

**Учреждение Российской академии наук
Институт Физики Микроструктур РАН**

На правах рукописи

Мастеров Дмитрий Вячеславович

**Магнетронное напыление и исследование
пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
для применений в пассивных высокочастотных устройствах**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
академик С.В. Гапонов

Нижний Новгород - 2009

Введение

Актуальность темы

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

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

Одним из методов роста тонких пленок YBCO является магнетронное напыление. Этот метод входит в число наиболее развитых и универсальных способов получения различных пленок, поэтому он продолжает широко применяться и в условиях появления новых конкурентоспособных процессов осаждения пленок [12, 13]. Как правило, при магнетронном напылении YBCO используются многокомпонентные мишени состава близкого к стехиометрии “1-2-3” ($\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Однако наличие большого количества взаимовлияющих факторов, определяющих процессы ионного распыления многокомпонентной мишени, транспорт распыленных атомов к подложке и собственно рост YBCO пленки в условиях газового разряда, приводит к значительным и трудно контролируемым отклонениям элементного состава пленок от состава мишени. Между тем элементный состав определяет как структурные, так и электрофизические свойства пленок. Измененное соотношение компонентов на поверхности роста пленки порождает процессы атомных замещений Ba-Y и образование Cu-вакансий в элементарной ячейке кристалла YBCO, что ухудшает сверхпроводящие свойства пленок. С другой стороны, в ряде работ показано, что YBCO пленки с высокими электрофизическими характеристиками всегда имеют отклонения в своем интегральном катионном составе от стехиометрии “1-2-3”, приводящие к выделению частиц вторичных фаз [14]. В результате формируется гетерогенная система, состоящая из пленки стехиометрической фазы “1-2-3” и частиц вторичных фаз, как правило, CuO и Y_2O_3 . Наличие крупных CuO-частиц с типичными размерами 0.5 мкм и поверхностной плотностью до 10^8 см^{-2} является одной из проблем при реализации многослойных структур на основе ВТСП [14, 15].

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

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось исследование особенностей магнетронного напыления пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и реализация простой, удобной, надежной системы магнетронного напыления высококачественных пленок для применений в электронных устройствах.

Научная новизна

1. Посредством усовершенствованного послойного оже-анализа с низкой энергией распыляющих ионов получена детальная информация об изменениях элементного состава в приповерхностной области YBCO мишени, возникших в результате ее магнетронного распыления; и об изменениях в составе YBCO пленок, вызванных селективной десорбцией компонентов в процессе осаждения. С помощью оже-анализа поперечных сколов образцов количественно определены изменения элементного состава в объеме YBCO мишени, то есть степень ее деградации в процессе эксплуатации. С привлечением тест-структур продемонстрированы способы повышения информативности послойного оже-анализа – варьирование энергии и угла наклона распыляющих ионов при условии устранения инструментальных погрешностей.
2. Исследованы зависимости свойств YBCO пленок, получаемых в магнетронной системе напыления $90^\circ \text{ off-axis}$ конфигурации, от элементного состава используемых мишеней. В данной системе напыления с использованием обогащенных по меди мишеней получены YBCO пленки, не содержащие на поверхности крупных частиц вторичных фаз CuO и имеющие высокие сверхпроводящие транспортные характеристики: критическая температура $T_c \geq 88 \text{ K}$, критический ток J_c (77 K) до $4 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$. Высокие значения критического тока коррелируют с наличием в данных пленках мелких преципитатов Y_2O_3 , являющихся вероятными центрами пиннинга вихрей.
3. Обнаружено, что магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных (50-100 Па) давлениях приводит к возникновению газовых потоков, влияющих на скорость роста. Снижение скорости роста YBCO пленок при заданном токе разряда происходит вследствие снижения напряжения разряда в результате оксидизации распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода. Оксидизация мишени приводит к увеличению коэффициента эмиссии вторичных электронов и снижению напряжения магнетронного разряда при заданном токе источника.

4. Показано, что скорость осаждения в реализованной *on-axis* системе напыления может быть повышена без ухудшения свойств получаемых YBCO пленок путем перемещения мишени в область с меньшей величиной индукции магнитного поля и соответствующего повышения рабочего напряжения при фиксированном токе разряда.
5. Обнаружено, что величина разориентации блоков мозаики в направлении оси “с” в YBCO пленках, получаемых в системе напыления конфигурации *on-axis*, линейно коррелирует с напряжением магнетронного разряда при рабочем давлении до 100 Па. Это дает возможность оптимизировать технологические режимы напыления пленок с учетом уменьшения напряжения разряда по мере распыления мишени.
6. Обнаружено отсутствие корреляции между статическими характеристиками изготовленного из пленки YBCO высокочастотного ВТСП-контура и его добротностью. Сделан вывод о существовании в YBCO пленках специфических механизмов высокочастотных потерь, играющих доминирующую роль в мегагерцовом диапазоне частот.

Практическая значимость

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

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

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

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

4. В планарной MPC *on-axis* конфигурации с простейшей магнитной системой без экранирующих электродов и высоковакуумной откачки получены двусторонние YBCO пленки с

высокими структурными и электрофизическими характеристиками: T_c до 90 К, J_c до 4 МА/см², R_S (10 ГГц, 77 К) < 1 мОм, $\gamma = \rho_{300K}/\rho_{100K} \geq 3$. Скорость осаждения пленок без ухудшения качества существенно (в 2-2.5 раза) повышена за счет оптимизации индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени. Повышение скорости осаждения в этих условиях связано с потоковыми процессами в газовой среде.

5. Полученные результаты подтверждены характеристиками изготовленных высокочастотных фильтров. Дисковые резонаторы на частоты 3.5 Гц и 10 ГГц имеют собственную добротность более 2×10^4 при температуре 77 К. Эти характеристики соответствуют мировому уровню. Лучшие одиночные резонансные контуры имеют собственную добротность более 2×10^5 на частотах 38 МГц и 66 МГц при температуре 77 К. Перестраиваемые контуры имеют добротность более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки частоты (10-30 МГц). Это существенно (в несколько раз) выше результатов других групп.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Метод элементного оже-анализа позволяет количественно оценить изменения в составе YBCO мишеней, сформировавшиеся в процессе магнетронного распыления, и изменения в составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов с поверхности роста под воздействием ионов плазмы. Полностью разделены эффекты ионного распыления при послойном анализе и магнетронном распылении в условиях минимизации аппаратных погрешностей оже-спектрометра.
2. Экспериментально показано, что критическая температура и критический ток YBCO пленок, получаемых в магнетронной напылительной системе конфигурации $90^\circ \text{ off-axis}$, в большой степени определяются отношением концентраций Cu/Ba в используемых мишенях. В данной конфигурации системы напыления определены условия роста, при которых YBCO пленки, получаемые из стехиометрических и обогащенных медью мишеней, не содержат Cu-обогащенных преципитатов и имеют сверхпроводящие характеристики: $T_c \geq 88$ К, J_c (77 К) не ниже 1×10^6 А/см².
3. В планарной магнетронной системе напыления *on-axis* конфигурации с простейшей магнитной системой, без экранирующих электродов и высоковакуумной откачки получены YBCO пленки с высокими структурными и электрофизическими характеристиками, пригодные для высокочастотных применений. На основе данных пленок изготовлены дисковые СВЧ резонаторы с добротностью более 2×10^4 на частотах 3.5 Гц и 10 ГГц, а также ВЧ

контуры с собственной добротностью $Q_0 > 10^5$ на частотах 38 МГц и 66 МГц при температуре 77 К. Критическим параметром, определяющим качество пленок, является давление рабочей смеси.

4. Магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных (50-100 Па) давлениях приводит к возникновению газовых потоков, влияющих на скорость роста. Снижение скорости роста YBCO пленок при заданном токе источника в системе *on-axis* происходит вследствие снижения напряжения разряда в результате окисления распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода.
5. Скорость осаждения YBCO пленок в MPC *on-axis* конфигурации может быть существенно (в 2-2.5 раза) увеличена без ухудшения свойств получаемых пленок за счет уменьшения величины индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени и соответствующего повышения рабочего напряжения.

Личный вклад автора в полученных результатах

Вклад автора в совместных с соавторами исследованиях следующий:

- меньший в исследовании тест-структур методом послойного элементного оже-анализа с высоким разрешением по глубине [A1, A2, A6].
- основной в исследовании YBCO мишеней и пленок методом оже-спектроскопии и равнозначный – в интерпретации результатов [A3-A5].
- основной в исследовании влияния элементного состава мишеней на сверхпроводящие и микроструктурные свойства пленок YBCO, получаемых методом магнетронного напыления [A7-A9].
- равнозначный в разработке планарной магнетронной напылительной системы *on-axis* конфигурации и основной - в исследовании особенностей получения YBCO пленок в данной системе [A10, A11].
- равнозначный в изготовлении и исследовании элементов пассивных высокочастотных приборов на основе YBCO пленок [A12-A16].

Апробация полученных результатов работы

Результаты данной работы опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, а также докладывались на всероссийских и международных конференциях: “The 1998 Applied Superconductivity Conference”(Palm Desert, California, 1998 год), рабочее совещание «Рентгеновская оптика - 2000» (Нижний Новгород, 2000 год), “Scanning Probe Microscopy – 2002”,

Workshop (Нижний Новгород, 2002 год), «Белорусский семинар по зондовой микроскопии (БелСЗМ-5)» (Минск, 2002 год), «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости - ФПС'06», (Москва, 2006 год), «XV Координационный научно-технический семинар по СВЧ технике», (Нижний Новгород, 2007 год), «Пассивные электронные компоненты-2008» (Нижний Новгород, 2008 год). Кроме того, результаты данной работы были доложены на семинарах в Институте физики микроструктур РАН.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, из которых 13 статей в реферируемых журналах и 3 - в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации

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

Основное содержание диссертации

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

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

Глава 2 посвящена исследованию возможностей метода электронной оже-спектроскопии в приложении к керамическим YBCO мишеням и пленкам, получаемым при магнетронном распылении этих мишеней. Контроль элементного состава получаемых пленок и используемых мишеней аналитическими методами необходим для установления закономерностей формирования состава и структуры пленок в ходе ростового процесса. В данной главе изложены основы метода электронной оже-спектроскопии и основное внимание уделено послойному

элементному анализу образцов. Информативность этого метода зависит, прежде всего, от достигаемого разрешения по глубине. Поэтому с целью выяснения оптимальных условий послойного оже-анализа было исследовано распределение элементов по глубине в «тест-структурах»: металлических сверхрешетках и полупроводниковых гетероструктурах. В результате оптимизации процесса послойного анализа получено разрешение по глубине 1.2-1.5 нм, которое определяется только глубиной выхода оже-электронов и атомным перемешиванием. В главе рассмотрены основные физические и технологические факторы, определяющие разрешение по глубине, продемонстрировано влияние параметров ионного распыления на анализируемую структуру. Использование оже-анализа позволило получить информацию о процессах, определяющих состав YBCO пленок: изменение состава многокомпонентной мишени в результате преимущественного распыления и диффузии компонентов из объема; селективное распыление и/или десорбция адатомов компонентов с поверхности роста в результате бомбардировки ионами плазмы.

В **Главе 3** приводятся результаты исследований влияния катионного состава YBCO мишеней на сверхпроводящие свойства и микроструктуру пленок, получаемых методом магнетронного напыления в системе 90° *off-axis* конфигурации. Необходимость варьирования интегрального элементного состава пленок возникает в целях оптимизации их сверхпроводящих и/или структурных свойств, так как установлено, что независимо от метода получения YBCO пленок (лазерное, магнетронное, электронно-лучевое (co-evaporation) напыление, металлоорганический синтез), оптимум их сверхпроводящих свойств достигается не в области стехиометрического состава “1-2-3” [7, 14]. Пленки с высокими электрофизическими характеристиками получаются, как правило, при значительном обогащении конденсата медью. Избыточная медь выделяется в частицы вторичных фаз – преципитаты CuO. В общем случае YBCO пленка состоит из стехиометрической матрицы и включенных в нее различных преципитатов. Частицы CuO имеют характерные размеры ~ 0.5 мкм и поверхностную плотность до 10^8 см⁻². Это затрудняет применение данных пленок в многослойных структурах, для которых необходимы гладкие пленки. С другой стороны, частицы Y₂O₃ имеют нанометровые размеры и являются эффективными центрами пиннинга вихрей. Чтобы минимизировать изменения состава растущей пленки вследствие радиационной десорбции адатомов следует располагать подложку вне зоны тлеющего разряда. Это условие в большой степени выполняется в магнетронной напылительной системе конфигурации 90° *off-axis*. Установлено, что основные сверхпроводящие свойства получаемых YBCO пленок определяются отношением concentra-

ций Cu/Ba в используемых мишенях. При использовании для напыления как стехиометрических, так и обогащенных медью мишеней, были получены YBCO пленки, не содержащие крупных преципитатов CuO и имеющие сверхпроводящие характеристики: $T_c \geq 88$ К, J_c (77 К) не ниже 1×10^6 А/см². Пленки из мишеней с пониженным относительно стехиометрии отношением Cu/Ba обладают плохими сверхпроводящими свойствами во всем диапазоне температур осаждения. Лучшие транспортные характеристики (J_c (77 К) до 4×10^6 А/см²) имеют пленки из мишеней с повышенным соотношением Cu/Ba. Установлено также, что повышенные значения критического тока получаемых пленок коррелируют с наличием в них мелких кристаллических включений Y₂O₃, которые являются вероятными центрами пиннинга вихрей.

В Главе 4 подробно рассматриваются особенности получения высококачественных YBCO пленок в упрощенной планарной магнетронной напылительной системе *on-axis* конфигурации. Магнетронное осаждение ВТСП существенно отличается от напыления традиционных для этого метода материалов – пленок металлов, сплавов и диэлектриков. Дело в том, что в целях термализации частиц плазмы тлеющего разряда, осаждение ВТСП пленок происходит, как правило, при давлениях рабочей смеси в десятки паскалей. При этом движение распыленных атомов от мишени к подложке становится диффузионным, а главное преимущество магнетронного метода перед простыми диодными системами напыления – возможность более эффективного распыления материала мишени – становится не столь принципиальным как при низких (ниже 1 Па) давлениях. Кроме того, при рабочих давлениях до 100 Па термализация эмитированных мишенью энергичных атомов приводит к нагреву и движению газовой среды как целого – возникает газовый поток [16]. С практической точки зрения магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных давлениях представляет собой эпитаксию из газовой-паровой фазы, а катодный узел является источником YBCO-компонентов. Магнитная ловушка магнетрона обеспечивает существование разряда при более низких (относительно диодных систем) рабочих напряжениях, что необходимо для минимизации влияния высокоэнергетичных частиц плазмы на растущую пленку. Кроме того, конфигурация магнитного поля определяет границы зоны эрозии мишени. В этих условиях целесообразно выбирать наиболее простую, удобную в эксплуатации конфигурацию системы напыления. В главе приведены примеры характеристик полученных пленок, изучены долговременные (десятки часов) изменения параметров магнетронного разряда и свойств получаемых пленок, связанные с взаимодействием мишени с кислородом рабочей смеси. Для повышения скоро-

сти осаждения YBCO пленок в системе *on-axis* предложено понизить индукцию магнитного поля в катодном узле, и, следовательно, повысить напряжение разряда.

Глава 5 посвящена демонстрации возможностей применения YBCO пленок, полученных в магнетронной напылительной системе *on-axis* конфигурации, в пассивных приборах ВЧ и СВЧ диапазонов. Для этой цели были изготовлены элементы пассивных высокочастотных приборов: СВЧ фильтры на основе дискового резонатора и фильтры ВЧ диапазона. Собственная добротность дисковых резонаторов на частотах 3.5 Гц и 10 ГГц составила величину более 2×10^4 при температуре 77 К. Эти характеристики соответствуют мировому уровню. Характеристики резонансных контуров мегагерцового диапазона, изготовленных на основе полученных YBCO пленок, существенно превосходят известные по литературе аналоги. Лучшие одиночные контуры имеют собственную добротность более 2×10^5 на частотах 38 МГц и 66 МГц при температуре 77 К. Перестраиваемые контуры имеют добротность более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки частоты (10-30 МГц). Кроме этого, в данной главе на примере резонансного ВТСП-контура обсуждается вопрос о наличии специфических механизмов высокочастотных потерь в пленках YBCO, играющих доминирующую роль в мегагерцовом диапазоне частот.

В **Заключении** представлены основные результаты работы.

Заканчивая введение, хочу выразить искреннюю благодарность своим ближайшим коллегам Сергею Алексеевичу Павлову и Алексею Евгеньевичу Парафину, при непосредственном участии которых было получено большинство результатов, представленных в диссертации. Хочу поблагодарить за внимательное отношение и поддержку моего научного руководителя Сергея Викторовича Гапонова. Особо хочу поблагодарить своих коллег за неоценимую помощь в работе, критические замечания и полезные обсуждения: М.Н. Дроздова, Ю.Н. Дроздова, Ю.Н. Ноздрина, Е.Е. Пестова, В.Л. Миронова, Б.А. Грибова, Н.В. Востокова, В.И. Шашкина, А.К. Воробьева, С.А. Чурина, А.Н. Панина. И в заключение автор хотел бы поблагодарить весь коллектив отдела технологии наноструктур и приборов ИФМ РАН за внимание и поддержку, без которых данная работа не могла бы состояться.

Содержание

Введение	4
Глава 1. Способы получения, методы исследования и основные свойства тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	
1.1. Введение	14
1.2. Микроструктура и свойства тонких пленок YBCO	14
1.3. Способы получения эпитаксиальных пленок YBCO	21
1.4. Физический механизм распыления материалов под действием ионной бомбардировки	26
1.5. Магнетронный разряд и особенности получения тонких пленок ВТСП методом магнетронного напыления	31
1.6. Методы исследования структуры и элементного состава пленок YBCO	37
1.7. Выводы	41
Глава 2. Анализ элементного состава мишеней и пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ методом электронной оже-спектроскопии	
2.1. Введение	42
2.2. Физические основы метода электронной оже-спектроскопии	43
2.3. Послойный оже-анализ тест-структур: роль ионно-стимулированных процессов	50
2.3.1. Анализ структур $\text{Mo/B}_4\text{C}$, Mo/Si	50
2.3.2. Анализ структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}$ с квантовыми ямами	57
2.4. Оже-анализ мишеней и пленок YBCO	59
2.5. Выводы	71
Глава 3. Влияние катионного состава мишеней на сверхпроводящие и микроструктурные свойства пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, получаемых в магнетронной системе напыления $90^\circ \text{ off-axis}$ конфигурации	
3.1. Введение	73
3.2. Экспериментальная установка магнетронного напыления конфигурации $90^\circ \text{ off-axis}$	74

3.3. Анализ зависимости свойств YBCO пленок от состава мишеней	77
3.4. Выводы	87
Глава 4. Исследование особенностей получения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок в планарной магнетронной системе напыления <i>on-axis</i> конфигурации	
4.1. Введение	89
4.2. Экспериментальная установка магнетронного напыления конфигурации <i>on-axis</i>	91
4.3. Характеристики YBCO пленок, получаемых в MPC конфигурации <i>on-axis</i>	93
4.4. Изменение напряжения магнетронного разряда и скорости осаждения YBCO пленок в процессе эксплуатации мишени	95
4.5. Выводы	103
Глава 5. Применение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок, получаемых в магнетронной напылительной системе <i>on-axis</i> , в пассивных ВЧ и СВЧ устройствах	
5.1. Введение	105
5.2. Примеры применений YBCO пленок, получаемых в системе напыления <i>on-axis</i> , в пассивных приборах ВЧ и СВЧ диапазонов	106
5.2.1. Дисковый СВЧ резонатор	107
5.2.2. Фильтры мегагерцового диапазона	112
5.3. Анализ механизмов потерь в структурах на основе пленок YBCO в мегагерцовом диапазоне	116
5.4. Выводы	124
Заключение	125
Список цитированной литературы	127
Список работ автора по теме диссертации	141

Глава 1. Способы получения, методы исследования и основные свойства тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

1.1. Введение

Данная глава имеет вводный и обзорный характер. Вначале описываются характерная микроструктура и основные свойства тонких YBCO пленок. Важность этого вопроса обусловлена тем, что наблюдаемые свойства даже самых высококачественных YBCO пленок, определяются не только фундаментальными свойствами ВТСП, но во многом, их реальной структурой («отклонениями от идеальности») [17]. Далее кратко рассмотрены наиболее часто используемые методы получения ВТСП пленок, к которым относится и магнетронное напыление. Поскольку в процессе магнетронного напыления пленок происходит распыление ионами поверхности твердого тела (мишени, пленки), следующий раздел главы посвящен основам физики ионного распыления материалов. Затем более подробно рассмотрены собственно магнетронный разряд и основные особенности магнетронного напыления YBCO пленок. Последний раздел данной главы посвящен методам исследования микроструктуры и элементного состава, морфологии поверхности и неоднородности электрических свойств пленок YBCO. Основное внимание уделено зондовой микроскопии и диагностике преципитатов вторичных фаз, являющихся следствием отклонения состава конденсата на поверхности роста от стехиометрии “1-2-3”.

1.2. Микроструктура и свойства тонких пленок YBCO

Специфической задачей, возникающей перед исследователями во всех современных приложениях пленочных ВТСП технологий, является исследование дефектов различной природы в тонких ВТСП пленках и степени их влияния на свойства пленок и приборов. Это обусловлено, прежде всего, тем, что вследствие малости длины когерентности купратных сверхпроводников ($\xi_{ab} = 2.3-3.6$ нм, $\xi_c = 0.1-0.7$ нм при $T = 0$ К), самые разнообразные типы дефектов структуры (с размерами вплоть до атомарного) могут оказывать существенное влияние на электрические свойства пленок. YBCO пленки, получаемые с помощью существующих технологий, имеют многочисленные особенности и дефекты структуры: границы микроблоков и двойников [18]; a -ориентированные домены [19], включения фаз с различным содержанием кислорода [20]; катионное разупорядочение в кристаллической структуре YBCO [21]; частицы вторичных фаз [22] и другие. Большое

влияние на структуру и свойства ВТСП пленки оказывает также подложка, используемая для роста.

