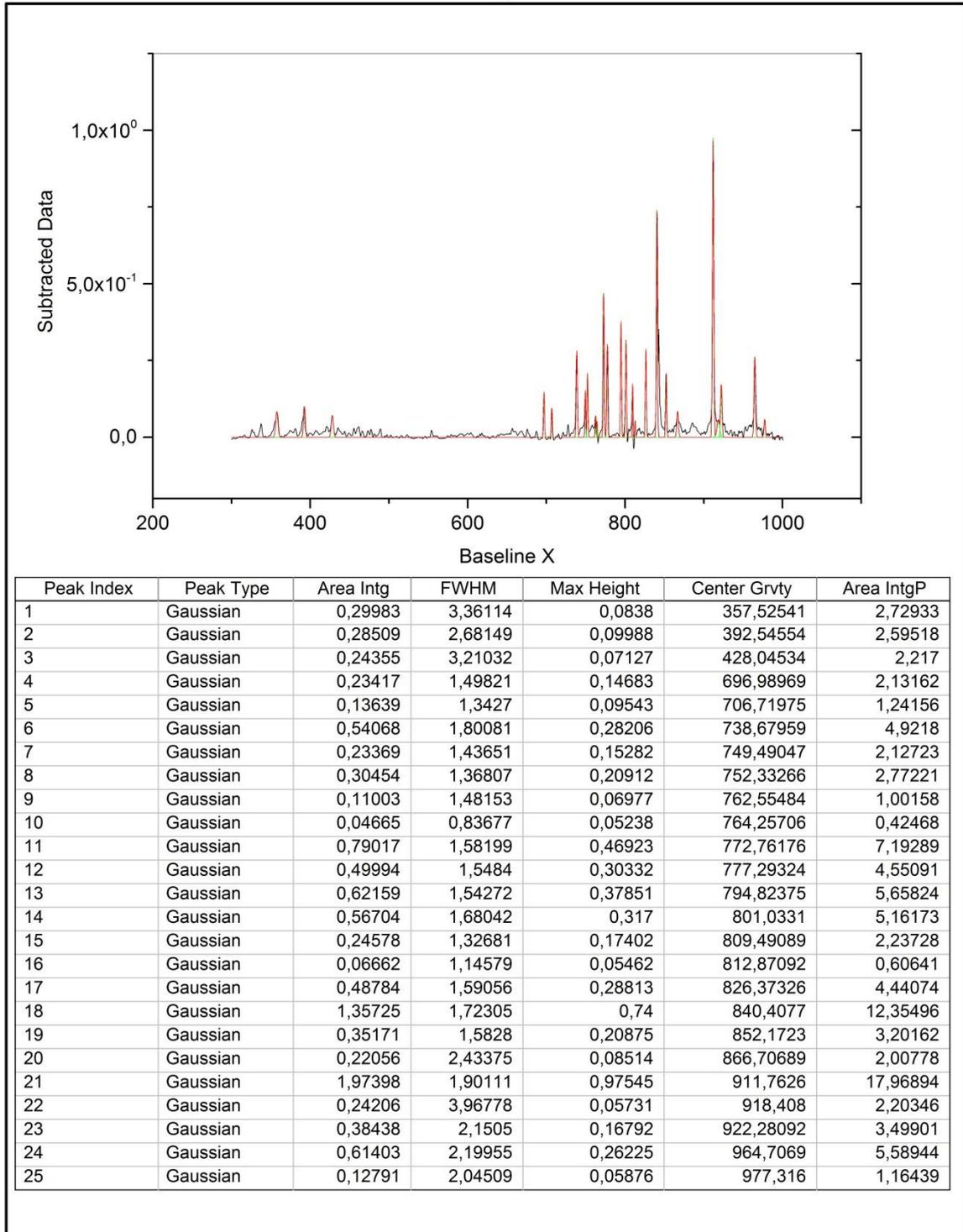
Peak Analysis 200 mA nano



Peak Analysis 300 mA nano



Peak Analysis 400 mA nano



Peak Analysis 500 mA nano