На Рис.1.1 показана структура элементарной ячейки орторомбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ идеального монокристалла с параметрами решетки a , b и c . Типичные значения параметров решетки: $a = 3,822 \text{ \AA}$, $b = 3,891 \text{ \AA}$, и $c = 11,687 \text{ \AA}$. Характерными элементами структуры YBCO являются плоскости медь-кислород (образованные атомами Cu(2), O(2) и O(3)) и цепочки медь-кислород (образованные атомами Cu(1) и O(1)). Считается, что именно плоскости и цепочки являются ответственными за сверхпроводимость в ВТСП YBCO. Атомы кислорода в положении O(4) связывают плоскости и цепочки. При $\delta \neq 0$ образуются вакансии в узлах O(1). Узлы O(5) заняты только в несверхпроводящей тетрагональной фазе, когда $\delta > 0,5$ и параметры решетки $a = b$ [23].

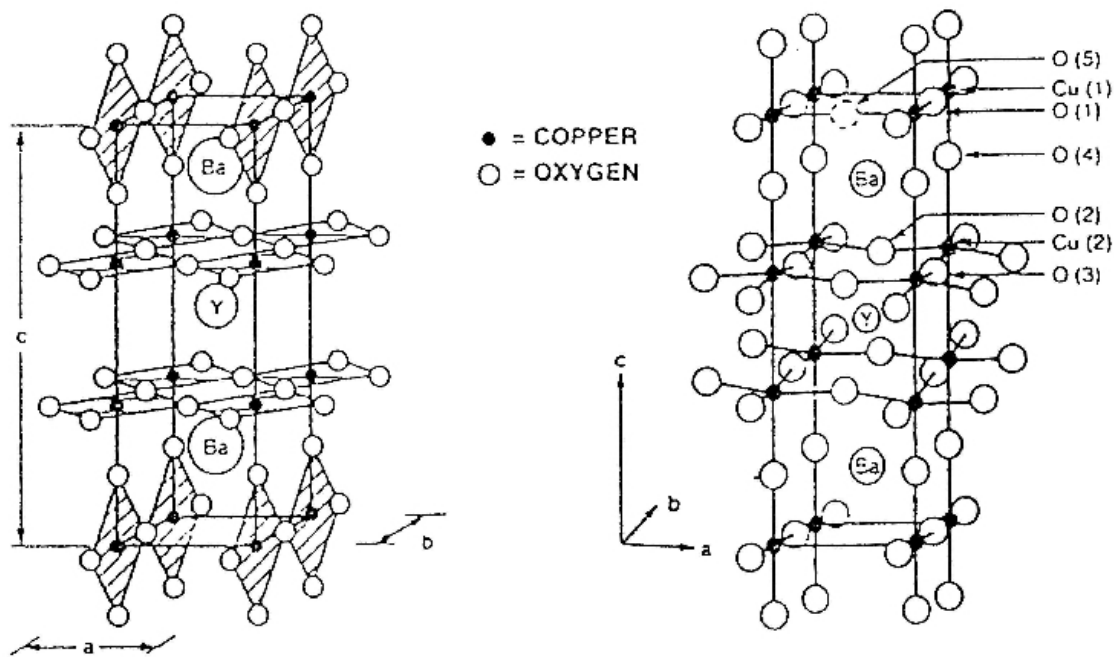


Рис.1.1. Строение идеальной элементарной ячейки кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [23].

Рассмотрим теперь подробнее структуру и типичные дефекты реальной c -ориентированной YBCO пленки, оказывающие заметное влияние на ее электрические свойства.

Границы микроблоков и двойников

На Рис.1.2 представлена схема блочной структуры YBCO тонкой пленки, исследованной с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракто-

метрии. Как правило, YBCO пленка состоит из микроблоков с размерами 0.1-1.2 мкм (типичный размер $\sim 0,5$ мкм) [18, 24], разделенных межгранульными границами. Такие микроблоки содержат внутри себя двойники, характерный размер которых ~ 10 нм [18]. Оси a и b соседних двойников повернуты относительно друг друга на угол, близкий к 90° , что является следствием плоскостей двойникования (микродвойниковых границ) между доменами (Рис.1.3. [25]). Причина такого двойникования – фазовый переход, возникающий при охлаждении образца после роста, когда тетрагональная фаза с $a = b$ переходит в орторомбическую с $a \neq b$ и, соответственно, с более низкой симметрией. Наблюдаются четыре типа ориентации микродвойниковых доменов (в зависимости от их расположения относительно кристаллографической оси, идущей вдоль диагонали элементарной ячейки), поэтому данное явление получило название четырехдоменного микродвойникования [26]. Обычно в YBCO пленке присутствуют одинаковые объемы доменов всех типов [25]. Отличие угла разворота между соседними доменами от 90° определяется параметром орторомбичности YBCO $(b-a)/b$ и составляет $0,89^\circ$.

Дефекты упаковки

Типичными дефектами структуры YBCO тонких пленок являются так называемые дефекты упаковки атомных слоев (stacking faults), которые аналогично сердцевинам дислокаций содержат Ba-Y колонки или Cu-O колонки (в пленках, обогащенных медью). Дополнительные атомные слои в плоскостях (ac) , (bc) и (ab) являются слоями Cu-O [27]. Дефекты упаковки появляются в результате релаксации структурных напряжений в системе пленка-подложка посредством скольжения и наблюдаются, как правило, в пленках, обогащенных медью. Формирование таких дефектов может также приводить к образованию слабых связей, поскольку их характерный размер в плоскостях (ac) и (bc) $\sim 0,6$ нм, что сравнимо с длиной когерентности по оси c ($\xi_c(0)=0,4$ нм) [28].

a -ориентированная фаза

В преимущественно c -ориентированной YBCO пленке (ось c перпендикулярна поверхности подложки), как правило, содержится некоторое количество блоков с осью c , лежащей в плоскости подложки. Это так называемая « a -ориентированная» (реже, b -ориентированная) фаза. Это явление обусловлено соотношением параметров решетки YBCO $a \approx b \approx c/3$ [19]. В качественных пленках YBCO содержание a -фазы, обычно, не превышает 1%. На подложках, параметры решеток которых хорошо согласуются с YBCO,

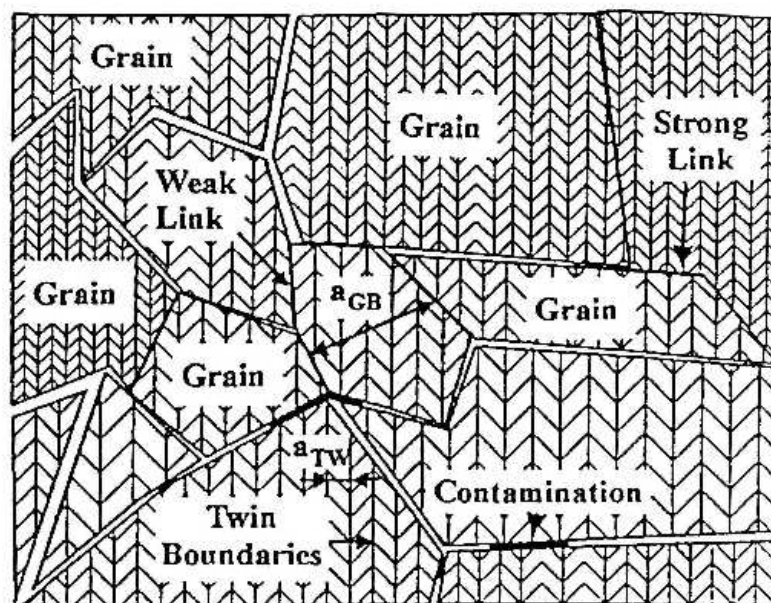


Рис.1.2. Схема блочной структуры реальной YBCO тонкой пленки [18]. Ось c направлена перпендикулярно плоскости рисунка, a_{TW} – размер домена (Twin), из доменов состоят блоки (Grain), a_{GB} – размер блока в пленке.

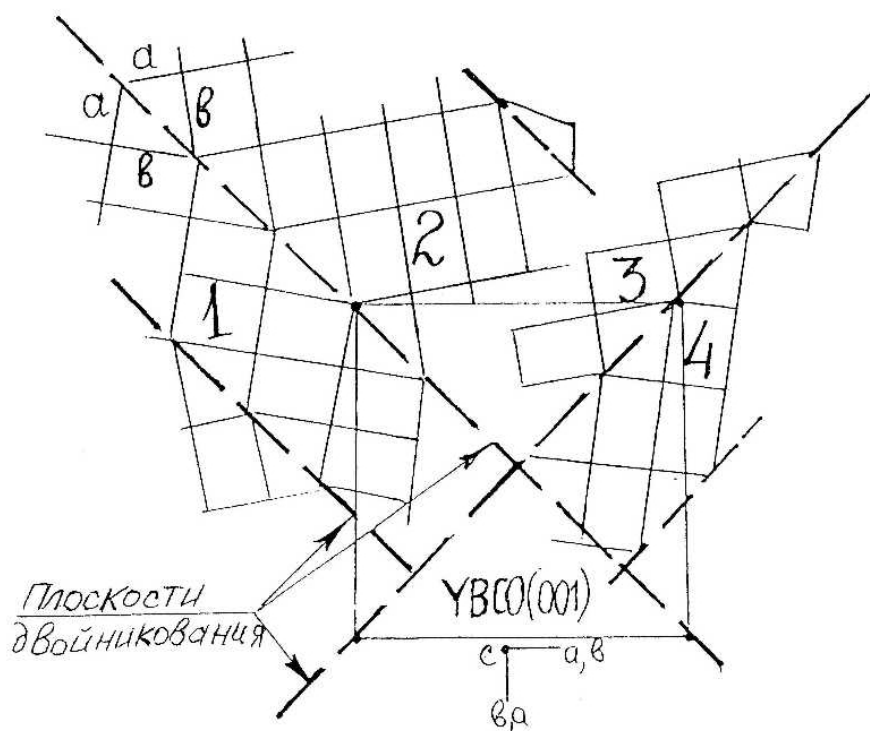


Рис.1.3. Схематическое изображение образования границ между доменами в YBCO [25], 1, 2, 3, 4 – четыре типа доменов в пленке YBCO.

при низких температурах роста реализуется достаточно чистая *a*-ориентация. Причина этого связана с кинетикой роста пленок: в плоскости (*ab*) они растут намного быстрее, чем в направлении оси *c*, так что *a*-ориентированные блоки при низких температурах и высокой скорости осаждения быстро вытесняют *c*-ориентированные [19].

Фазы с различным содержанием кислорода

В большой мере структура и электрические свойства YBCO тонких пленок определяются содержанием кислорода. В зависимости от содержания кислорода в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ различают три фазы [29]: тетрагональная, орторомбическая-I и орторомбическая-II (или просто орторомбическая). Строго тетрагональная симметрия ($a = 0.3858$ нм, $b = 0.3858$ нм, $c = 1.1795$ нм) имеет место только у соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. При таком количестве кислорода переход в сверхпроводящее состояние исчезает. Любое, даже малое, дополнительное количество кислорода размещается в структуре упорядоченно, образуя блоки ромбической симметрии двух ориентаций, сосуществующие в кристалле с тетрагональными блоками. В работе [29] описывается структура кристаллов ромбической фазы II с $\delta \approx 0.5$ и $T_c \approx 60$ К ($a = 0.3835$ нм, $b = 0.3878$ нм, $c = 1.1740$ нм), и ромбической фазы I с $\delta \approx 0.05$ и $T_c \approx 93$ К ($a = 0.3820$ нм, $b = 0.3886$ нм, $c = 1.1688$ нм). В промежутке $0 \leq \delta \leq 1$ содержание кислорода может меняться непрерывно в зависимости от условий синтеза и отжига.

Катионный беспорядок

Так же как и дефицит атомов кислорода, катионный беспорядок в элементарной ячейке YBCO оказывает существенное влияние на структуру и электрические свойства YBCO пленок. Модель катионного беспорядка (cation-disorder model) была предложена в работе [21] для объяснения наблюдаемых искажений решетки и ухудшения сверхпроводящих свойств YBCO пленок при изменении катионного состава. В соответствии с этой моделью при формировании YBCO пленок существует вероятность встраивания атомов Ba в узлы атомов Y в ячейке YBCO, в результате чего увеличивается параметр решетки *c*, и ухудшаются сверхпроводящие свойства. Другим заметным типом катионного беспорядка в ячейке YBCO являются, по-видимому, вакансии атомов меди. Изменения электрических свойств YBCO пленок, наблюдаемые в работе [30], объяснялись изменением концентрации вакансий атомов меди в решетке YBCO при изменении катионного состава пленок. Предполагается, что вакансии атомов меди в цепочках Cu-O, связанные с ближайшими атомами кислорода в слоях Ba-O (Рис.1.1.), могут вызывать ослабление энергии связи вдоль оси *c* и, следовательно, – увеличение параметра решетки *c*. По-видимому, катион-

ный беспорядок играет определяющую роль в формировании реальной структуры и свойств YBCO пленок. В частности, важно заметить, что граница диапазона концентраций, в котором возможно замещение иттрия барием, находится в области обогащения иттрием [21], а граница предполагаемого существования вакансий атомов меди – в области обогащения медью [30]. Вероятно, это является причиной необходимости сдвига катионного состава YBCO в область обогащения иттрием и медью, наблюдаемого практически у всех пленок с высокими электрическими характеристиками независимо от метода получения [17, 22, 30-32].

Вторичные фазы

Отклонения состава YBCO пленок от стехиометрии являются, в свою очередь, причиной формирования преципитатов вторичных фаз (secondary phases) [22]. Поскольку пленки с высокими электрическими характеристиками, как правило, обогащены медью и иттрием, они содержат в своем составе обогащенные медью (CuO) и обогащенные иттрием (Y_2O_3) преципитаты вторичных фаз [17]. Вследствие различия подвижностей атомов избыток иттрия формируется в виде частиц с размерами ~ 10 нм и поверхностной плотностью $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а избыток меди – в виде частиц с размерами $\sim 0,5$ мкм и поверхностной плотностью $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ [33, 34]. Наличие вторичных фаз в пленках YBCO с высокими транспортными свойствами сильно усложняет процессы формирования рисунка на ВТСП пленке и создание многослойных структур. В случае обогащенных медью преципитатов вторичных фаз в YBCO пленках размеры частиц оказываются сравнимыми или много большими характерных размеров рабочих областей приборов. Поэтому их наличие является отрицательным фактором для большинства применений электроники, в особенности, основанных на контактах Джозефсона.

Ростовые пирамиды

На изображениях рельефа поверхности YBCO пленок, полученных методами сканирующей зондовой микроскопии, часто видна террасная структура так называемых ростовых пирамид. В работе [19] подробно исследовались особенности формирования таких структурных образований при различных механизмах роста YBCO пленок. Было установлено, что в пленках, полученных методом лазерного напыления, в зависимости от материала и состояния поверхности подложки (рассогласование параметров решетки с пленкой и поверхностная плотность ступенек), реализуются либо послойный (cell by cell), либо островковый рост (island growth). Ростовые пирамиды (growth pyramids) формируются дислокациями либо при выходе дислокационных полупетель на поверхность (в случае по-

слоистого роста), либо при коалесценции островков (в случае островкового роста). В работе [35] исследовались террасные структуры и спиральные фигуры роста в YBCO пленках, полученных методом CVD. Было обнаружено, что террасы являются атомарно гладкими, разница высот между соседними террасами составляет 1,17 нм (размер элементарной ячейки YBCO вдоль оси c) при ширине террас 4-20 нм. Плотность винтовых дислокаций была $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. В [35] отмечается, что аналогичные террасные структуры и спиральные фигуры роста, с размерами и поверхностной плотностью близкими к указанным, наблюдаются в YBCO пленках, полученных различными методами (распыление, лазерная абляция, CVD) на различных подложках и в широком диапазоне скоростей осаждения (вплоть до 4 мкм/час). Следовательно, ростовые пирамиды являются характерной структурной особенностью, присущей эпитаксиальным YBCO пленкам.

Основными параметрами, характеризующими качество ВТСП пленки с точки зрения ее применений, являются: критическая температура пленки T_c – температура сверхпроводящего перехода; плотность критического тока J_c – максимальная плотность постоянного тока, при которой не происходит диссипации энергии; R_S – поверхностное сопротивление полупространства ВТСП при протекании по нему переменного электрического тока, которое является характеристикой материала пленки. В литературе вместо критической температуры используются также термины «температура сверхпроводящего перехода» и «температура зануления сопротивления». Это связано с методами определения значения критической температуры из температурной зависимости сопротивления сверхпроводящей пленки. Наблюдается также некоторая путаница при использовании обозначения R_S , которым обозначают и поверхностное сопротивление конкретной пленки, которое определяется свойствами материала и зависит от толщины пленки. Для исключения такой неопределенности будем обозначать измеряемое поверхностное сопротивление пленки R_{eff} , а соответствующую характеристику материала R_S .

Высокотемпературные сверхпроводники являются анизотропными сверхпроводниками, то есть длина когерентности и глубина проникновения в них магнитного поля существенно различаются при протекании токов в плоскости (ab) и вдоль направления оси c . Существенным отличием YBCO от других высокотемпературных сверхпроводников является анизотропия его структуры и в плоскости (ab), то есть наличие цепочек Cu-O. Это приводит к некоторой анизотропии электрических свойств вдоль направлений a и b . Характерные значения глубины проникновения и длины когерентности в плоскости (ab) и вдоль оси c при $T = 0 \text{ К}$ следующие: $\lambda_{ab} \sim 140\text{-}150 \text{ нм}$, $\xi_{ab} = 2.3\text{-}3.6 \text{ нм}$, $\lambda_c \sim 380 \text{ нм}$, $\xi_c =$

0.1-0.7 нм [36]; при 77 К $\lambda_{ab} \sim 220-280$ нм [37]. Теория БКШ предсказывает для YBCO поверхностное сопротивление на частоте 10 ГГц при температуре 77 К около 300 мкОм [23].

1.3. Способы получения эпитаксиальных пленок YBCO

Для получения тонких ВТСП пленок (в частности, YBCO) в настоящее время используются практически все разработанные ранее физические и химические методы осаждения. Это различные модификации испарения и распыления с помощью электронных, ионных лучей, лазерного излучения, плазменных разрядов, а также химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений и другие методы.

Используемые технологии роста ВТСП пленок постоянно совершенствуются в направлении воспроизводимого получения пленок с высокими сверхпроводящими характеристиками (в том числе и на высоких частотах) на различных подложках. Проблемы в этой области связаны, главным образом, с большим числом химических элементов, входящих в структуру ВТСП, и с высокой чувствительностью свойств и структуры к стехиометрии растущей пленки, как по катионному составу, так и по содержанию кислорода. Методы, используемые для синтеза ВТСП пленок, делятся на одностадийные и двухстадийные. При одностадийном методе кристаллизация пленок идет непосредственно в процессе осаждения, то есть при определенных условиях происходит их эпитаксиальный рост. Кристаллизация пленок происходит в тетрагональной (несверхпроводящей) фазе или в орторомбической с дефицитом по кислороду. В процессе медленного охлаждения в кислороде (как правило, при атмосферном давлении) происходит насыщение пленки кислородом и образование сверхпроводящей орторомбической фазы. При двухстадийном процессе требуемая кристаллическая структура пленки формируется не в процессе роста, а при последующем высокотемпературном отжиге в атмосфере кислорода (для ВТСП пленок температура отжига 900 - 950 °С). Для двухстадийного метода также необходимо медленное охлаждение в атмосфере. Одностадийные методы позволяют получать более совершенные YBCO пленки, как по структуре, так и по электрофизическим свойствам: температура нуля сопротивления ~ 90 К, плотность критического тока – выше 10^6 А/см² при 77 К, поверхностное СВЧ сопротивление пленки – меньше 1 мОм на частоте 10 ГГц при 77 К.

Рассмотрим более подробно методы роста, которые представляют наибольший интерес с точки зрения достигнутых результатов и перспектив технологического применения: вакуумное испарение из нескольких источников, химическое осаждение из паровой фазы, импульсное лазерное осаждение, магнетронное распыление.

Методы вакуумного испарения подразумевают одновременное или последовательное (слой за слоем) осаждение компонентов ВТСП, испаряемых из различных источников с помощью электронно-лучевых пушек, резистивных испарителей или источников создающих потоки молекул или атомов [38]. Основное достоинство данных методов с точки зрения полупроводниковой технологии – возможность напыления в условиях высокого вакуума - для ВТСП теряет свой смысл, так как одностадийное выращивание возможно только при достаточно высоких давлениях кислорода - более 0.1 Па. Вследствие этого методы вакуумного соиспарения чаще используют при двухстадийном синтезе, когда не имеет принципиального значения структура напыляемых на первой стадии пленок и содержание в них кислорода, а нужные содержание кислорода и кристаллическая структура формируются дополнительным отжигом в атмосфере кислорода при температурах 900 - 950 °С. Одностадийный процесс возможен или при использовании дополнительной активации с помощью источников озона, атомарного или ионизированного кислорода, ультрафиолетового или иного облучения, или при диффузионном разделении области испарения (низкие давления) и области осаждения (высокие давления) [38]. Главная проблема метода – воспроизводимость и сложность контролирования скоростей испарения отдельных компонентов, но использование методов спектроскопии дает возможность воспроизводить скорости отдельных источников с точностью ~1 % [20]. Тщательно отработанная технология вакуумного осаждения позволяет получать ВТСП пленки высокого качества. Так в работе [39] получены пленки YBCO с $T_c = 91-92$ К, а в работе [21] методом реактивного электронно-лучевого соиспарения (схема приведена на Рис.1.4) получены пленки с $T_c = 90$ К, $J_c(4\text{ К}) > 10^7$ А/см².

При химическом осаждении из паровой фазы транспорт металлических компонентов YBCO к подложке осуществляется летучими соединениями иттрия, бария и меди, смешанными с газообразным окислителем (O₂ или N₂O). На горячей подложке происходит распад, окисление и встраивание компонентов в эпитаксиальный слой. Наибольшее развитие получила разновидность метода, использующая летучие металлоорганические соединения (как правило, дипивалоилметанаты металлов) [40]. На Рис.1.5 представлена схема установки из работы [41] для получения пленок методом химического осаждения из трех источников. К преимуществам данного метода относятся высокая скорость осаждения однородных пленок большой площади (до 100 мм) [38]. Существуют различные системы, использующие метод химического осаждения: испарение из отдельных источников и совместное испарение. Недостатком индивидуальных испарителей является необходимость точной регулировки температуры источников и газовых потоков, что достаточно сложно,

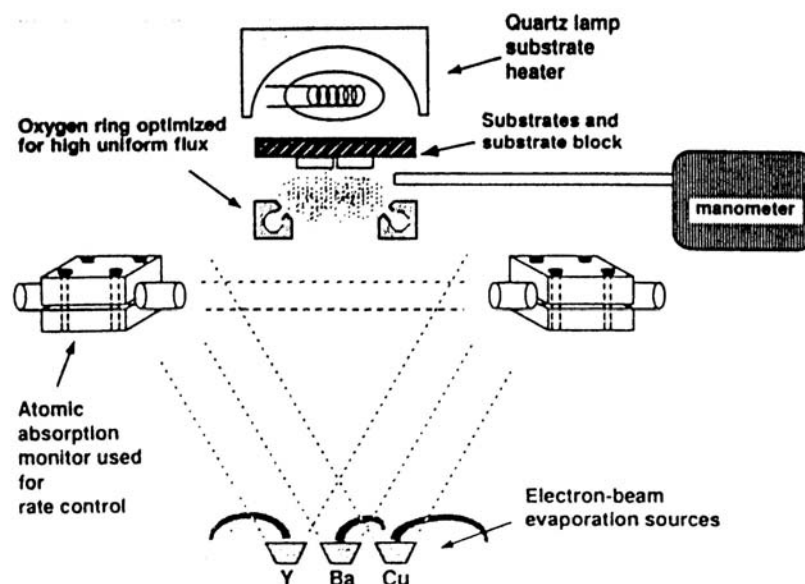


Рис.1.4. Схема установки для получения пленок методом реактивного электронно-лучевого соиспарения [21].

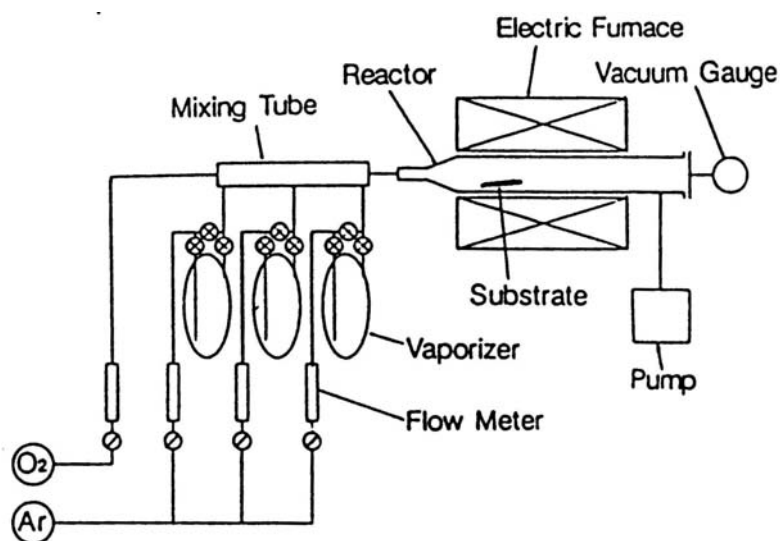


Рис.1.5. Схема установки для получения пленок химическим осаждением из паровой фазы [41].

поскольку сублимационные характеристики металлоорганических носителей меняются со временем. В настоящее время используются в основном системы с одним источником. Основная трудность здесь связана с тем, что летучесть компонентов сильно различается и испарение их смеси из одного источника происходит с разной скоростью. Для получения

потока заданного состава смесь разбивается на маленькие порции, испаряемые отдельно [42]. Транспорт паров осуществляется с помощью потока газа-носителя (Ar или O_2), окислитель обычно подается в реактор отдельно. Подложка может нагреваться стенками реактора или подложкодержателем. Последний вариант предпочтительнее, так как позволяет избежать химических реакций в газовой фазе и осаждения на стенки реактора. Диапазон рабочих давлений реакторов разных типов 100 Па-10 кПа. Потенциальные преимущества метода заложены в возможности прецизионного управления составом пленок. Химическим осаждением получены пленки со следующими характеристиками $T_c > 89 \text{ K}$, $J_c(77 \text{ K}) > 2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ [6] и $T_c > 90 \text{ K}$, $J_c(77 \text{ K}) > 10^6 \text{ A/cm}^2$ [31].

Лазерное напыление считается одним из наиболее надежных методов получения тонких пленок. Распылять можно практически любые по составу мишени и получать пленки с составом близким к исходному. Для распыления ВТСП используются эксимерные лазеры [38] с длиной волны 193-308 нм, лазеры на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом с длиной волны 532 нм и 1.06 мкм [43], а также CO_2 лазеры (10 мкм) [44]. Состав распыленного вещества по элементам, пространственное и временное распределения факела испаренного вещества, наличие кластеров или микрокапель зависит от особенностей взаимодействия сфокусированного лазерного пучка с поверхностью твердого тела. Использование мощных лазеров с малой (десятки наносекунд) длительностью импульса позволяет полностью испарять вещество мишени, не допуская ее разогрева и термической диффузии. Такое испарение обеспечивает в интеграле вылет вещества такого же состава, что и мишень [45]. Чтобы избежать отличия состава испаряемого вещества от состава ми-

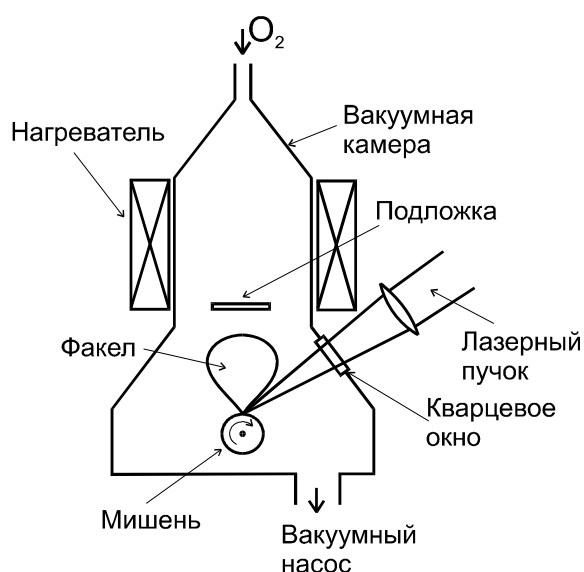


Рис.1.6. Схема установки для получения пленок методом лазерного распыления (ИФМ РАН).

шени в результате ее нагрева при увеличении длительности импульса и/или последовательном облучении одного и того же места, применяют вращение мишени (см. Рис.1.6).

Основными недостатками лазерного испарения являются малые размеры области, в которой возможно напыление стехиометрических по составу пленок, неоднородность их толщины и неровность поверхности. Состав пленки по катионам зависит от диаграмм разлета различных компонентов, которые не совпадают [46]. Несовпадение направлений разлета отдельных компонентов приводит к необходимости определения позиции подложки, в которой отклонение состава пленки минимально. Наличие на поверхности пленки «капель» – частиц от долей микрометра до нескольких микрометров [38] является серьезной проблемой метода лазерного испарения. Их возникновение связано с выбиванием брызг и твердых обломков с поверхности мишени под действием лазерного излучения и образованием конденсационных капель.

На подложку осаждаются ионы, атомы, молекулы и кластеры, имеющие значительную кинетическую энергию. Необходимо устанавливать расстояние мишень – подложка и давление кислорода так, чтобы энергия лазерной плазмы не приводила к перегреву растущей пленки и связанному с ним ухудшению электрофизических свойств, но была бы достаточна для роста пленки при возможно более низких температурах подложки. Роль атмосферы кислорода при напылении сводится, главным образом, к влиянию на характеристики лазерной плазмы вблизи подложки. В тоже время, давление кислорода не должно быть ниже равновесного давления фазы “123”, соответствующего температуре подложки, для того чтобы исключить выход кислорода из пленки [23]. Атмосфера кислорода, и соответственно, наличие в факеле атомарного и ионизованного кислорода позволяют методом лазерного распыления выращивать ВТСП пленки одностадийным методом при температурах подложки 650-750 °С без применения дополнительных средств активации [38]. Метод лазерного напыления позволяет в одностадийном процессе получать пленки YBCO с высокими параметрами ($T_c = 91$ К, $J_c = 5 \times 10^6$ А/см² [23], $R_S = 8$ мОм (87 ГГц, 77 К) [37]).

Метод магнетронного напыления позволяет в одну стадию получать пленки YBCO с высокими параметрами ($R_S = 350$ мкОм (10 ГГц, 70 К), $J_c > 2.3 \times 10^6$ А/см² (70 К) [47]). Более подробно основные особенности магнетронного напыления ВТСП пленок рассмотрены в п.1.5. и далее по тексту диссертации. Здесь укажем, что главной проблемой при получении YBCO пленок методом магнетронного напыления является бомбардировка поверхности растущей пленки высокоэнергетическими частицами (ионами кислорода и/или электронами, ускоренными в поле мишени, а также ионами аргона, ускоренными в поле плавающего потенциала подложки) [13, 48]. Такая бомбардировка вызывает селективное

перераспыление и/или десорбцию YBCO пленки, в результате чего ее катионный состав может заметно отличаться от состава мишени. Для решения данной проблемы применяются различные конструктивные и технологические приемы [13].

Все перечисленные методы позволяют получать пленки с высокими структурными и электрофизическими параметрами. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Развитие технологии направлено на создание «идеальной» пленки, то есть пленки с максимальными критической температурой и плотностью тока, минимальным поверхностным сопротивлением, с идеальной поверхностью и однородностью. Эти требования могут быть противоречивыми, поскольку оптимальные условия роста по одному из параметров не всегда соответствуют оптимальным условиям по достижению другого параметра. Настоящая диссертация посвящена задаче получения методом магнетронного напыления YBCO пленок с возможно более высокими характеристиками по критерию пригодности для высокочастотных применений.

1.4. Физический механизм распыления материалов под действием ионной бомбардировки

При ионно-распылительных методах получения пленок (магнетронное напыление) и при распылительных методах элементного анализа (послойный оже-анализ - см. Гл.2) происходит распыление ионами поверхности твердого тела (мишени, пленки). Поэтому в данном разделе мы кратко рассмотрим физические основы ионного распыления материалов: модели физического распыления, десорбцию под действием ионной бомбардировки и преимущественное распыление. В дальнейшем будем учитывать особенности магнетронного распыления в экспериментальной установке, используемой для получения YBCO пленок: низкие энергии ионов, высокие давления рабочего газа, многокомпонентная мишень.

При бомбардировке поверхности твердого тела атомными частицами может происходить множество явлений: разрушение поверхности; эмиссия (в том числе, десорбция) атомов (и их кластеров), электронов, ионов и фотонов; разогрев тел; модификация поверхностных слоев и т.д. При энергиях бомбардирующих частиц, превышающих приблизительно $4H$ (H – теплота сублимации, обычно 4-10 эВ), происходит выбивание атомов из поверхности и их выброс в газовую фазу. Этот процесс называется физическим ионным распы-

лением. Данное явление (в виде разрушения катодов в газоразрядных приборах) впервые было обнаружено в середине девятнадцатого столетия [49].

Для бомбардировки обычно используются не нейтральные атомы, а ионы, так как с помощью электрических полей их можно легко разгонять до требуемого значения энергии. Однако эффекты физического распыления и в том и другом случае будут одинаковыми. Это объясняется тем, что, по крайней мере, на чистой поверхности металла, ион непосредственно перед столкновением с поверхностью нейтрализуется посредством резонансной оже-нейтрализации. В этом случае электрон из зоны проводимости поверхности туннелирует вглубь потенциальной ямы иона, но при этом «падает» на более низкий незаполненный уровень, отдавая избыток энергии другому электрону проводимости, который эмитируется из твердого тела (мишени) [50]. Когда скорости бомбардирующих ионов достигают 10^6 - 10^7 см/с ($E_i \sim$ ед. кэВ для Ag), к оже-эмиссии электронов добавляется кинетическая эмиссия вторичных электронов. Коэффициент вторичной эмиссии может составлять много электронов на один падающий ион. Вторичные электроны играют важную роль в процессах плазмообразования при ионно-плазменном распылении в диодных (и магнетронных) распылительных системах, поскольку именно они, ускоряясь в поле мишени, производят возбуждение и ионизацию атомов рабочего газа.

Первые модели, пытавшиеся объяснить распыление, опирались на механизм «локального разогрева», в котором предполагалось, что ионное распыление есть результат испарения вещества из области, нагревающейся в месте удара бомбардирующего иона за счет его кинетической энергии. Однако термические теории распыления материалов не согласуются с экспериментальными результатами. Например, при анализе энергетических спектров распыленных атомов установлено, что средняя энергия выбитых с поверхности мишени атомов составляет 1-10 эВ. Эти значения соответствуют температуре поверхности 10^4 - 10^5 К. При такой температуре выбитые с поверхности атомы должны были бы находиться в многократно ионизированном состоянии. На самом деле число ионов составляет всего несколько процентов от общего числа выбитых атомов. Этого нельзя объяснить даже эффектом нейтрализации ионов электронами, эмитируемыми с поверхности мишени. В настоящее время общепризнанным является представление, что распыление на поверхности является результатом каскада столкновений в поверхностных слоях твердого тела. Процессы, происходящие при этом, протекают в условиях, далеких от теплового равновесия, чем распыление и отличается от испарения. При столкновениях бомбардирующего иона с атомами решетки и атомов решетки между собой происходит передача энергии. Если передаваемая энергия больше энергии связи атома в кристаллической решетке, то он выбивается из своего равновесного положения. В результате каскада столкновений в

твердом теле появляются атомы, движущиеся по направлению к поверхности и переходящие в газовую фазу. Теория распыления основана на предположении о парных упругих столкновениях.

В зависимости от энергии и потока бомбардирующих ионов и масс сталкивающихся частиц в модели упругих столкновений можно выделить три различных режима распыления: режим первичного прямого выбивания (распыление без образования каскада выбитых атомов), режим линейных каскадов (распыление неподвижных атомов с образованием каскада) и режим тепловых пиков (распыление атомов, движущихся в объеме теплового пика, при больших потоках бомбардирующих ионов) [49]. Приблизительно указанные режимы соответствуют следующим энергиям бомбардирующих ионов: режим первичного выбивания – от единиц до десятков электронвольт, режимы линейных каскадов и тепловых пиков – от единиц до десятков килоэлектронвольт. В магнетронной распылительной системе, используемой в данной работе для получения YBCO пленок, напряжение на мишени находится в диапазоне 130-170 В. Поэтому энергия ионов Ar^+ , приобретаемая ими при ускорении в электрическом поле мишени соответствует промежуточной области между режимом первичного выбивания и режимом линейных каскадов. Значительную часть эмитированных частиц составляют десорбируемые адатомы, которые возвратились на мишень за счет процессов обратной диффузии и обратного рассеяния.

Распыление материалов количественно характеризуется коэффициентом распыления:

$$Y = n_a/n_0, \quad (1.1)$$

где n_a – число выбитых атомов, n_0 – число ионов, бомбардирующих материал. При этом подразумевается, что число удаляемых атомов пропорционально числу падающих частиц, что почти всегда выполняется.

Наибольшее распространение при расчетах коэффициентов распыления аморфных и поликристаллических материалов получила теория линейных каскадов упругих столкновений – теория Зигмунда, в соответствии с которой при энергии ионов $\sim$ ед. кэВ [49]:

$$Y = 0.042\alpha \frac{S_n(E)}{U_0}, \quad (1.2)$$

где α – безразмерная функция угла падения иона, энергии иона E и отношения масс атомов мишени и бомбардирующих ионов M_2/M_1 , $S_n(E)$ – сечение ядерного рассеяния иона, U_0 – поверхностный потенциальный барьер, равный теплоте сублимации H .

Распыление многокомпонентных материалов (в частности, YBCO) имеет свои особенности [49, 51]. Основное явление – преимущественное распыление, когда отдельные компоненты распыляются не пропорционально поверхностной концентрации вещества. В начале быстрее покидает поверхность компонент с наибольшей скоростью распыления. Вскоре на поверхности образуется так называемый измененный слой, обедненный компонентом с максимальным коэффициентом распыления. При достаточно низких температурах, когда диффузия незначительна, измененный слой сохраняет определенную толщину и могут быть достигнуты стационарные условия, при которых распыленное количество каждого из компонентов пропорционально их концентрации в объеме. В случае многокомпонентных материалов приходится вводить несколько разных коэффициентов распыления. Полный коэффициент распыления Y , как и в случае однокомпонентной мишени, есть среднее число распыленных атомов (всех сортов), приходящееся на одну первичную (падающую) частицу. Парциальный коэффициент распыления Y_i компонента i есть среднее число распыленных атомов сорта i , приходящееся на один первичный ион. Коэффициент распыления компонента Y_i^c определяется как парциальный коэффициент распыления Y_i , деленный на равновесную поверхностную концентрацию c_i^s компонента i :

$$Y_i^c = Y_i / c_i^s. \quad (1.3)$$

В стационарном режиме отношение числа распыленных атомов n_A компонента A к величине n_B для компонента B должно быть равно отношению объемных концентраций c_A/c_B :

$$n_A/n_B = c_A/c_B. \quad (1.4)$$

Поскольку по определению парциального коэффициента распыления отношение n_A/n_B равно отношению Y_A/Y_B , из (1.3) и (1.4) получим:

$$Y_A^c/Y_B^c = (c_A/c_B)/(c_A^s/c_B^s). \quad (1.5)$$

Соотношение (1.5) позволяет для данной многокомпонентной системы экспериментально определять отношения коэффициентов распыления компонентов и их зависимость от концентрации по составу на поверхности и в объеме.

Для анализа преимущественного распыления были разработаны теоретические модели. В модели Андерсена-Зигмунда [49, 51] в рамках линейной каскадной теории было получено выражение:

$$Y_A^c/Y_B^c = (M_B/M_A)^{2m}(U_B/U_A)^{1-2m}, \quad (1.6)$$

где M_i и U_i – масса и поверхностная энергия связи атома i -го компонента, m – параметр, зависящий от потенциала взаимодействия падающий ион - атом мишени, обычно $0 \leq m \leq 0,2$. В выражении (1.6) зависимость от различия в массах весьма слаба и обогащение поверхности одним компонентом может измениться на обогащение другим, если более значительным окажется различие в поверхностной энергии связи. В модели Келли [51] предполагается, что распыление происходит за счет линейных каскадов всюду, кроме верхнего монослоя. Распыление этого верхнего монослоя рассматривается как распыление адсорбированного слоя атомов. Это позволяет учесть изменение состава на поверхности и в то же время считать, что состав в объеме мишени (под верхним монослоем) остается неизменным даже после длительной бомбардировки ионами. Келли получил следующее выражение для отношения коэффициентов распыления компонентов:

$$Y_A^c/Y_B^c = [(c_A + c_B\gamma) / (c_B + c_A\gamma)](U_B/U_A), \quad (1.7)$$

где $\gamma = 4M_A/M_B / (M_A + M_B)^2$ есть параметр максимальной передачи энергии. В Гл.2, используя выражения (1.5)-(1.7), сделаны оценки отношений коэффициентов распыления и энергий связи YBCO компонентов при распылении мишени в различных режимах.

Представляет практический интерес энергетический спектр распыленных атомов мишени. Для того, чтобы атомы из объема мишени могли выйти в вакуум, им необходимо преодолеть поверхностный потенциальный барьер с энергией H . Поэтому в вакуум выйдут атомы, энергия E_2 которых, связанная с нормальной составляющей скорости атома, была больше H . В энергетическом распределении вылетевших в вакуум частиц при фиксированном угле вылета будет максимум при $E_2 \approx 0,5 H$ и основная доля распыленных атомов сосредоточена в диапазоне энергии $E_2 < 10$ эВ [49]. Практически важным оказывается также распределение распыленных атомов по углу вылета. Угловое распределение частиц, распыляемых из монокристаллов, иногда обнаруживает максимумы вдоль плотноупакованных направлений кристалла [49], хотя чаще всего под действием ионной бомбардировки происходит аморфизация поверхности. В случае поликристаллических материалов (в нашем случае – мишень YBCO) распределение вылетающих частиц представляет собой суперпозицию распределений от различно ориентированных кристаллитов в облучаемой области. При нормальном падении ионов угловые распределения в первом приближении обычно соответствуют косинусоидальному закону [49]. Еще одним важным во-

просом является вопрос о состоянии распыленных частиц. Проведенные исследования показали, что некоторая доля частиц может вылетать в виде ионов и атомных кластеров (от димеров до более сложных агрегатов). Однако, большая часть (до 95 %) распыленных частиц это – нейтральные атомы в основном состоянии [49].

В заключение остановимся на эффекте десорбции под действием ионной бомбардировки. Этот эффект имеет место при распылении YBCO мишени в экспериментальной установке, поскольку, при используемых давлениях рабочего газа (30-100 Па) велика вероятность возврата распыленных атомов на мишень в результате процессов обратного рассеяния и обратной диффузии (длина направленного движения распыленных атомов ~ мм). Процесс выхода в вакуум адсорбированного атома (адатома) отличается от выхода распыленного атома из объема: вылетающая частица всегда выходит из верхнего поверхностного слоя, вероятно, из особых атомных положений и ее энергия связи отличается от энергии связи атомов в объеме. Если массы атомов адсорбирующего вещества и адсорбента сильно различаются, то возможны большие различия в кинематике процессов столкновений, ведущих к вылету атома. Зигмунд [49] рассматривает три механизма десорбции: *a* – прямое выбивание (из равновесного положения) падающим ионом, т.е. режим первичного прямого распыления; *b* – выбивание отраженным от подложки (основной материал мишени) ионом; *c* – выбивание распыленным атомом подложки. Механизмы *a* и *b* ведут к очень высокому коэффициенту десорбции. Экспериментальные коэффициенты распыления получаются высокими и не могут быть объяснены без введения адсорбированного слоя.

1.5. Магнетронный разряд и особенности получения тонких пленок ВТСП методом магнетронного напыления

Магнетронное распыление – это разновидность ионно-плазменного распыления в одной системе (катод-мишень плюс анод), отличающаяся тем, что взаимодействие электрического и магнитного полей в сочетании с формой распыляемой мишени создает такую конфигурацию магнитных ловушек для электронов, при которой имеет место замкнутый дрейф электронов. Это обеспечивает высокую степень ионизации газа в магнетронных распылительных системах (МРС) с одновременной локализацией разряда у поверхности мишени и, как следствие, целый ряд преимуществ МРС по сравнению с другими системами ионного распыления: высокие скорости распыления, низкие давления рабочего газа и напряжения разряда, относительно слабое радиационное воздействие на подложку и др.

Основным видом направленного движения электронов в плоскости, перпендикулярной силовым линиям магнитного поля (Рис.1.7), является циклотронное вращение. Поля в МРС обычно неоднородные, поэтому существуют и другие виды дрейфовых движений электронов, например, градиентный и центробежный дрейфы, вызываемые неоднородностью магнитного поля, а траектории частиц отличаются от строго циклоидальной и имеют вид сложных трохоид. Обычно ларморовский радиус для ионов более чем на два порядка превышает аналогичный параметр электронов, поэтому влиянием магнитного поля на ионы можно пренебречь, считая, что они движутся к катоду вдоль линий электрического поля.

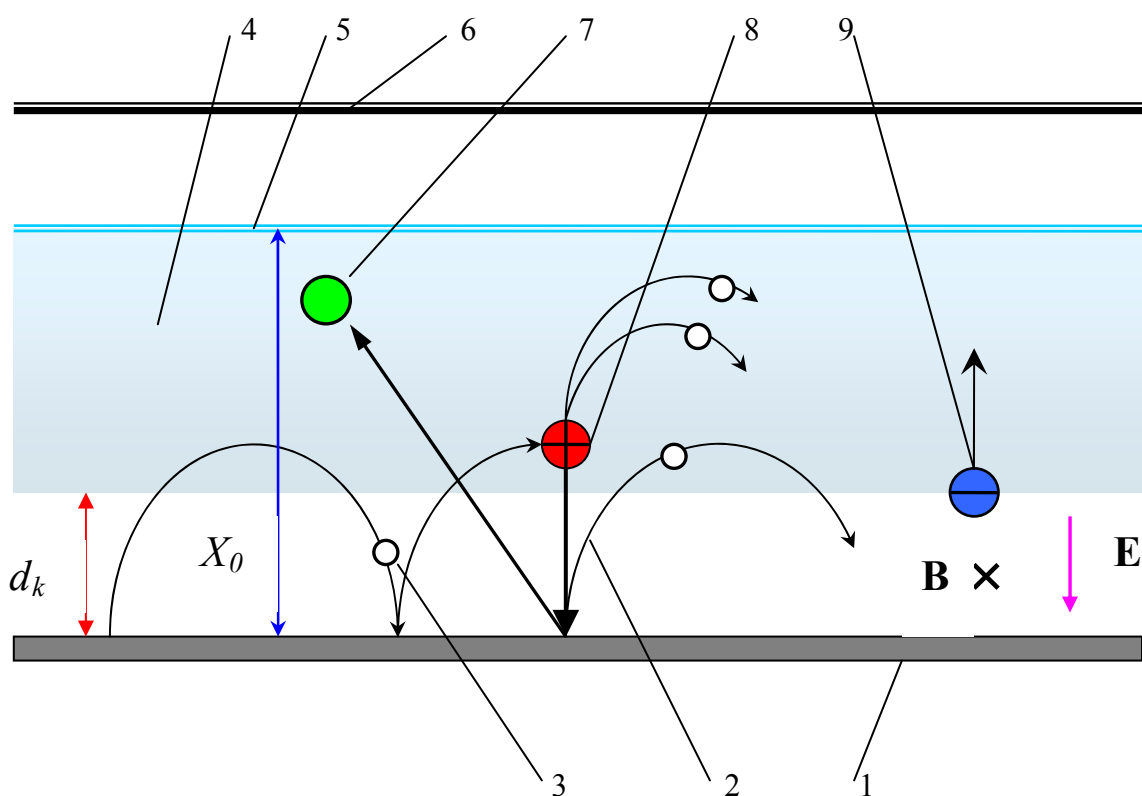


Рис.1.7. Схема разрядного промежутка МРС [13]: 1 – катод-мишень, 2 – приближенная траектория движения эмитированного из мишени электрона, 3 – электрон, 4 – плазма, 5 – условный (виртуальный) анод, 6 – анод МРС, 7 – распыленный атом, 8 – ион (Ar^+), 9 – отрицательный ион кислорода.

Электроны, выбитые ионами из мишени, ускоряются в области темного катодного пространства (d_k на Рис.1.7.) и производят возбуждение и ионизацию атомов рабочего газа, теряя при этом часть энергии и двигаясь по новым орбитам до тех пор, пока не попадут

на анод. Граница плазмы, у которой электроны теряют ионизирующую способность, называется условным анодом (X_0 на Рис.1.7.). Количество столкновений определяется длиной пути электрона и длиной его свободного пробега, зависящей от давления рабочего газа. Магнитное поле, существенно увеличивая путь электронов от катода к аноду, тем самым увеличивает число их ионизирующих столкновений с атомами газа. В этом смысле наложение магнитного поля можно считать эквивалентным увеличению рабочего давления, в результате чего разряд существует при более низких давлениях рабочего газа. Типичные условия магнетронного разряда: давление $p = 0,1$ Па, индукция $B = 0,03$ Тл, напряжение разряда $U = 400$ В.

Обычно в МРС используются магнитные поля арочной конфигурации, позволяющие наиболее эффективно локализовать плазму у распыляемой поверхности за счет фокусирующих эффектов неоднородных полей. Электроны, эмитированные с краев зоны распыления, имеют, преимущественно, составляющую скорости, направленную вдоль силовой линии магнитного поля к середине зоны распыления. В свою очередь, увеличение концентрации электронов в центральной части зоны приводит к увеличению интенсивности ионизирующих столкновений и росту плотности плазмы в этой области. В результате этого плотность ионного тока J_i на мишени в центре зоны распыления будет выше, чем на краях. А поскольку ширина темного катодного пространства обратно пропорциональна J_i , то граница темного катодного пространства имеет вогнутую форму, и электроны приобретают под действием электрического поля скорость в направлении центра зоны распыления, испытывая электрическую фокусировку. Аналогичный эффект дополнительно проявляется по мере эрозии мишени, когда зона распыления становится также вогнутой, что приводит к снижению рабочего напряжения и увеличению тока разряда. Неоднородность арочного поля является причиной существования как продольного $\Delta B_{||}$ (вдоль силовой линии магнитного поля), так и поперечного $\Delta B_{\perp}$ (поперек силовой линии магнитного поля) градиентов индукции. За счет $\Delta B_{||}$ электроны, имеющие составляющую скорости в его направлении, будут тормозиться, и отражаться магнитным полем к центру области плазмы, поскольку электрон стремится к сохранению своего магнитного момента. Наличие $\Delta B_{\perp}$ способствует дрейфу электронов вдоль зоны распыления.

Несмотря на фокусирующее действие арочного магнитного поля, при работе МРС некоторые электроны, ускоряющиеся в поле темного катодного пространства в местах входа и выхода силовых линий магнитного поля, все же не попадают в магнитную ловушку. Электроны, не попавшие в ловушку, движутся параллельно линиям электрического поля и могут приобретать энергию, соответствующую падению напряжения на темном катодном пространстве. Если такие высокоэнергетические электроны достигают поверхности рас-

тущей пленки, не успев термализоваться в результате многократных столкновений с атомами рабочего газа то, в зависимости от их энергии, они могут производить различные эффекты (например, нагрев подложки с растущей пленкой, или десорбцию адатомов). Влияние бомбардировки высокоэнергетическими электронами, ускоренными в поле мишени, на свойства пленок является одной из основных особенностей получения ВТСП пленок методом магнетронного напыления.

В общем случае основными достоинствами процесса магнетронного напыления являются:

- высокая скорость осаждения (до нескольких микрон в минуту) и возможность ее регулирования в широких пределах;
- высокая чистота пленок;
- высокая адгезия пленок к подложке;
- возможность изменения структуры и свойств данных пленок за счет потенциала смещения на подложке, давления и состава газовой среды, одновременного распыления нескольких мишеней и других способов;
- низкая пористость пленок даже при малых толщинах;
- низкое температурное воздействие на обрабатываемую структуру;
- возможность проведения процесса в реактивной среде, что позволяет существенно изменять свойства получаемых пленок;
- адаптивность процесса, то есть способность длительного существования в условиях непрерывного появления новых конкурентоспособных процессов.

Благодаря уникальному сочетанию перечисленных достоинств, магнетронные распылительные системы МРС широко применяются для осаждения металлических и диэлектрических (высокочастотное распыление) слоев. Однако простые планарные конструкции МРС с расположением подложки на оси, перпендикулярной плоскости мишени (*on-axis* конфигурация) в сочетании с традиционными режимами напыления оказались мало пригодными для получения пленок ВТСП материалов, так как катионный состав получаемых пленок сильно отличался от состава распыляемой мишени. Между тем, катионный состав ВТСП (в частности, YBCO) пленок, определяет практически все их свойства, как электрофизические, так и структурные. Причем так, что незначительные отклонения от стехиометрии (в пределах нескольких процентов) в сторону обеднения медью и иттрием (для YBCO пленок) приводят к сильной деградации сверхпроводящих свойств пленок. Проведенные исследования показали, что существуют различные причины отклонения состава YBCO пленок от состава мишени при магнетронном методе напыления. Прежде всего, такой причиной может быть различие коэффициентов прилипания YBCO-компонентов (в 2-

3 раза), и перераспыление, вызванное бомбардировкой поверхности роста высокоэнергетическими заряженными частицами (электроны и/или ионы кислорода), ускоренными в поле мишени [52, 53], и/или – нейтральными частицами (нейтрализованные ионы кислорода) [54]. Поэтому для решения задачи получения YBCO пленок с требуемыми свойствами большое значение имеют контроль элементного состава пленок (и мишеней) и исследование взаимосвязи между элементным составом и свойствами пленок.

При магнетронном напылении YBCO пленок используется как распыление на постоянном токе, так и на ВЧ. Рабочим газом, как правило, является смесь Ar/O_2 , например, в соотношении 1/1. Давление рабочего газа варьируется в очень широких пределах – от десятых долей Па до сотен Па, но чаще всего – в районе нескольких десятков Па. Мощность разряда – от 50 до 300 Вт. Расстояние мишень подложка – 2-5 см. Типичная скорость осаждения при этом довольно низкая – 10-50 нм/час. Как и в случае лазерного испарения, образование плазмы приводит к возникновению возбужденных атомов и ионов (в том числе и кислорода), обладающих значительной внутренней и кинетической энергией, что позволяет успешно вести одностадийное выращивание YBCO пленок при относительно невысоких температурах (650-750 °C). Теоретически при ионном распылении должно достигаться близкое соответствие состава пленки составу многокомпонентной мишени. По окончании переходных процессов, вызванных преимущественным распылением, состав распыленного вещества соответствует составу в объеме мишени. Поэтому, при магнетронном напылении YBCO пленок используются, как правило, многокомпонентные мишени. Однако существуют и технологии одновременного напыления из нескольких независимых источников монометаллов, монооксидов или бинарных соединений [55].

Бомбардировка поверхности растущей пленки высокоэнергетическими частицами (ионами кислорода и/или электронами, ускоренными в поле мишени, а также ионами аргона, ускоренными в поле плавающего потенциала подложки [48]) вызывает селективное перераспыление и/или десорбцию YBCO пленки, в результате чего ее катионный состав может заметно отличаться от состава мишени. Кроме того, при распылении многокомпонентной мишени необходимо учитывать следующие факторы:

- изменения в составе самой мишени из-за диффузии из объема мишени в поверхностный измененный слой;
- угловое распределение распыленных частиц различных компонентов;
- рассеяние и диффузию распыленных частиц различных компонентов в рабочем газе.

Способы устранения перечисленных причин несовпадения составов пленки и мишени следующие:

- создание такого теплоотвода от мишени, при котором диффузия компонентов из объема мишени к ее поверхности будет минимальна; ограничение срока службы мишени;
- использование мишеней сложной геометрии, т. е. не с плоской поверхностью, а, например, цилиндрической;
- распыление при очень высоких давлениях рабочего газа для термализации высокоэнергетических частиц; реализация малых напряжений разряда и, соответственно, низких энергий частиц, ускоряющихся в поле мишени;
- размещение подложки вне потока заряженных частиц (так называемые *off-axis* конфигурации – подложка находится не на оси, перпендикулярной плоскости мишени).

При магнетронном напылении YBCO пленок эти пути реализуются соответствующими конструктивными решениями и технологическими приемами.

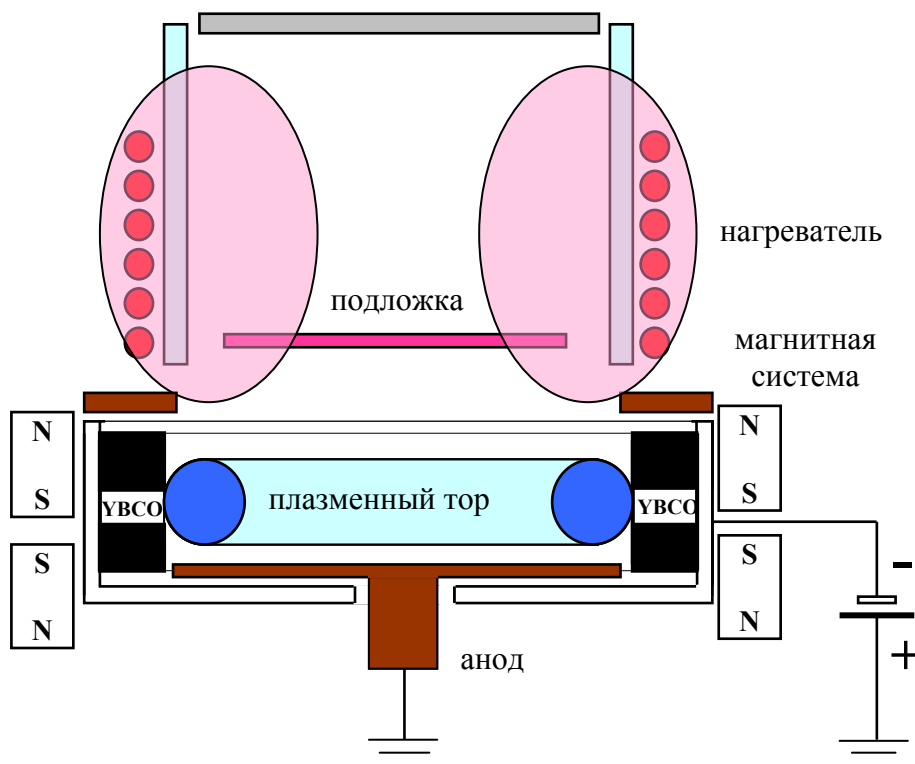


Рис.1.8. Схематическое изображение инвертированной цилиндрической магнетронной системы напыления YBCO пленок (ICMS), использовавшейся в ИФМ РАН.

Наиболее удачной модификацией *off-axis* конфигурации MPC является инвертированная цилиндрическая магнетронная распылительная система (ICMS), позволяющая воспроизводимо получать высококачественные YBCO пленки большого размера. Схематическое изображение такой системы напыления YBCO пленок, использовавшейся в ИФМ, приве-

дено на Рис.1.8. Мишень в ICMS представляет собой кольцо с конической внешней поверхностью, уплотняемую к корпусу магнетрона через соответствующую конусную поверхность индиевой прокладки. Распыляется внутренняя часть кольца. Подложка расположена на оси МРС вне зоны облучения высокоэнергетическими частицами, ускоренными в поле мишени. Типичные параметры и режимы работы данной системы напыления следующие: внутренний диаметр мишени ≈ 85 мм, диаметр подложки – до 52 мм, рабочий газ – смесь Ar/O_2 в отношении 1/1 при давлении ~ 50 Па, напряжение разряда ≈ 150 В, ток разряда – до 1.2 А, скорость осаждения YBCO пленок – до 30 нм/час. Параметры полученных на данной установке YBCO пленок следующие: температура нуля сопротивления – выше 90 К, плотность критического тока – до 4 МА/см² при 77 К и нулевом магнитном поле, эффективное поверхностное СВЧ сопротивление менее 1 мОм на частоте 10 ГГц при 77 К.

Особенностью данной системы является высокая конструктивная сложность катодного узла. Высокие скорости осаждения (до 150 нм/час) в данной установке были достигнуты лишь при ослаблении магнитного поля магнетрона. В этом случае напряжение разряда возрастает, плазменный тор (см. Рис.1.8) и зона эрозии теряют четкую локализацию, подложка подвергается более интенсивному энергетическому воздействию. Но это означает, что преимущество данной системы (*off-axis*) по сравнению с традиционными (и более простыми) конструкциями (*on-axis*) исчезает.

1.6. Методы исследования структуры и элементного состава пленок YBCO

Усилия многих исследовательских групп сконцентрированы на изучении особенностей процесса роста тонких слоев YBCO с целью получения пленок, пригодных для приборных применений. Структуры на основе тонких пленок YBCO используются в СВЧ устройствах, структуры сверхпроводник–изолятор–сверхпроводник и квантовые интерференционные приборы (СКВИД) находят свое применение в магнитометрии и эталонах напряжения. В последнее время, в связи с развитием сверхпроводящей энергетики, осваиваются технологии напыления ВТСП слоев на металлические ленты. Однако для изготовления приборов по многослойной технологии или со сложной топологией ВТСП слоев необходимо получать пленки YBCO с высокой степенью однородности поверхности и свойств. Как показали многочисленные исследования, морфология поверхности пленок и их фазовый состав, как правило, не соответствуют предъявляемым требованиям. Реальная YBCO пленка представляет собой сложный объект с невыясненными до конца взаимосвя-

зьями между элементным составом, микроструктурой и электрофизическими свойствами. Среди факторов, определяющих микроструктуру и поверхностную морфологию получаемых пленок, можно выделить следующие: качество поверхности подложек (мелкомасштабные шероховатости, атомарные ступени, дислокации и др.); рассогласование параметров кристаллической решетки материала пленки и подложки; параметры процесса роста – температура подложки, скорость осаждения, энергетика падающего потока и др. Поэтому практически с самого момента открытия купратных сверхпроводников проводятся исследования полученных образцов различными методами структурного и элементного анализа поверхности.

Метод рентгеноструктурного анализа дает наиболее ценную информацию о структурном совершенстве и фазовом составе пленок. В качестве количественных критериев обычно выбираются следующие параметры: разориентация блоков мозаики в направлении оси c ; значения параметра решетки c ; и эффективная толщина пленки d_{eff} .

Методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) исследовалось распределение элементов по глубине пленки и на границе с подложкой [56-59]. В работах [60-62] с помощью ЭОС делались попытки фазового анализа поверхности сверхпроводника. Идентификация фаз в керамике $YBa_2Cu_3O_7$ проводилась методом растровой электронной микроскопии [63]. Микроструктура и катионное разупорядочение в элементарной ячейке YBCO исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии [64], Рамановской спектроскопии [65] и обратного резерфордского рассеяния [66]. Электронная структура YBCO изучалась методом спектроскопии потерь низкоэнергетических электронов (LEELS) [67]. Метод ЭОС будет подробно рассмотрен в Гл.2 настоящей диссертации, которая посвящена применению ЭОС для элементного анализа YBCO мишеней и YBCO пленок, получаемых методом магнетронного напыления.

Среди многих методов, применяемых для исследования морфологии и свойств YBCO пленок, важное место занимает сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Это обусловлено тем, что СЗМ позволяет получать абсолютные значения параметров рельефа поверхности, что важно для метрологического анализа профиля поверхности - определения высоты ступеней роста, формы и размеров зерен YBCO фазы. Особенно перспективно применение СЗМ при исследовании ранних стадий роста пленок, поскольку при толщинах < 10 нм проводимость пленки мала и применение методов электронной микроскопии затруднено.

Многочисленные исследования с привлечением методов СЗМ и электронной микроскопии высокого разрешения показали, что пленки с высокими сверхпроводящими свой-

ствами, получаемые различными методами на различных подложках, имеют сложную морфологию поверхности. В настоящее время установлено, что морфология поверхности YBCO пленок имеет две основные структурные составляющие – это кристаллиты стехиометричной YBCO фазы с сильно развитой поверхностью, а также включения фаз исходных компонентов мишени (так называемые преципитаты), такие как YCuO_2 , Y_2BaCuO_5 , Y_2O_3 , CuO и др. с размерами до 1 мкм и поверхностной плотностью до 10^{10} см^{-2} [68-72].

Ряд работ [19, 35, 73-75] посвящен исследованию механизмов роста пленок YBCO на различных подложках. На основании СЗМ исследований и данных электронной микроскопии в этих работах было установлено, что механизм роста YBCO пленок в большой степени определяется типом подложки. Как показано в работах [19, 35], на подложках SrTiO_3 реализуется механизм послойного роста YBCO фазы в виде спиральных пирамид роста. С другой стороны, установлено, что для подложек MgO [19, 73] и ZrO_2 , стабилизированных иттрием (YSZ) [74], реализуется механизм островкового роста Фольмера-Вебера. Эпитаксиальный рост YBCO пленки на этих подложках осложняется большим рассогласованием параметров кристаллических решеток (для YSZ рассогласование составляет $\sim 7\%$). На начальном этапе роста происходит зарождение трехмерных островков. Затем, по мере роста, островки начинают коалесцировать, и дальнейший рост пленки происходит путем зарождения новых островков на поверхности сросшихся кристаллических блоков. В итоге формируется пленка, имеющая сильно развитый рельеф поверхности и неоднородную структуру [74]. Несколько иной механизм роста YBCO пленок реализуется на подложках NdGaO_3 . Эти подложки имеют более близкие к YBCO параметры кристаллической решетки и коэффициент теплового расширения. В работе [75] методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии исследовалась морфология и структура пленок, полученных посредством импульсного лазерного напыления на подложках NdGaO_3 . Было установлено, что на ранних стадиях роста пленки происходит зарождение кристаллитов YBCO правильной ориентации по отношению к решетке NdGaO_3 . При дальнейшем их росте происходило правильное сращивание кристаллитов, так что до толщины 60 нм осуществлялся послойный рост, и пленка имела относительно гладкую поверхность. Как отмечают авторы, спиральные фигуры роста появлялись лишь при толщинах пленок > 60 нм, что может объясняться накоплением дефектов по мере роста пленки. Таким образом, авторы делают вывод, что подложки из NdGaO_3 более перспективны для получения совершенных пленок с гладкой поверхностью.

Практически во всех работах отмечается, что, наряду со стехиометричной фазой YBCO, пленки содержат включения других (вторичных) фаз. Фазовый состав включений

разнообразен, однако наиболее часто идентифицируются преципитаты Y_2O_3 и CuO . Для получения совершенных пленок YBCO важно понимание механизмов образования и роста частиц вторичной фазы, а также изучение влияния преципитатов на процессы роста и свойства пленок. Так, в работах [74, 76] методами электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовались процессы формирования пленок YBCO при магнетронном напылении на подложки YSZ. Было обнаружено, что уже на начальной стадии роста (при толщине пленок < 5 нм) в составе пленок наблюдаются включения вторичной фазы с латеральными размерами ~ 60 нм и высотой 10 – 30 нм. Рентгеновский анализ показал, что данные включения представляют собой частицы CuO . Эти частицы имели большую скорость роста, чем фаза YBCO и на поздних стадиях роста при толщинах пленки 100 нм достигали поперечных размеров ~ 200 нм. Однако поверхностная плотность включений вторичной фазы на конечном этапе роста оказывалась значительно меньше, чем на начальном этапе. Авторы объясняют это возможным слиянием включений в процессе роста и поглощением мелких включений более крупными в процессе диффузионной конкуренции. Аналогичные исследования, проведенные в работе [15] для пленок, полученных методом лазерного напыления, показали, что преципитаты CuO появляются уже при формировании первого монослоя YBCO.

В литературе описаны технологические приемы, способствующие снижению количества преципитатов вторичных фаз CuO в эпитаксиальных пленках YBCO. В работах [70, 77-79] описаны попытки повлиять на процесс образования частиц вторичных фаз на начальных стадиях роста пленок (на уровне зародышеобразования). С этой целью эпитаксиальный рост пленок осуществлялся на вицинальных подложках (то есть имеющих существенный угол разориентации между поверхностью подложки и соответствующей кристаллографической плоскостью). При этом террасы ступеней являются естественными ограничителями областей диффузионного обеднения, в результате чего снижается как поверхностная концентрация частиц CuO , так и их размеры. Другая возможность управления микрокинетикой роста пленок и подавления процессов катионного разупорядочения и формирования частиц вторичных фаз – это искусственная корректировка катионного состава конденсата при выращивании пленок [22, 80, 81]. Варьируя состав конденсата, удастся, в какой-то мере, компенсировать эффекты селективного распыления и десорбции атомов.

1.7. Выводы

Характеристики YBCO пленок определяются не только фундаментальными свойствами ВТСП, но во многом, их реальной структурой. Метод магнетронного напыления наряду с другими методами роста может использоваться для получения YBCO пленок с высокими структурными и электрофизическими характеристиками. Конструктивные решения распылительных систем и технологические режимы магнетронного напыления YBCO пленок меняются в очень широких пределах. Развитие технологии направлено на разработку наиболее простых и надежных методов напыления, обеспечивающих воспроизводимое получение пленок с максимально возможными критической температурой и плотностью тока, минимальным поверхностным сопротивлением, с максимальной однородностью поверхности и электрических свойств. Эта задача требует более глубокого понимания процессов распыления, осаждения пленок, а также понимания связей между параметрами процесса напыления, структурой пленок и их электрофизическими свойствами.

Для установления взаимосвязи между элементным составом, микроструктурой и электрофизическими свойствами YBCO пленок и характеристиками приборов, изготовленных на основе данных пленок, применяется широкий спектр аналитических методов исследования.

Глава 2. Анализ элементного состава мишеней и пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ методом электронной оже-спектроскопии

2.1. Введение

В работах [22, 30, 31, 82] в результате анализа диаграмм «состав–свойство» было установлено, что интегральный элементный (“катионный”) состав определяет практически все свойства YBCO пленок: электрические параметры, микроструктуру, фазовый состав и поверхностную морфологию. Причем элементные составы, соответствующие оптимуму различных параметров YBCO пленок (критическая температура, плотность критического тока, поверхностное СВЧ сопротивление, шероховатость поверхности), не совпадают. При магнетронном напылении интегральный состав YBCO пленок отличается от состава мишени. На формирование состава пленок оказывают влияние следующие основные процессы [48, 51, 54]: изменение состава многокомпонентной мишени в результате селективной диффузии компонентов из объема мишени к поверхностному измененному слою; селективное распыление и/или десорбция атомов компонентов с поверхности роста в результате бомбардировки ионами плазмы; селективное реиспарение компонентов с поверхности роста при температуре эпитаксии. Воспроизводимое получение YBCO пленок с заданными характеристиками возможно только при понимании закономерностей формирования состава и структуры пленок в ходе ростового процесса. Для установления этих закономерностей необходим контроль элементного состава получаемых пленок и используемых мишеней аналитическими методами.

В задачах элементного анализа границ раздела широко применяется метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [50, 83]. Метод ЭОС позволяет определять элементный состав поверхности образцов и получать профили распределения элементов по глубине. Настоящая глава посвящена исследованию возможностей этого метода в приложении к керамическим YBCO мишеням и пленкам, получаемым при магнетронном распылении этих мишеней. Основное внимание уделено послойному элементному оже-анализу образцов. Эффективность применения этого метода зависит, прежде всего, от достигаемого разрешения по глубине. Поэтому с целью выяснения оптимальных условий послойного оже-анализа было исследовано распределение элементов по глубине в тест-структурах - металлических сверхрешетках и полупроводниковых гетероструктурах. В главе подробно рассмотрены основные физические и технологические факторы, определяющие разрешение по глубине, продемонстрировано влияние параметров ионного распыления на анализируемую структуру. Ионное распыление при оже-анализе и магнетронное распыление в

процессе роста пленок оказывают во многом схожее воздействие на мишень. Различия возникают в силу разности плотностей токов и энергий ионов. Следовательно, сопоставление данных режимов распыления оказывается полезным для понимания процессов, происходящих в многокомпонентной мишени под действием ионной бомбардировки и влияющих на состав получаемых пленок. Результаты исследований опубликованы в работах [A1-A6].

2.2. Физические основы метода электронной оже-спектроскопии

Электронная оже-спектроскопия является одним из традиционных и наиболее развитых методов элементного анализа. [50, 83]. На Рис.2.1 изображена структура энергетических уровней электронов в атоме, участвующих в оже-процессе, суть которого состоит в следующем. Электрон зондирующего пучка с энергией E_0 выбивает электрон с внутренней оболочки атома, в данном случае с E_K . После образования дырки на уровне E_K атом релаксирует, заполняя эту дырку вследствие перехода электрона с внешнего уровня, например E_L . Избыточная энергия, равная $(E_K - E_L)$, может перейти в энергию фотона характеристического рентгеновского излучения или же она может быть передана другому электрону, находящемуся на том же, или более высоком уровне (E_M), вследствие чего этот второй электрон покидает атом. Первый процесс является рентгеновской флуоресценцией, а второй – оже-эмиссией. Таким образом, энергия оже-электрона E_α может быть приближенно записана в виде:

$$E_\alpha = E_K - E_L - E_M - \delta(\epsilon) \quad (2.1)$$

где $\delta(\epsilon)$ – некоторый сдвиг энергии, обусловленный связанностью атома в твердом теле. Энергию принято отсчитывать от уровня Ферми. Из-за зависимости сечения ионизации от энергии первичного электрона E_0 для эффективности оже-эмиссии необходимо выполнение условия $E_0 \geq 3 E_\alpha$ [83]. Уникальной особенностью ЭОС является высокая локальность по глубине. Причина этого – интенсивное неупругое рассеяние, имеющее место для электронов в области анализируемых энергий: от 0 до 2 кэВ. Поэтому глубина выхода оже-электронов составляет 0.5-2.0 нм. Предельная элементная чувствительность метода ЭОС: $(2-5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, или 0.3 атомных процента [50, 83]. Основные возможности метода ЭОС следующие: качественный анализ, количественный анализ, анализ химических связей, послойный анализ.

Качественный анализ основан на том, что энергия оже-электрона, представленная уравнением (2.1), зависит только от энергий атомных уровней и, таким образом, для каждого элемента периодической системы имеется характерный набор оже-линий. Причем невозможно указать два различных элемента с одинаковым набором атомных энергий связи. Таким образом, анализ оже-линий приводит к идентификации элементов, за исключением водорода и гелия.

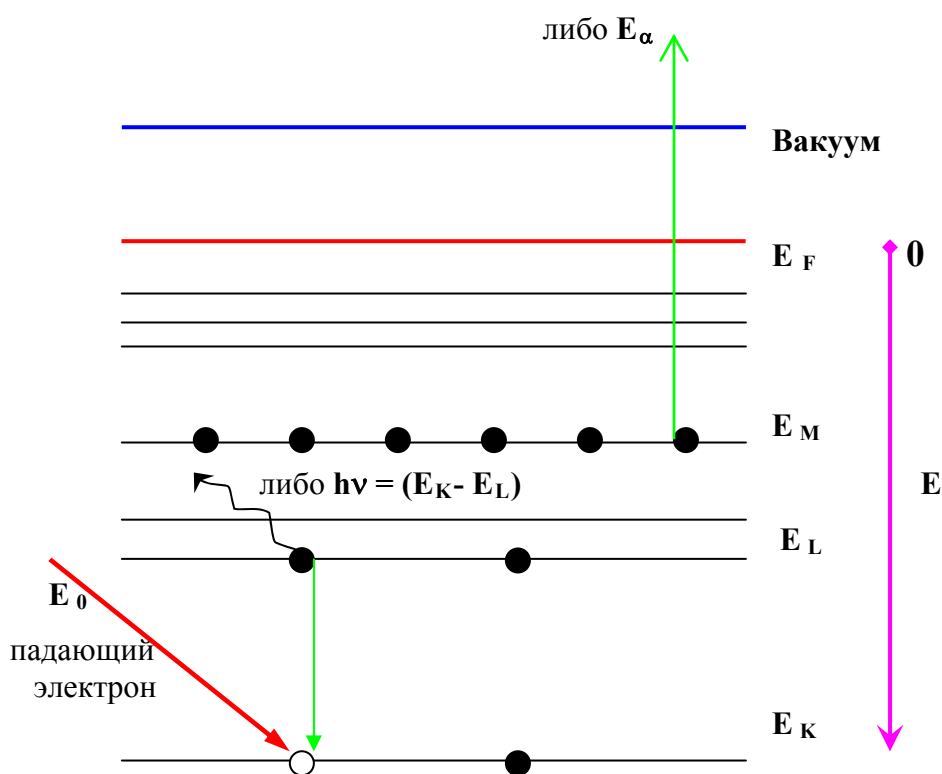


Рис.2.1. Схема процесса оже-эмиссии в твердом теле.

Количественный анализ – это метод получения численных значений концентрации анализируемых элементов на поверхности. Метод основан на линейной зависимости интенсивности регистрируемого сигнала I_α (тока оже-электронов) от концентрации N_α этого элемента. В упрощенном виде интенсивность регистрируемого сигнала оже-электронов может быть записана следующим образом [83/Гл.V]:

$$I_\alpha = I_0 T(E_\alpha) \Gamma(E_0, E_\alpha) N_\alpha \lambda_\varepsilon \quad (2.2)$$

где

I_0 – ток электронов зондирующего пучка, E_0 – их энергия,

$T(E_\alpha)$ – коэффициент пропускания энергоанализатора,

$\Gamma(E_0, E_\alpha)$ – коэффициент, характеризующий вероятность возбуждения оже-электронов в анализируемом веществе и их эмиссии в вакуум,

λ_ε - глубина выхода оже-электронов данного элемента.

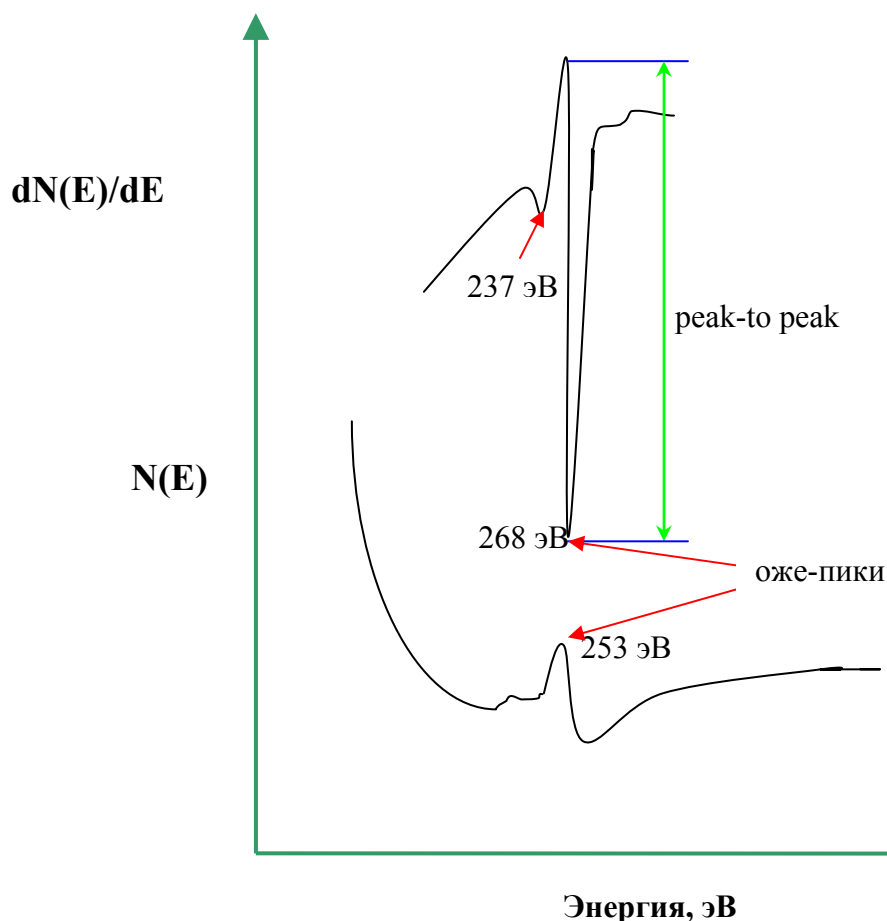


Рис.2.2. Интегральный $N(E)$ и дифференциальный $dN(E)/dE$ оже-пики углерода. В дифференциальном спектре энергия оже-перехода условно соответствует высокоэнергетичному минимуму (268 эВ).

При регистрации оже-электронов спектрометром используются интегральные и дифференциальные энергетические спектры. Дифференцирование помогает усилить слабые сигналы, в значительной степени ослабляет фон. В дифференциальных спектрах за «положение» оже-пика условно принимается положение минимума высокоэнергетичного отрицательного отклонения. Интенсивность пика характеризуется амплитудой “peak-to-peak” (Рис.2.2). Отправной точкой количественного анализа служит выражение, согласно которому интенсивность сигнала I_A от элемента A в твердом теле пропорциональна относи-

тельному молярному содержанию X_A этого элемента на исследуемой глубине. Таким образом [83/Гл.V],

$$X_A = \frac{I_A}{I_A^0} \quad (2.3)$$

где I_A^0 – интенсивность сигнала от чистого элемента A . На практике бывает известно (например, из оже-атласа) отношение I_A^0 / I_B^0 , независящее от конкретных условий анализа. Поэтому уравнение (2.3) полезнее использовать в преобразованном виде:

$$X_A = \frac{I_A / I_A^0}{\sum_{i=AB} I_i / I_i^0} \quad (2.4)$$

где суммирование ведется по всем компонентам твердого тела. Для повышения точности количественных оценок используют набор эталонных образцов. Приведем пример. Нужно определить процентное содержание компонентов в пленке Pd/Co. Первоначально измеряются амплитуды оже-пиков в эталонных образцах Pd и Co. Их отношение определяет коэффициент $K = I_{Pd}^0 / I_{Co}^0$ относительной элементной чувствительности Pd и Co. Затем снимается спектр исследуемой пленки. С учетом уравнения (2.4) будем иметь: $X_{Pd} = I_{Pd} / (I_{Pd} + K I_{Co})$, $X_{Co} = 1 - X_{Pd}$.

Анализ химических связей в оже-спектроскопии основан на том эффекте, что энергия связи электронов в атоме, который подвергается ионизации, может изменяться с изменением химического окружения, приводя к смещению последующего оже-перехода и изменению тонкой структуры оже-пика. Например, заметно различаются оже-пики графита и алмаза, оже-спектры графитовых мишеней до и после ионной бомбардировки.

Послойный анализ – это получение профилей концентрации элементов по глубине образца. В процессе послойного оже-анализа поверхность распыляется ионным пучком при одновременном зондировании области распыления электронным пучком и регистрации интенсивности оже-сигналов. Затем, с использованием методик количественного анализа, интенсивность сигналов может быть переведена в концентрацию элемента. Для перевода времени распыления в глубину наиболее часто используется такая калибровка скорости распыления, когда измеряется время, необходимое для распыления слоя известной толщины при заданных рабочих параметрах ионной пушки.

Информативность послойного анализа характеризуется разрешением по глубине Δz . Максимальное разрешение по глубине при послойном оже-анализе может быть достигнуто, если ионное распыление проводить помonosлойно. Но на практике на процесс послой-

ного анализа оказывает влияние множество факторов, которые можно разделить на три группы [83/Гл.IV, 84].

а) Параметры образца: исходная шероховатость; кристаллическая структура и дефекты; искажения, вносимые зарядкой диэлектрических образцов; неровности из-за селективного распыления сплавов, соединений, двойных фаз.

б) Инструментальные погрешности: информационная глубина выхода; эффекты кратера; эффекты, связанные с ионным облучением: имплантация ионов первичного пучка, атомное перемешивание, усиление диффузии и сегрегация атомов, развитие рельефа, вызванное распылением.

в) Случайные факторы: повторное осаждение ранее распыленных материалов; влияние остаточных загрязнений вакуумной камеры и анализируемой поверхности; нестабильность ионного и электронного пучков.

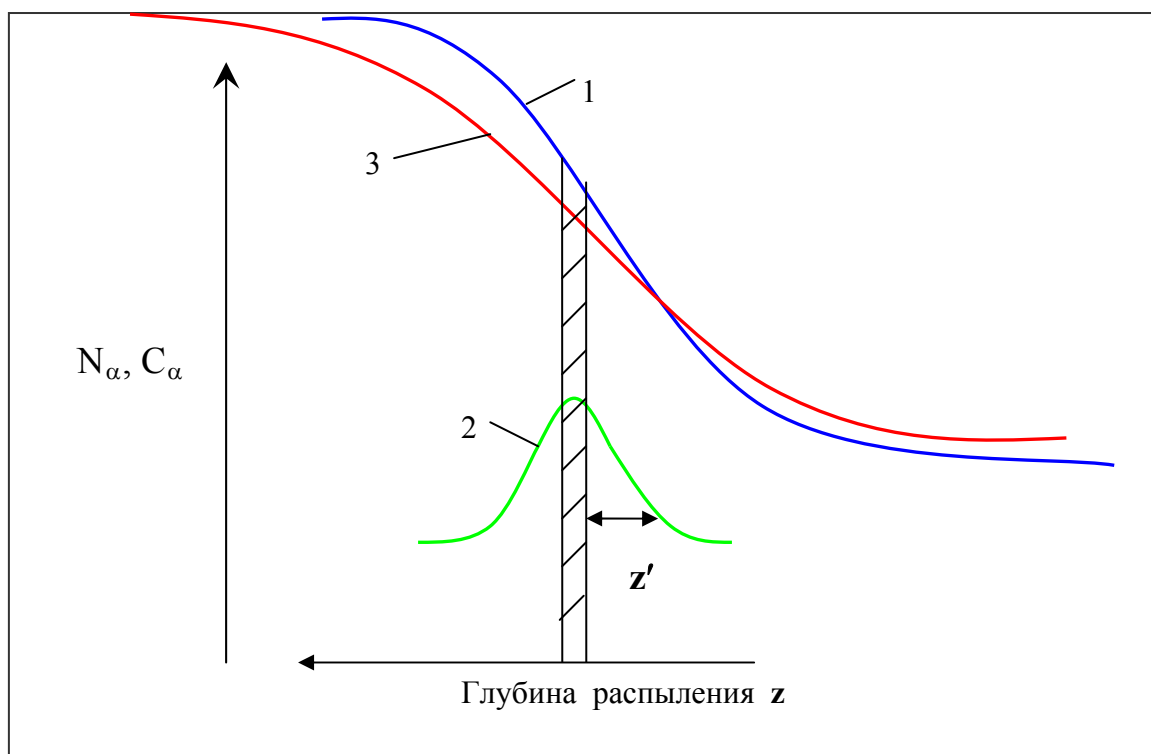


Рис.2.3. Влияние функции разрешения при послойном анализе с использованием ионного распыления: каждый тонкий слой истинного профиля $N_\alpha(z')$ (кривая 1) уширяется аппаратной функцией разрешения $g(z)$ (кривая 2). Измеряемый профиль $C_\alpha(z)$ (кривая 3) получается при суммировании вкладов всех подобных слоев, свертке $C_\alpha(z)$ с $g(z)$.

В результате истинный профиль концентрации оказывается уширенным. Математически уширение профиля можно описать с помощью функции разрешения $g(z)$. Тогда измеряемый профиль запишется в виде свертки [83/Гл.IV, 84]:

$$C_{\alpha}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} N_{\alpha}(z')g(z-z')dz' \quad (2.5)$$

как это показано на Рис.2.3. Теоретически, если известна функция разрешения по глубине $g(z)$, уравнение (2.5) можно подвергнуть обратной свертке и тем самым найти истинный профиль $N_{\alpha}(z)$. Однако, эта задача относится к некорректным и такой подход не может быть реализован в общем случае. Тем не менее, для некоторых типов структур применение математической обработки результатов послойного анализа может быть целесообразным, если используется дополнительная информация об образце, полученная другими методами исследования. Например, в работах [85, 86] уточнение экспериментальных профилей концентрации было достигнуто за счет совместного использования распылительных методов анализа и рентгеновской дифрактометрии.

Во многих экспериментах по послойному анализу было замечено, что измеренный профиль δ -слоя, т.е. функция $g(z)$ может быть аппроксимирован функцией ошибок Гаусса, которая определяется одним параметром – стандартным отклонением σ . Соотношение $\Delta z = 2\sigma$ является наиболее общим определением разрешения по глубине, что соответствует разности координат по глубине z при изменении интенсивности сигнала на границе раздела от 16 до 84% [83/Гл.IV, 84]. Если измеренный профиль асимметричен, определение $\Delta z(84\%-16\%)$ также может применяться, хотя простое соответствие разрешения по глубине дисперсии функции Гаусса уже не будет справедливым. Если факторы, влияющие на разрешение по глубине независимы, то их суперпозицию можно оценить по формуле [84]:

$$\Delta z = \sqrt{\lambda_{\varepsilon}^2 + L_i^2 + L_s^2 + L_{instr}^2 + \Delta z_0^2} \quad (2.6)$$

Здесь λ_{ε} – глубина выхода оже-электронов анализируемого слоя;

L_i – длина зоны атомного перемешивания, вызванного ионной бомбардировкой [83/Гл.IV, 84, 87];

L_s – характеризует развитие рельефа образца в процессе послойного анализа;

L_{instr} – уширение, вносимое инструментальными погрешностями;

Δz_0 – исходная неоднородность структуры.

На практике Δz может варьироваться от одного до десятков нанометров.

Для проведения информативного послойного анализа структуры необходимо соответствующее неоднородности структуры (Δz_0) разрешение по глубине. На практике необхо-

можно выделить истинную величину Δz_0 из измеренного профиля, либо суметь дать ее верхнюю оценку. Для этого используется вариация различных экспериментальных условий: энергии и типа ионов, угла их падения, анализируется зависимость Δz от глубины травления. Каждая из величин L_i , L_S , и $L_{инстр}$, в формуле (2.6) характеризуется своей зависимостью от данных параметров, что и позволяет в большинстве случаев решить поставленную задачу. Важно отметить, что нет общего рецепта оптимизации послойного анализа – каждый тип структур требует своего набора параметров процесса ионного распыления. Прежде всего, необходимо минимизировать инструментальные факторы уширения профиля. Как показывает опыт, главной проблемой здесь является наклон дна кратера в зоне анализа (Рис.2.4). Точки оже-анализа должны находиться на плоском дне кратера травления.

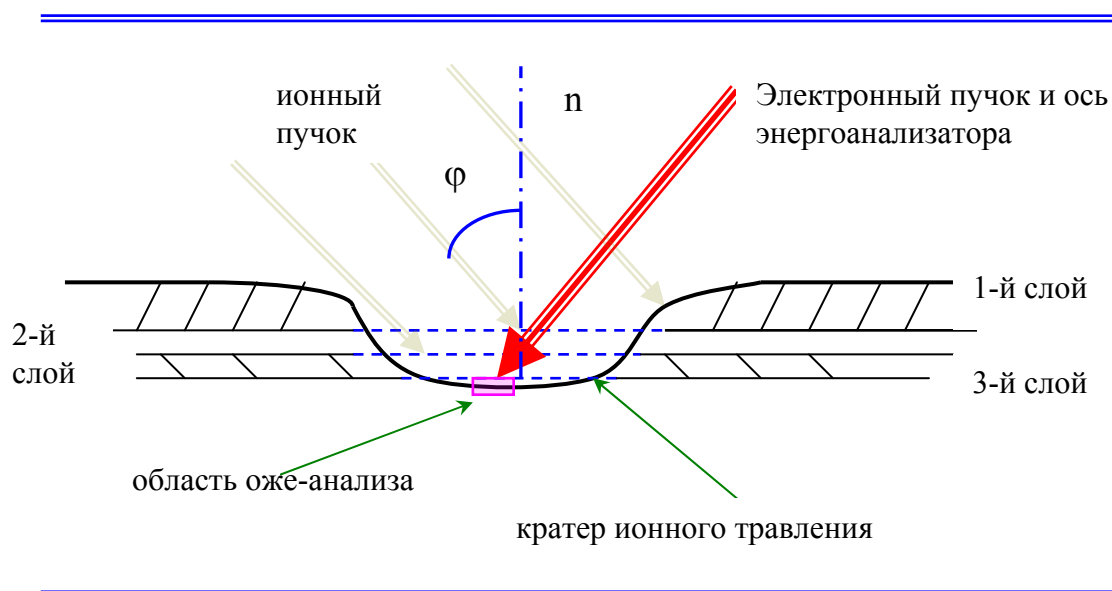


Рис.2.4. Изображение кратера ионного травления многослойной структуры при послойном оже-анализе. n – нормаль к поверхности образца. φ – угол наклона ионного пучка.

В настоящей работе использовался оже-спектрометр «ЭСО-3», особенностями которого являются энергоанализатор электронов типа «цилиндрическое зеркало» [83/Гл.II] с разрешением $\sim 0,3$ эВ и работа с дифференциальными спектрами. При послойном анализе в спектрометре «ЭСО-3» использовался стационарный ионный пучок, дающий пятно распыления диаметром $d_i = 2-3$ мм. Диаметр зондирующего электронного пучка составлял $d_e = 5$ мкм, то есть $d_e \ll d_i$. Цель юстировки ионной и электронной пушек в спектрометре заключалась в совмещении фокуса энергоанализатора (вместе с зондирующим электрон-

ным пучком) с той областью кратера, где происходит наиболее интенсивное распыление мишени (Рис.2.4). Эта процедура позволяет практически устранить влияние инструментальных погрешностей [88]. Из формулы (2.6) видно, что для резких переходов, когда $\Delta z_0 < \lambda_e$, максимальное разрешение по глубине Δz , которое может быть достигнуто, ограничено фундаментальными физическими параметрами: глубиной выхода оже-электронов λ_e и длиной области атомного перемешивания L_i и, таким образом, определяется непосредственно из физических принципов, свободных от многочисленных случайных погрешностей.

2.3. Послойный оже-анализ тест-структур: роль ионно-стимулированных процессов

Для повышения разрешения по глубине при послойном оже-анализе необходимо снижать искажения, вносимые ионным распылением, до уровня глубины выхода оже-электронов. Существенную роль в этом вопросе играет наличие тест-объектов необходимого качества – с переходными областями шириной в несколько атомных монослоев и атомарно-гладкой поверхностью. В данной работе в качестве таких тест-объектов использовались металлические сверхрешетки Mo/B₄C и Mo/Si с периодом несколько нанометров. Основной сферой применения этих структур является рентгеновская оптика [89, 90]. Другим объектом исследования, требующим оптимизации условий послойного анализа, являются полупроводниковые наноструктуры с квантовыми ямами, которые широко используются в приборах опто- и микроэлектроники. Кроме того, методом послойного оже-анализа был исследован приповерхностный слой мишени В₄С, которая использовалась при магнетронном напылении структур Mo/B₄C, для выяснения соответствия между составом мишени и слоями карбида бора в многослойной структуре.

2.3.1. Анализ структур Mo/B₄C, Mo/Si

С целью выяснения условий послойного оже-анализа, необходимых для достижения фундаментальных физических ограничений было исследовано распределение элементов в структурах Mo/B₄C со сверхтонкими слоями, изготовленных методом магнетронного напыления. Результаты послойного анализа структуры №1, имеющей период $d = 9.2$ нм ($d_{\text{Mo}} = 2.5$ нм, $d_{\text{B}_4\text{C}} = 6.7$ нм) представлены на Рис.2.5. В связи с перекрытием пика бора В (180

эВ) и основного пика Мо (187 эВ), распределение Мо определялось по спутниковому пика Мо (224 эВ). Кроме того, для учета перекрытия пиков Мо (224 эВ) и аргона Ar (217 эВ), нулевой уровень молибдена был смещен на величину амплитуды пика Ar (217 эВ), имплантированного в слой чистого карбида бора. Как следует из Рис.2.5, в структуре наблюдается 100%-я модуляция всех компонентов, что свидетельствует о полном разделении слоев. Ширина области спада углерода и нарастания молибдена L_1 (по уровню 0,2-0,8 от максимального значения) не превышает ≈ 1.0 -1.2 нм, то есть определяется только глубиной выхода оже-электронов и длиной области атомного перемешивания. С другой стороны, асимметрия профилей Мо и С отражает особенности ионного распыления многослойных структур с чередующимися слоями легкого и тяжелого элементов. При этом истинная область перехода от тяжелого к легкому элементу затягивается из-за снижения коэффициента распыления тяжелого элемента из смеси с легким. Характерная длина этой области L_2 существенно превышает L_1 и составляет $L_2 \approx 4$ нм.

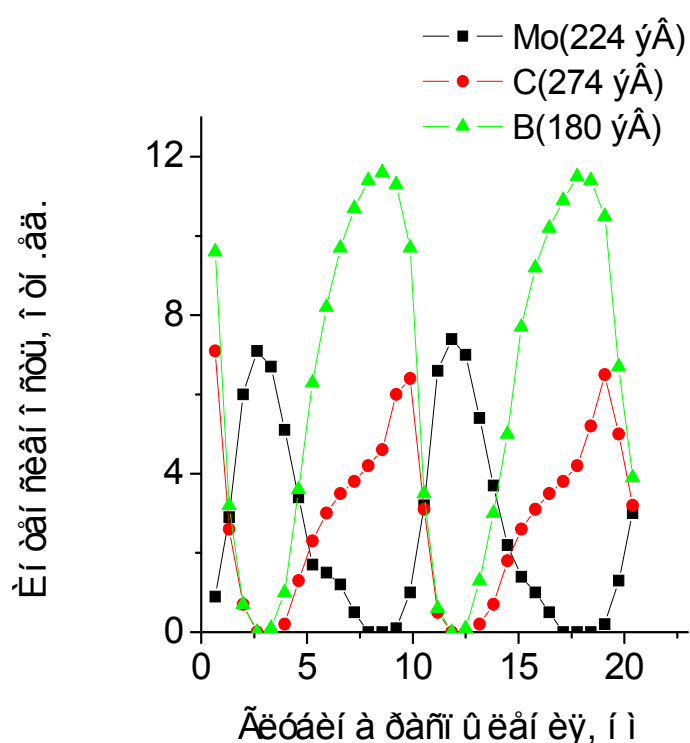


Рис.2.5. Распределение элементов в структуре Mo/B₄C №1 при энергии распыляющих ионов аргона $E_i = 1$ кэВ и угле их падения $\varphi = 38^\circ$ от нормали к поверхности.

Стехиометричность слоев B₄C в многослойной структуре служит показателем адекватности переноса материала мишени к подложке, которая может нарушаться из-за изменения состава приповерхностного слоя мишени в результате различия коэффициентов распыления отдельных компонентов (см. п.1.4.). Для определения стехиометричности

слоев B_4C был проведен послойный оже-анализ рабочего участка используемой магнетронной мишени B_4C . Как видно из Рис.2.6, при магнетронном распылении мишени B_4C происходит значительное (более чем на порядок) обеднение поверхности бором. Толщина измененного в результате преимущественного распыления слоя мишени B_4C составляет 20 нм.

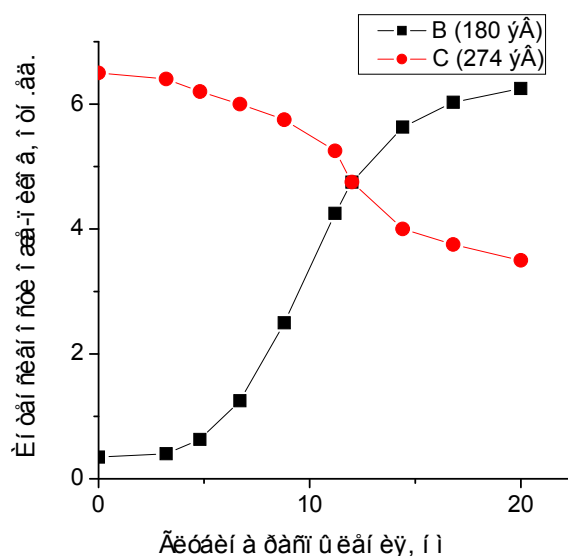


Рис. 2.6. Распределение элементов в мишени B_4C в области рабочего участка.

На глубине 20 нм состав мишени совпадает с объемным значением, что говорит об отсутствии каких-либо диффузионных процессов в мишени B_4C , которые могли возникнуть в результате магнетронного распыления (ср. п.2.4.). При этом в стационарных условиях состав потока распыленного вещества полностью соответствует объемному составу мишени. Однако в нестационарных условиях, которые возникают при напылении тонких чередующихся слоев многослойных структур, это соответствие может нарушаться, что в данном случае может привести к нестехиометричности слоев карбида бора. Согласно Рис.2.5 в части слоя карбида бора молибден отсутствует, при этом интенсивность оже-сигнала полностью определяется пиком B (180 эВ). Это позволило определить соотношение максимальных значений интенсивностей бора и углерода в слоях карбида бора многослойной структуры: $\alpha = 1,77-1,92$. В качестве эталона для сравнения естественно воспользоваться данными, полученными из оже-спектров мишени карбида бора: $\alpha_{s1} = 1,78$ - для скола мишени, $\alpha_{s2} = 1,98$ - для рабочего участка мишени на глубине 20 нм после послойного оже-анализа. Таким образом, состав слоя карбида бора в многослойной структуре с точностью $\sim 10\%$ соответствует стехиометрии мишени.

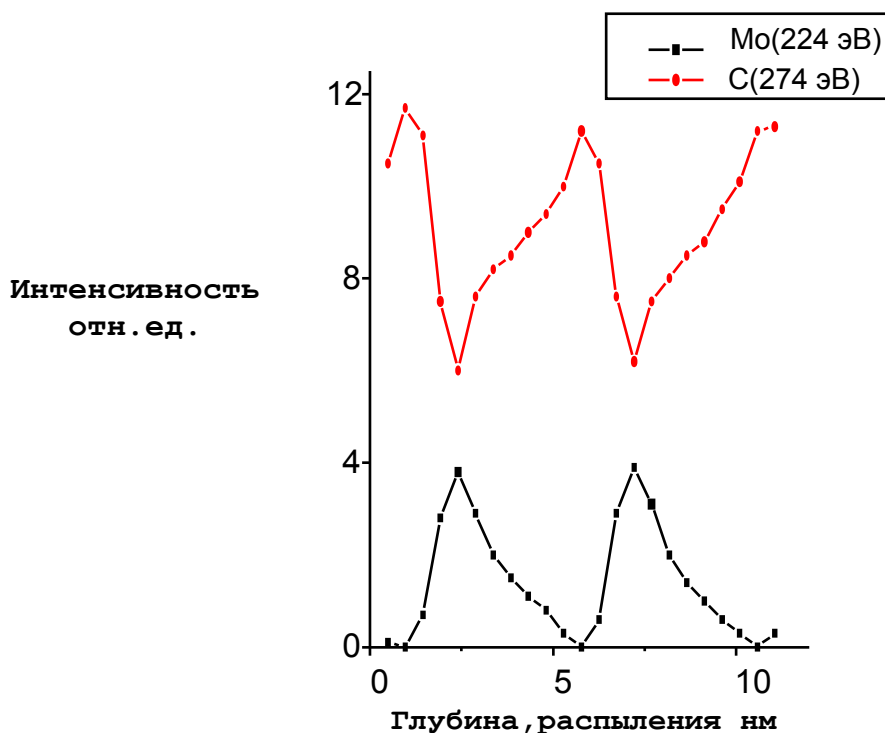


Рис.2.7. Распределение элементов в структуре Мо/В₄С №2 при энергии распыляющих ионов аргона $E_i = 1$ кэВ и угле их падения $\varphi = 55^\circ$ от нормали к поверхности.

Для детального исследования условий оптимизации процесса ионного распыления многослойных структур Мо/В₄С использовалась тестовая структура №2 с толщиной слоев $d_{Mo} = 0.6$ нм и $d_{B_4C} = 4.3$ нм. Здесь толщина слоя карбида бора превышает длину L_2 , толщина Мо меньше величины разрешения по глубине $\Delta z \approx L_1$, что позволило проводить непосредственный анализ функции разрешения по глубине: $\Delta z \approx \Delta z^* - d_{Mo}$, где Δz^* - ширина профиля Мо на половине высоты (Рис.2.7). Были получены зависимости профилей Мо и С от энергии E_i распыляющих ионов Ar^+ и угла φ их падения на поверхность. Было установлено, что снижение энергии E_i с 2 кэВ до 1 кэВ и 0.6 кэВ повышает разрешение по глубине для данного типа структур. Наименьшее значение $\Delta z \approx 1.2$ нм оказывается близким к измеренному ранее значению L_1 . В то же время асимметрия профилей Мо и С при изменении энергии распыляющих ионов E_i сохраняется. Оказалось, что более эффективным для уменьшения асимметрии является изменение угла падения ионов φ . Оптимальный угол φ составляет $65^\circ - 70^\circ$, при этом $L_2 \approx 2$ нм. При изменении угла падения ионов изменяется и величина разрешения по глубине Δz^* для молибдена. Дальнейшее увеличение угла

падения ионов ϕ приводит к ухудшению разрешения с глубиной анализа уже при $z \approx 15$ -20 нм, по-видимому, в результате развития шероховатости поверхности.

Далее исследовались многослойные структуры Mo/Si с периодом $d = 7$ нм, изготовленные методом магнетронного напыления. Были получены зависимости модуляции $M_{Si,Mo}$ элементов в структуре от угла падения распыляющих ионов аргона и криптона (Рис.2.8). Величины $M_{Si,Mo}$ равны: $M_{Si} = N_{Si}^{min}/N_{Si}^{max}$ и $M_{Mo} = N_{Mo}^{min}/N_{Mo}^{max}$, где $N_{Si,Mo}^{min}$

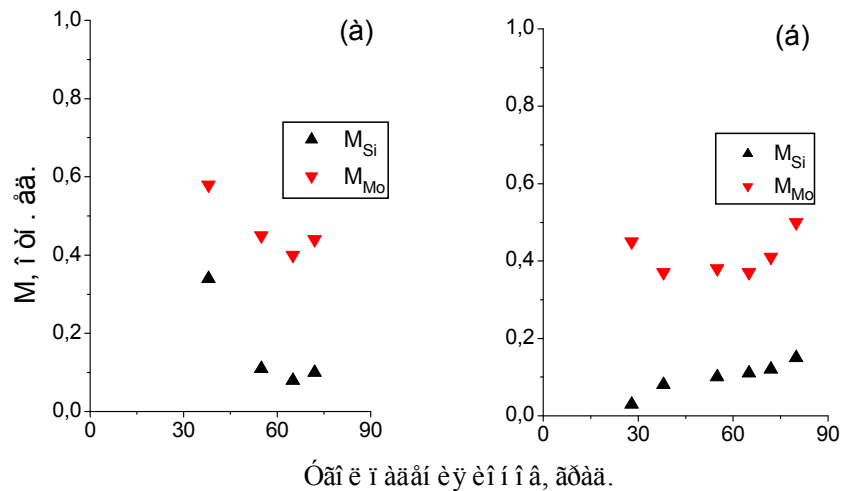


Рис.2.8. Зависимость модуляции Si и Mo от угла падения распыляющих ионов с энергией $E_i = 0.6$ кэВ: (а) – аргона, (б) – криптона.

и $N_{Si,Mo}^{max}$ - минимальные и максимальные, соответственно, концентрации Si и Mo в соседних слоях. Как видно из Рис.2.8.а, для ионов Ar^+ оптимальный угол падения составлял около 65° относительно нормали к поверхности. При углах 30° - 40° разрешение по глубине существенно снижалось. Для ионов Kr^+ зависимость от угла падения слабее, при этом оптимальные углы смещены в сторону меньших значений (Рис.2.8.б).

Снижение энергии распыляющих ионов до 0.5 кэВ позволило получить наилучшее разрешение по глубине для этих структур. Один из оптимизированных профилей, где получена почти 100%-модуляция легкого элемента Si в соседних слоях, приведен на Рис.2.9. Величина разрешения по глубине для Si здесь составляет ~ 1.2 нм, что близко к глубине выхода оже-электронов. Наилучшее полученное значение модуляции для тяжелого элемента Mo составляет $M_{Mo} = 0.28$. Можно полагать, что, как и в случае Mo/B₄C, эта величина определяется особенностями ионного распыления при послойном анализе, а не ре-

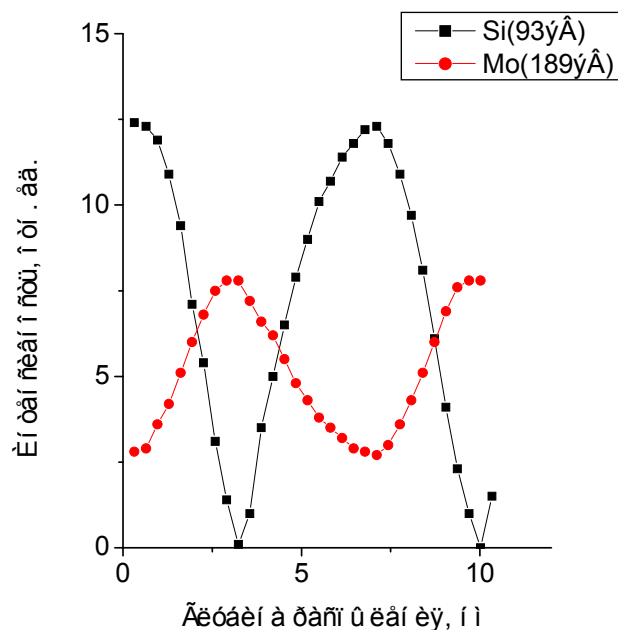


Рис.2.9. Распределение элементов в структуре Mo/Si, полученной при распылении ионами Kr^+ с энергией $E_i = 0.5$ кэВ под углом $\phi = 38^\circ$ от нормали к поверхности.

альным распределением Mo в структурах. Это подтверждается экспериментами, в которых проводился послойный оже-анализ структур Mo/Si с вариацией энергии ионов: 1 кэВ- 0.5 кэВ- 1кэВ. Результаты показаны на Рис.2.10, из которого видно, что величины модуляции $M_{Si,Mo}$ сильно зависят от энергии распыляющих ионов, что является типичной особенностью проявления эффектов ионного распыления. При используемых энергиях распыляющих ионов в 500 эВ явление атомного перемешивания в каскаде столкновений, включая имплантацию атомов отдачи, ограничено малой глубиной < 1 нм, определяемой проективной длиной пробега ионов Ar^+ или Kr^+ . Результаты, приведенные на Рис.2.10, показывают что величина модуляции, а, следовательно, и разрешение по глубине практически не зависят от глубины анализа. Это свидетельствует о том, что инструментальные погрешности и развитие поверхностного рельефа не оказывают влияния на результаты послойного анализа, а разрешение по глубине определяется атомным перемешиванием.

В соответствии с работами [51, 84, 91], при резких («скачкообразных») переключениях энергии распыляющих ионов возможно проявление радиационно-стимулированных процессов диффузии и сегрегации, для которых характерны длительные релаксационные времена изменения концентрации элементов. Как видно из Рис.2.10, затягивания процесса перераспределения элементов во времени, и/или каких-либо особенностей в профилях компонентов при переключениях энергии распыляющих ионов не обнаруживается, что доказывает незначительную роль радиационно-стимулированных процессов диффузии

при послойном анализе рентгеновских зеркал в используемых режимах распыления. На это же указывает и наличие резких фронтов в распределении Si.

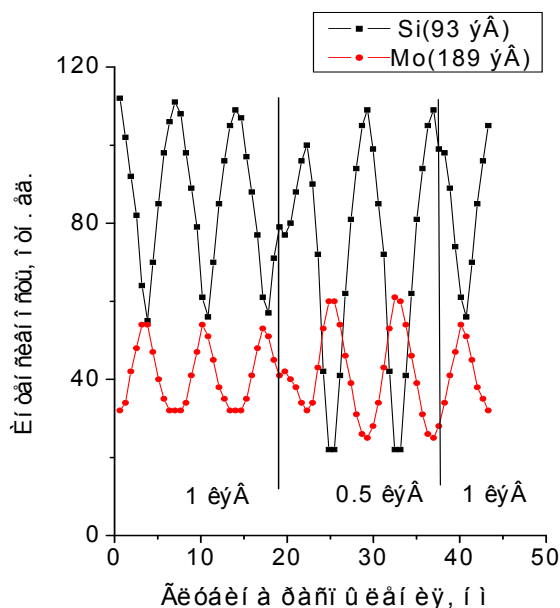


Рис.2.10. Распределение элементов в структуре Mo/Si при послойном оже-анализе с чередующейся энергией ионов Ag^+ , $\varphi = 38^\circ$.

Отсутствие Si (нулевая интенсивность оже-сигнала) в слоях Mo (см. Рис.2.9) позволило определить концентрацию и, следовательно, плотность Mo в структуре. Мы измерили интенсивность оже-линии Mo в структуре Mo/Si и в мишени Mo, как тест-структуре, в идентичных экспериментальных условиях. Величины практически совпадают, что означает одинаковую плотность Mo в этих структурах. Интенсивность оже-линий Si в верхнем слое структуры Mo/Si близка к их интенсивности в чистой Si-подложке с одинаковой степенью шероховатости, что доказывает равенство их плотностей. То есть здесь, как и в случае с Mo/B₄C, в многослойной структуре воспроизводится состав распыляемой магнетронной мишени.

Таким образом, из приведенных экспериментальных результатов следует, что при условии минимизации аппаратных погрешностей может быть реализована ситуация, когда разрешение по глубине при послойном оже-анализе определяется фундаментальными ограничениями: глубинами выхода оже-электронов и атомного перемешивания. Глубина атомного перемешивания зависит от энергии распыляющих ионов и угла их наклона к поверхности. При послойном оже-анализе структур, содержащих элементы с сильно различающимися атомными массами, могут возникать дополнительные эффекты, обусловленной снижением коэффициента распыления тяжелого элемента из смеси с легким. Для достижения предельного разрешения $\Delta z \approx 1.2$ нм необходимо проводить анализ границ раз-

дела при энергии распыляющих ионов ниже 1 кэВ, что продемонстрировано на примере тест-структур - металлических сверхрешеток Mo/B₄C и Mo/Si. Роль радиационно-стимулированных процессов диффузии и сегрегации в использованных режимах послойного анализа этих структур незначительна. Оже-анализ показал воспроизводимость состава мишеней в получаемых многослойных структурах. Слои B₄C, в этих структурах имеют стехиометрию мишени, что говорит об отсутствии диффузионных процессов в используемых магнетронных мишенях. Плотность слоев Mo и Si в структурах совпадает с плотностью мишеней.

2.3.2. Анализ структур In_xGa_{1-x}As/GaAs с квантовыми ямами

При наличии в структуре нескольких квантово-размерных слоев, разделенных протяженными буферными слоями, в процессе послойного анализа могут возникать определенные сложности. Дело в том что, как уже сказано выше, для повышения разрешения по глубине, необходимого для анализа наноразмерных слоев, требуется снижение энергии распыляющих ионов ниже 1 кэВ. Вместе с тем, современные модели оже-спектрометров не позволяют проводить послойный анализ низкоэнергетическими ионами на большую ($z \geq 100$ нм) глубину: в ионных пушках с горячим катодом при $E_i \approx 0.5$ кэВ скорость распыления ограничена несколькими десятками нанометра в минуту, так что требуемые времена анализа превышают разумные значения. В дуоплазмотронных и жидкометалличес-

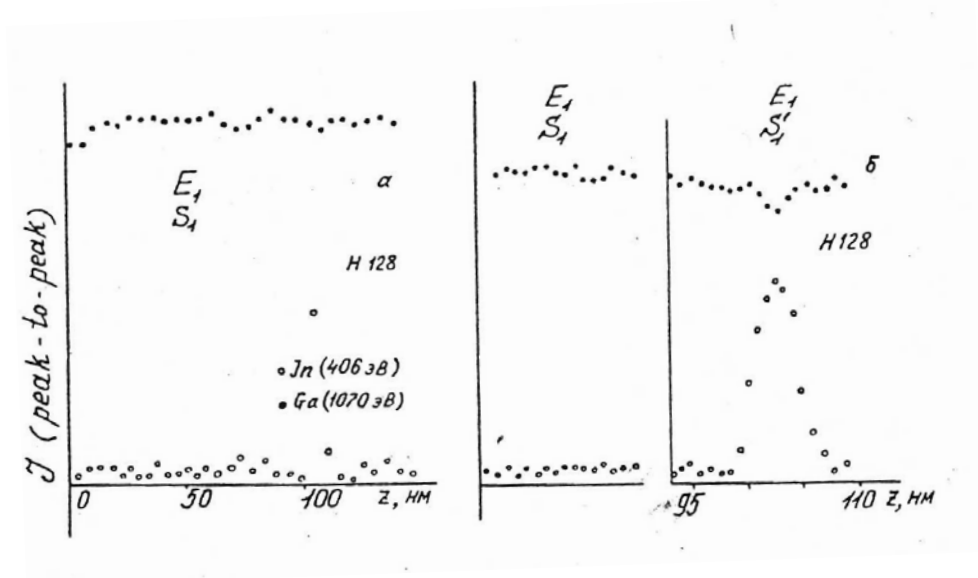
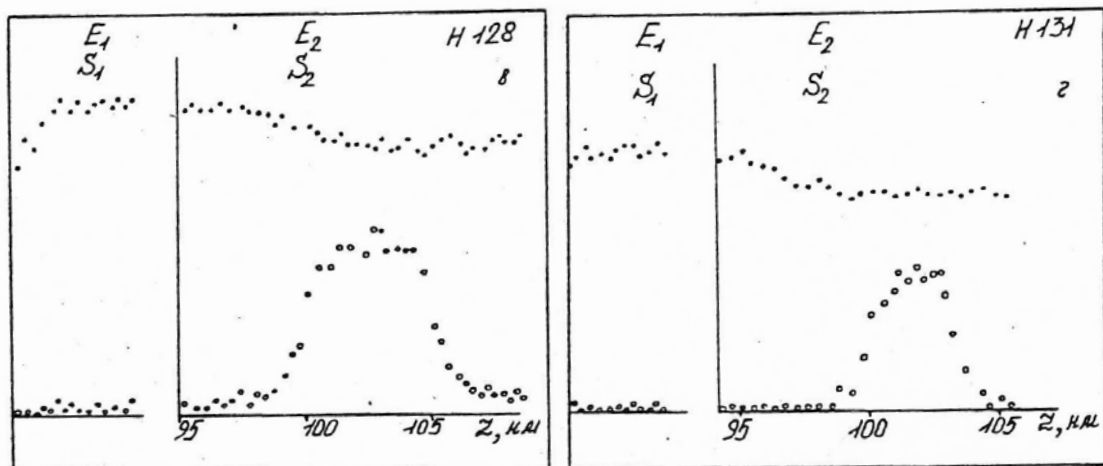


Рис.2.11. Распределение элементов в структуре H128. Толщина слоя In_xGa_{1-x}As – 5 нм. Энергия распыляющих ионов Ar⁺ $E_i = 2$ кэВ. «а» - постоянная скорость распыления

$S_I = 2,5$ нм/мин, «б» - чередование скорости распыления: $S_I = 2,5$ нм/мин - $S_I \approx 0,5$ нм/мин.

ких ионных источниках с большой плотностью тока снижение энергии ионов до таких значений невозможно.

Было исследовано распределение элементов в структурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ с квантовыми ямами, которые представляют собой одиночные или чередующиеся сверхтонкие слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученные методом металлоорганической газофазной эпитаксии. На Рис.2.11.а показан профиль такой структуры, полученный при энергии распыляющих ионов 2 кэВ. Видно, что в этих условиях слою InGaAs отвечает лишь 1-2 точки профиля In . При повторном проходе распыление буферного слоя прекращалось на расстоянии 5-10 нм от квантовой ямы. Далее, в интересующем слое послойный анализ проводился с меньшей энергией ионов и, соответственно, меньшей скоростью распыления. При этом еще в буферном слое GaAs успевал сформироваться измененный слой, соответствующий низкой энергии ионов. Таким способом было получено распределение элементов в структурах Н128 и Н131, показанное на Рис.2.12. На профилях квантовых ям можно отчетливо выделить область насыщения In , что позволяет определить разрешение по глубине Δz на каждом из фронтов раздельно в простейшей двухслойной модели [83/Гл.IV, 84]. На глубине $z = 100$ нм было получено значение $\Delta z \approx 1.3$ нм, предельное для оже спектроскопии даже на малой глубине анализа. Таким же образом была исследована структура Н142, включающая пять слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ толщиной по 10 нм, расположенных на глубинах 100, 200, 300, 400 и 500 нм. На глубинах 300 нм и 500 нм величина Δz возросла до значений 2.8 нм



(а)

(б)

Рис.2.12. Распределение элементов в структурах (а) - Н128, (б) - Н131. Толщина слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ – 5 нм и 3 нм соответственно. Энергия ионов Ar^+ $E_1 = 2$ кэВ, $E_2 = 0.5$ кэВ, скорость распыления $S_1 = 2,5$ нм/мин, $S_2 = 0,15$ нм/мин.

и 3.5 нм соответственно, что, вероятно, объясняется развитием микрорельефа структуры атомарного масштаба. Относительное разрешение по глубине $\delta z = \Delta z / z$ для структуры Н142 составило 0,8 % на глубине $z = 0.5$ мкм [А1]. Эти результаты превосходят данные для разрешения по глубине для специализированных оже-спектрометров с двумя ионными пушками или вращением образца [84].

На Рис.2.11.б приведено распределение элементов в структуре Н128, полученное при постоянной энергии ионов 2 кэВ и варьировании в процессе анализа лишь скорости распыления. Профиль In здесь, в отличие от Рис.2.12, характеризуется выраженной асимметрией переднего и заднего фронтов, что свидетельствует о существенном влиянии процессов атомного перемешивания. Разрешение по глубине при $E_i = 2$ кэВ также ухудшается и составляет $\Delta z \approx 2$ нм, что однозначно свидетельствует о преимуществах использования ионов низких энергий.

Таким образом, показано, что предельное разрешение по глубине $\Delta z = 1.3-1.5$ нм при послойном оже-анализе структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ с квантовыми ямами может быть реализовано на больших (до 500 нм) глубинах анализа. Это означает, что при послойном анализе данных тест-структур основную роль играет атомное перемешивание в каскаде столкновений. Менее выражены эффекты развития микрорельефа с глубиной, а диффузионные процессы в используемых режимах распыления не проявляются.

2.4. Оже-анализ мишеней и пленок YBCO

В данном разделе представлены результаты исследований методом электронной оже-спектроскопии мишеней $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, использовавшихся в магнетронной напылительной системе ICMS (см. Гл.1). Исследованы изменения в составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией, обусловленной бомбардировкой растущей пленки ионами плазмы, ускоренными в поле плавающего потенциала. Особое внимание уделено изменениям в приповерхностных слоях YBCO мишеней и пленок, вызванным воздействием распыляющих ионов непосредственно в процессе оже-анализа.

В работах [22, 30, 31, 82] в результате анализа диаграмм «состав–свойство» было установлено, что оптимум сверхпроводящих свойств YBCO пленок расположен в области составов, обогащенных медью и иттрием (области атомных соотношений $\text{Cu}/\text{Ba} \approx 2.2-3.5$ и

Ba/Y $\approx$ 1.0-1.5 соответственно). Считается, что в области стехиометрии существует большая вероятность процессов катионного разупорядочения в элементарной ячейке YBCO (замещение иттрия барием и формирование вакансий атомов меди), которые искажают решетку и снижают сверхпроводящие свойства пленок [30, 31]. В результате этого YBCO пленки стехиометрического состава с «гладкой» поверхностью обладают более низкими электрическими параметрами [82]. С другой стороны, избыток меди и иттрия в YBCO пленках с высокими электрическими параметрами формируется в виде частиц вторичных фаз, наличие которых критично для большинства технических применений. Одной из причин отклонения состава пленки от исходного состава многокомпонентной мишени при ионном распылении может быть изменение состава мишени в результате преимущественного распыления и селективной диффузии компонентов из объема мишени в поверхностный измененный слой [48]. Поэтому методом оже-анализа исследовались изменения состава YBCO мишеней, произошедшие в результате магнетронного распыления. Как показано в п.2.3, условия ионного распыления существенно влияют на результаты оже-анализа. Поэтому были проведены исследования изменений элементного состава поверхности керамической мишени и пленок YBCO, вызываемые воздействием распыляющих ионов Ar^+ непосредственно в процессе послойного анализа.

Энергия зондирующего электронного пучка составляла 3 кэВ. Регистрировались оже-линии Y (126 эВ), Ba (600 эВ) и Cu (920 эВ). В качестве эталона использовалась керамика КИБ-1 (ТУ 48-0531-390-88) состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, являющаяся исходным материалом для изготовления мишеней. Поскольку диаметр области оже-детектирования в спектрометре «ЭСО-3» составляет ~ 5 мкм, а наиболее вероятный размер зерна керамики ~ 1 мкм, предполагалось, что какие-либо локальные (на уровне кристаллитов и межкристаллитных границ) неоднородности не влияют на результаты измерений. Перевод времени распыления при послойном анализе в глубину осуществлялся с помощью распыления YBCO пленки известной толщины. Плотность ионного тока при послойном анализе составляла 15 мкА/см^2 , угол наклона ионного пучка - 46° от нормали к поверхности (см. Рис.2.4).

На Рис.2.13 представлены элементные оже-профили скола мишени, полученные при двух разных значениях энергии распыляющих ионов. Суммарная концентрация Y, Ba и Cu в соотношении 1:2:3 здесь и далее принята за 100%. Как видно из Рис.2.13.а, при послойном анализе YBCO мишени с высокой энергией ионов ($E_i = 2$ кэВ) имеет место преимущественное распыление меди и изменение концентрации иттрия. Преимущественное распыление, то есть распыление отдельных компонентов непропорциональное их поверхностной концентрации, характерно для многокомпонентных мишеней [51]. Это явление обусловлено следующими факторами: 1) различием в массах атомов компонентов мишени,

вызывающим различие длин каскадов столкновений, и 2) различием в поверхностной энергии связи или в химической энергии связи между компонентами мишени [49, 51]. Преимущественное удаление одного из компонентов с поверхности приводит к образова-

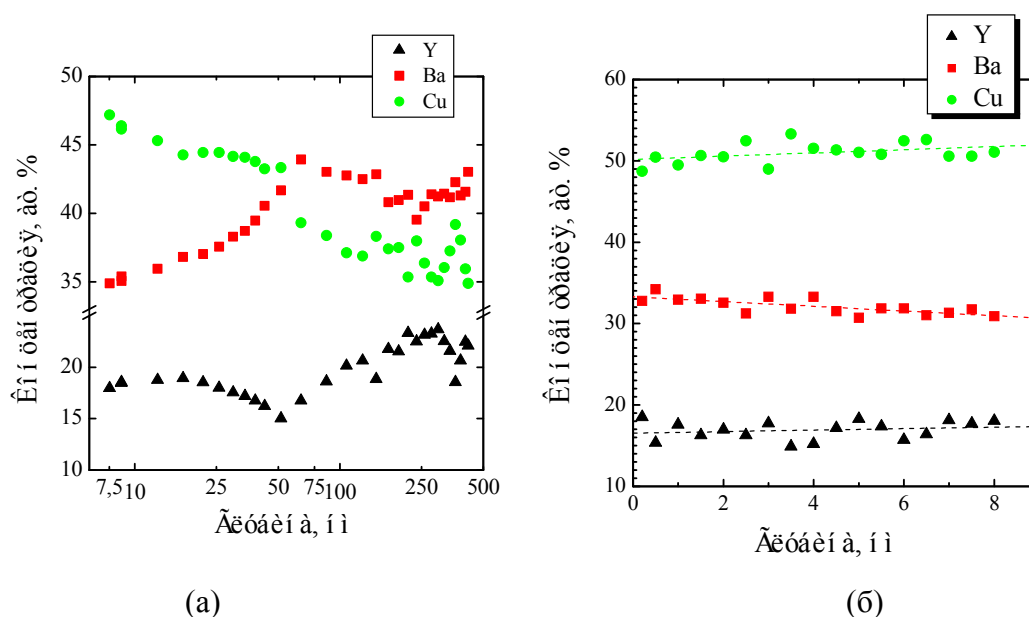


Рис.2.13. Элементный профиль свежего скола YBCO мишени. Энергия распыляющих ионов Ag^+ : (а) – $E_i = 2$ кэВ, (б) - $E_i = 0.5$ кэВ. Скорость распыления: (а) – 4,3 нм/мин., (б) - 0,15 нм/мин. Суммарная концентрация Y, Ba и Cu в соотношении 1:2:3 принята за 100% (Y - 17%, Ba – 33%, Cu – 50%).

нию так называемого поверхностного измененного слоя. При достаточно низких температурах, когда диффузия из объема незначительна, измененный слой сохраняет определенную толщину, и могут быть получены стационарные условия, при которых распыленное количество каждого из компонентов пропорционально концентрации последнего в объеме. В этом случае вещество, теряемое мишенью, имеет состав, идентичный объемному (см. п.2.3.1. – мишень Mo/B_4C). Ситуация меняется, если при повышенных температурах и/или высоких коэффициентах диффузии становится значительным массоперенос одного из компонентов из объема к поверхностному измененному слою вследствие возникающего градиента концентрации. Это означает, что распыление происходит не в стационарном режиме и состав распыляемого материала уже не соответствует составу в объеме, а состав в объеме, то есть на глубине большей, чем поверхностный измененный слой, постоянно изменяется. Из Рис.2.13.а видно, что в мишени формируется поверхностный измененный слой глубиной 50 нм, обогащенный барием. Однако стационарные условия распыления при этом не достигаются - при дальнейшем распылении мишени происходит заметное уменьшение поверхностной концентрации меди (от 43 % до 37 %) и увеличение поверх-

ностной концентрации иттрия. Из профиля концентрации видно, что область изменения концентрации меди простирается на глубину до 200 нм, то есть на глубину, значительно (на два порядка) превосходящую глубину проникновения первичных ионов аргона и области атомного перемешивания. Это, на наш взгляд, свидетельствует о значительной роли радиационно-стимулированных процессов диффузии при послойном анализе YBCO мишени в данном режиме. По-видимому, здесь необходимо учитывать особенности структуры YBCO мишени, которая представляет собой спеченную керамику с плотностью $\sim 4.5 \text{ г/см}^3$, что значительно ниже плотности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \sim 6.3 \text{ г/см}^3$. Это указывает на то, что существенная доля объема мишени приходится на поры и, следовательно, возможна диффузия по поверхностям кристаллитов. Немонотонный характер элементного профиля на глубинах $\sim 50 \text{ нм}$ может быть обусловлен ростом коэффициента диффузии вследствие накопления радиационных дефектов.

Снижение энергии распыляющих ионов Ag приводит к совершенно иным результатам послойного анализа. Как видно из Рис.2.13.б, изменения состава YBCO мишени, вносимые послойным оже-анализом с энергией ионов $E_i = 0.5 \text{ кэВ}$ и углом их падения 46° относительно нормали к поверхности пренебрежимо малы: вариации интенсивностей оже-пиков элементов после распыления слоя толщиной 8 нм составили 1-5 %, что в пределах ошибки измерений. Таким образом, здесь не наблюдается явно выраженного поверхностного измененного слоя, связанного с атомным перемешиванием, что, вероятно, связано с высокой исходной шероховатостью образца. Поэтому можно считать, что данный режим послойного оже-анализа ($E_i = 0.5 \text{ кэВ}$, $\varphi = 46^\circ$) является подходящим для исследований изменений элементного состава в приповерхностной области YBCO мишени, вызванных процессом магнетронного распыления. Отметим, что при распылении в этом же режиме эпитаксиальной и аморфной YBCO пленок (см. ниже по тексту) соответствующие толщины измененного слоя составили 12 нм и 5-10 нм.

На Рис.2.14.а представлен элементный профиль долгое время эксплуатировавшейся YBCO мишени с глубиной зоны эрозии 3.5 мм, полученный методом послойного анализа при энергии ионов $\text{Ag}^+ 0.5 \text{ кэВ}$. На основании изложенного выше будем считать, что используемый режим послойного анализа не вносит существенных изменений в профиль, сформированный магнетронным распылением. Как видно из Рис.2.14.а, концентрация элементов на поверхности мишени соответствует концентрации в объеме (на глубине более 10 нм). Это соответствует стационарному режиму распыления многокомпонентной мишени. Отсюда можно сделать вывод, что слой от поверхности до глубины $\sim 4 \text{ нм}$ образован веществом, осевшим на поверхность мишени за счет обратной диффузии из рабочего газа после выключения разряда. Обратные потоки на мишень должны быть существен-

ными, поскольку оценки длин направленного движения распыленных атомов YBCO-компонентов при используемых давлениях рабочего газа (~ 40 Па) дают величины порядка 1 мм. Следующие 4 нм на элементном профиле соответствуют поверхностному изме-

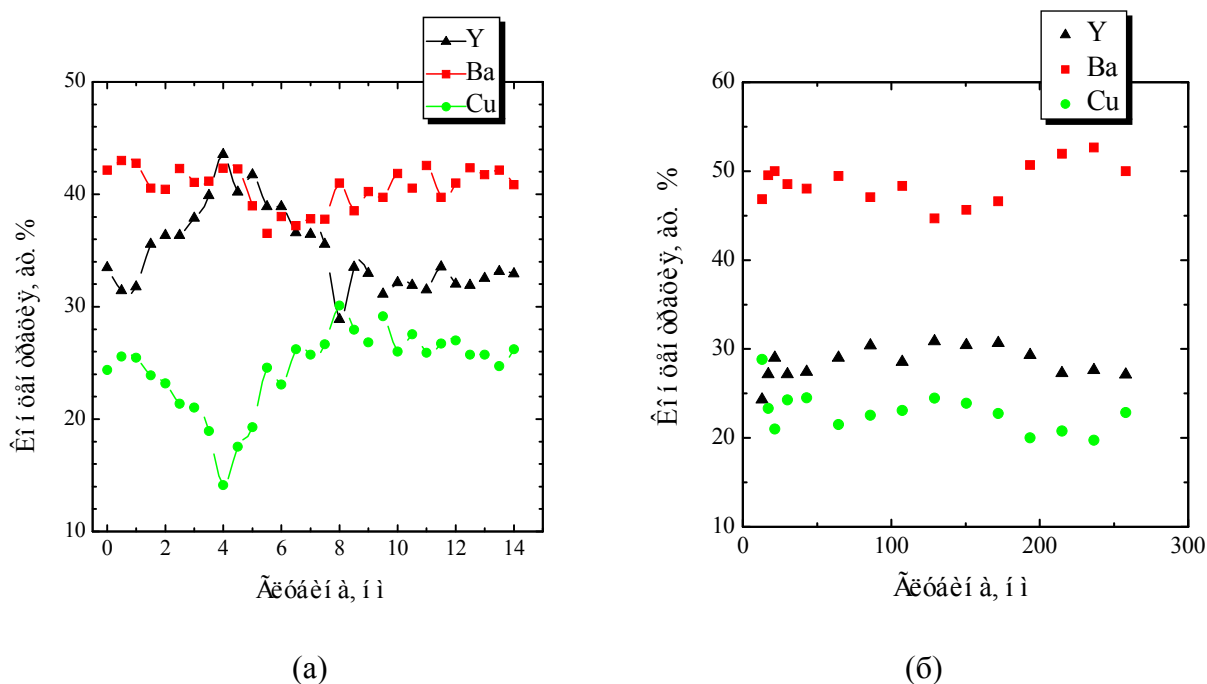


Рис.2.14. Элементный профиль YBCO мишени после 130 циклов распыления в области зоны эрозии. Энергия распыляющих ионов Ar^+ : (а) - 0.5 кэВ, (б) - 2 кэВ. Скорость распыления: (а) - 0,15 нм/мин., (б) - 4,3 нм/мин.

ненному слою, обедненному медью. Следовательно, в используемом режиме магнетронного распыления, как и при ионно-лучевом распылении при оже-анализе (см. Рис.2.13.а), имеет место преимущественное распыление меди. Из Рис.2.14.а видно, что состав объема мишени сильно отличается от исходного стехиометрического ($c_Y = 17\%$, $c_{Ba} = 33\%$, $c_{Cu} = 50\%$). Это указывает на то, что в процессе эксплуатации YBCO-мишени полностью стационарные условия распыления в действительности не достигаются. Как и в случае оже-анализа с высокой энергией распыляющих ионов, при длительном магнетронном распылении происходит диффузия меди из объема мишени к поверхностному измененному слою. В результате этих процессов (диффузии атомов меди из объема и их преимущественного распыления с поверхности) объем мишени постепенно обедняется медью. Таким образом, использование при послойном анализе ионов низких энергий позволило наблюдать изменения в приповерхностном слое мишени на масштабах в единицы нанометров. Этому способствует уменьшение шероховатости поверхности мишени в результате аморфизации,

вызванной магнетронным распылением. Аморфизация рабочего участка мишени подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Область обеднения медью в мишени распространяется на значительную глубину. Это показал послойный анализ, проведенный с использованием распыляющих ионов с энергией $E_i = 2$ кэВ, (Рис.2.14.б). Далее, путем увеличения тока ионного пучка скорость распыления при послойном анализе с энергией ионов $E_i = 2$ кэВ была повышена до 10 нм/мин. Таким образом, было установлено (график не приведен), что границы области диффузионного обеднения медью в мишени с глубиной зоны эрозии 3.5 мм находятся глубже 1.5 мкм. Поэтому для исследования распределения состава в объеме мишеней, подвергшихся магнетронному распылению, были приготовлены поперечные сколы мишеней в области

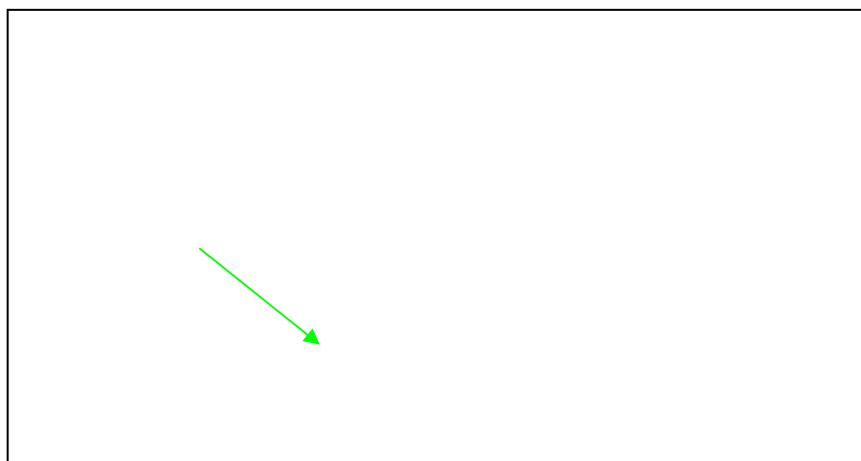


Рис.2.15. Схематическое изображение поперечного скола магнетронной YBCO мишени, использовавшейся в системе напыления ICMS.

зоны эрозии. Это позволило изучить пространственное распределение отношений концентраций Cu/Ba по всей глубине мишени путем измерения интенсивностей (peak-to-peak) сигналов элементов вдоль поверхности поперечного скола (Рис.2.15). Результаты представлены на Рис.2.16 в виде отношений Cu/Ba в формульных единицах в зависимости от расстояния от поверхности мишени. Были исследованы мишени с глубиной зоны эрозии 1.5 и 3.5 мм. Штриховые линии соответствуют эталонному значению $\text{Cu/Ba} = 1.5$, измеренному на сколе керамики КИБ-1. Символы погрешности показывают максимальные допустимые отклонения значений Cu/Ba в составе керамики КИБ-1 по ТУ 48-0531-390-88 (~7%). Сплошная кривая на Рис.2.16.б представляет собой сглаживающий полином второй степени. Большой разброс экспериментальных точек обусловлен тем, что поверхность

скола имеет макроскопическую шероховатость и изломы. Сканирование поверхности образца по глубине (Рис.2.15) происходило путем механического перемещения манипулятора спектрометра вдоль оси “z”. Поэтому из-за шероховатости образца различные точки анализа были по-разному ориентированы относительно зондирующего электронного пучка и фокуса энергоанализатора. Тем не менее, полученные результаты позволяют сделать

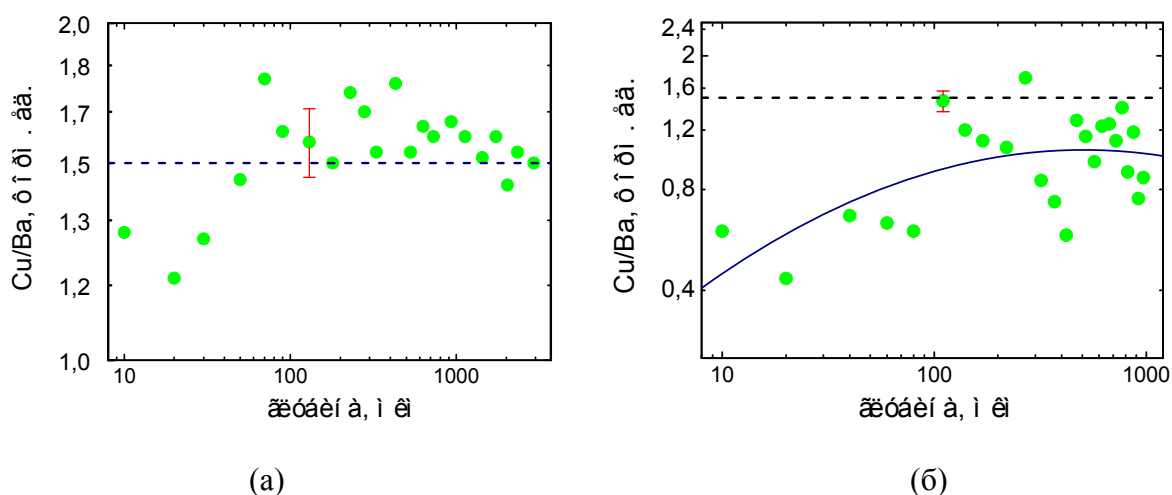


Рис.2.16. Распределение состава в объеме YBCO-мишеней, подвергшихся магнетронному распылению: (а), (б) — глубина зоны эрозии 1.5 и 3.5 мм соответственно.

следующие выводы. В процессе магнетронного распыления возникают существенные изменения состава мишени на значительную глубину. В мишени с глубиной эрозии 1.5 мм (Рис.2.16.а) обнаружено обеднение медью глубиной порядка 100 мкм, содержание меди у поверхности зоны эрозии около 90% от эталона. В мишени с глубиной эрозии 3.5 мм (Рис.2.16.б) обеднение медью наблюдается на всю глубину оставшейся части мишени (~ 1000 мкм), содержание меди у поверхности не превышает 30% от эталона. В поверхностной области эти результаты хорошо согласуются с исследованиями мишеней методом послойного анализа (Рис.2.14).

В связи с существенным изменением состава мишени в процессе эксплуатации возникает вопрос о воспроизводимом получении YBCO пленок в системе напыления ICMS. Прежде всего, следует еще раз заметить, что оптимум сверхпроводящих свойств YBCO пленок расположен в области составов, обогащенных медью. Избыток меди в пленке выделяется в виде Cu-обогащенных преципитатов, размер и поверхностная концентрация которых могут меняться в широких пределах в зависимости от состава конденсата. При этом свойства YBCO-матрицы остаются неизменными. Далее, было показано [92], что в данной системе напыления происходит существенное повышение десорбции бария с ростовой поверхности при температурах осаждения $T_d \geq 700$ °С. Это позволяет поддерживать

повышенное отношение Cu/Ba в растущей пленке, несмотря на изменения состава потока вещества из мишени.

Из полученных данных оже-спектроскопии также может быть извлечена информация относительно некоторых физических свойств мишеней и пленок YBCO. В соответствии с формулой (1.5) можно вычислить отношения коэффициентов распыления YBCO-компонентов. Для случая ионно-лучевого распыления стехиометричной мишени (свежего скола) ионами аргона с энергией 2 кэВ согласно Рис.2.13.а будем иметь:

$$Y_{Cu}^c/Y_Y^c = (c_{Cu}/c_Y) / (c_{Cu}^S/c_Y^S) = 1.75.$$

$$Y_{Cu}^c/Y_{Ba}^c = (c_{Cu}/c_{Ba}) / (c_{Cu}^S/c_{Ba}^S) = 1.68.$$

$$Y_{Ba}^c/Y_Y^c = (c_{Ba}/c_Y) / (c_{Ba}^S/c_Y^S) = 1.04.$$

Здесь c_i – объемная (стехиометрическая) концентрация компонентов, c_i^S – концентрация на поверхности измененного слоя. В данном случае взяты значения c_i^S на глубине распыления 200 нм.

Было обнаружено, что при распылении эпитаксиальной YBCO пленки с той же энергией ионов $E_i = 2$ кэВ образуется измененный слой толщиной ≈ 30 нм. Полученные согласно формуле (1.5) соотношения коэффициентов распыления следующие:

$$Y_{Cu}^c/Y_Y^c = 1.5, \quad Y_{Cu}^c/Y_{Ba}^c = 0.9, \quad Y_{Ba}^c/Y_Y^c = 1.7.$$

При распылении эпитаксиальной пленки с энергией ионов аргона $E_i = 0.5$ кэВ толщина измененного слоя составила ≈ 12 нм, отношения коэффициентов распыления:

$$Y_{Cu}^c/Y_Y^c = 2.88, \quad Y_{Cu}^c/Y_{Ba}^c = 1.95, \quad Y_{Ba}^c/Y_Y^c = 1.49.$$

В процессе магнетронного распыления YBCO мишени образуется поверхностный измененный слой, обедненный медью, толщиной ≈ 4 нм (Рис. 2.14.а). При этом отношения коэффициентов распыления компонентов мишени следующие:

$$Y_{Cu}^c/Y_Y^c = 2.55, \quad Y_{Cu}^c/Y_{Ba}^c = 1.90, \quad Y_{Ba}^c/Y_Y^c = 1.34.$$

Здесь при расчетах по формуле (1.5) значения c_i^S были взяты на глубине 4 нм, а значения c_i – на глубине 12 нм (см. Рис. 2.14.а), так как слой до глубины ~ 4 нм образован веществом, осевшим на поверхность мишени за счет обратной диффузии из рабочего газа после выключения разряда. Как видно, во всех этих случаях имеются заметные различия этих отношений, обусловленные как структурой анализируемой поверхности, так и энергией падающих ионов, определяющей особенности механизма физического распыления.

Исходя из отношений коэффициентов распыления YBCO-компонентов мишени, можно получить оценки отношений поверхностных энергий связи YBCO-компонентов в приповерхностном слое мишени в условиях магнетронного распыления (то есть при малых энергиях распыляющих ионов и повышенной температуре – мишень существенно нагре-

вается во время работы), воспользовавшись моделью Келли (см. Гл.1). По формуле (1.7) с учетом результатов Рис. 2.14.а будем иметь:

$$U_Y/U_{Cu} = 2.56, \quad U_{Ba}/U_{Cu} = 1.96, \quad U_Y/U_{Ba} = 1.33.$$

На основе каскадной модели распыления Андерсена-Зигмунда (см. Гл.1), применимой при энергии бомбардирующих частиц $E \geq 1$ кэВ, по формуле (1.6) получим оценки отношений поверхностных энергий связи YBCO-компонентов для скола мишени в случае ионного распыления при послойном оже-анализе (то есть при комнатной температуре) (Рис.2.13.а):

$$U_Y/U_{Cu} = 2.04, \quad U_{Ba}/U_{Cu} = 1.42, \quad U_Y/U_{Ba} = 1.43.$$

При расчетах по формуле (1.6) положили параметр $m = 0.2$, полагая таким образом, что помимо поверхностной энергии связи в процесс преимущественного распыления вносит вклад и массовый фактор, поскольку масса атомов меди примерно в 1.5 раза меньше атомов иттрия и более чем в два раза - атомов бария. Как видно, в случае магнетронного распыления поверхностная энергия атомов меди меньше. Этот результат отражает специфику используемых режимов магнетронного распыления: 1) как отмечено выше, значительная часть распыленного вещества возвращается на поверхность мишени за счет обратной диффузии в рабочем газе и снова распыляется, находясь в адсорбированном состоянии; 2) во время работы поверхность мишени может разогреваться до значительных температур, так как в использованных режимах напыления на мишени выделялась плотность мощности ~ 14 Вт/см².

Для эпитаксиальной YBCO пленки оценка отношений поверхностных энергий связи по модели Андерсена-Зигмунда дает (распыление при послойном анализе с энергией ионов $E_i = 2$ кэВ):

$$U_Y/U_{Cu} = 1.6, \quad U_{Ba}/U_{Cu} = 0.4, \quad U_Y/U_{Ba} = 3.2.$$

Отсюда видно, что в пленке наименьшей поверхностной энергией связи обладают атомы Ва. Это согласуется с выводами о том, что селективное реиспарение Ва с поверхности растущей пленки при температурах эпитаксии ≥ 700 °С приводит к формированию YBCO пленок с дефицитом Ва [92-94]. Следует заметить, что отсутствие развитых моделей распыления для энергий бомбардирующих частиц в несколько сотен электрон-вольт не позволяет с какой-то степенью достоверности проводить подобные оценки по оже-профилям, полученным при энергии ионов Ar^+ $E = 0.5$ кэВ.

Кроме того, из полученных профилей концентрации можно оценить коэффициенты радиационно-стимулированной диффузии атомов меди. Согласно работам [95, 96] диффузия одного из компонентов многокомпонентной мишени вызывается градиентом концен-

трации, обусловленным преимущественным распылением этого компонента. При этом эффективная толщина обедненной зоны определяется выражением

$$\delta = D/u, \quad (2.7)$$

где D – коэффициент диффузии компонента, u – скорость эрозии (распыления) мишени. В нашем случае скорость распыления мишени в режиме послойного оже-анализа с энергией ионов $E_i = 2$ кэВ составляла $u \approx 4$ нм/мин. В соответствии с данными на рис.2.13.а $\delta \approx 200$ нм. Тогда коэффициент радиационно-стимулированной диффузии атомов меди при ионно-лучевом распылении $D = 1.3 \times 10^{-11}$ см²/с.

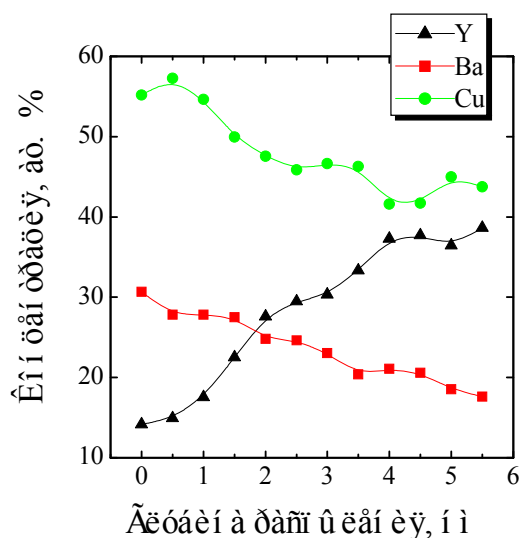
При использованных режимах магнетронного распыления скорость эрозии мишени составила ~ 150 нм/мин. Используя данные Рис.2.15.а, можно оценить величину δ как ≈ 100 мкм. Тогда из выражения (2.7) получаем $D \approx 2.5 \times 10^{-9}$ см²/с. Однако на основе данных Рис.2.16.б можно сделать вывод, что в случае распыления мишени до глубины эрозии 3.5 мм вообще не достигается стационарный режим распыления (то есть с $\delta = \text{const}$). При этом происходит постоянное обеднение мишени медью: в каждый момент времени состав распыляемого вещества приблизительно соответствует составу в объеме мишени, то есть составу на глубине большей, чем глубина первичного измененного слоя. Именно такая ситуация показана на Рис.2.14.а – состав на поверхности соответствует составу на глубине 10 нм.

Столь большие значения коэффициента диффузии могут объясняться, как уже упоминалось, высокой пористостью и разогревом мишени. В работе [97] было замечено красное свечение мишени после выключения магнетронного разряда плотностью мощности 5 Вт/см², следовательно температура мишени была близка к 500 °С. Но, по-видимому, диффузия меди из объема YBCO мишени к поверхностному измененному слою имеет место и при более низких температурах в ходе ионного распыления. Например, в работе [98] исследовались оптические эмиссионные спектры вещества, распыленного из мишени YBa₂Cu₃O_{7-δ} ионами Ar с энергией от 0.3 до 2 кэВ при ионном токе не более 3 мА/см², в зависимости от температуры мишени. Было обнаружено, что при температурах мишени выше ~ 180 °С содержание меди в потоке распыляемого вещества существенно возрастает. Причем нагрев мишени происходил лишь за счет ионной бомбардировки. Для сравнения приведем результаты исследования методом оже-спектроскопии профиля концентрации сплава 52 ат.% Ni-Cu после бомбардировки ионами Ar⁺ с энергией 500 эВ с плотностью потока $7,5 \times 10^{17}$ см⁻² при температуре мишени 400 °С [51]. При этих условиях в поверхностной области формируется обедненный медью слой с $\delta \approx 3$ мкм, что соответствует

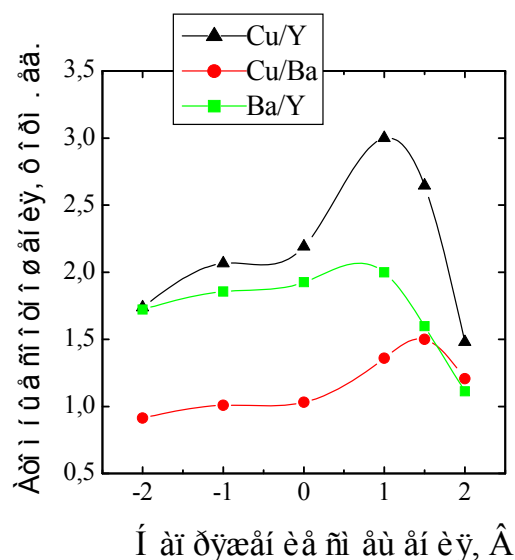
коэффициенту диффузии меди в сплаве $D \approx 10^{-13}$ см²/с. В то же время при температуре Ni-Cu мишени 200 °С глубина обедненного слоя составила лишь около 20 нм.

Влияние селективной десорбции с поверхности роста на формирование состава YBCO пленок при магнетронном напылении

Известно, что в плазме низкого давления нет термического равновесия между электронами и ионами (вследствие большого различия в массах). Электроны имеют широкий спектр скоростей, соответствующий температуре в десятки тысяч градусов. Изолированные поверхности, находящиеся в плазме, всегда заряжаются отрицательно до так называемого плавающего потенциала. Это происходит потому, что в плазме всегда есть быстрые электроны, способные преодолеть создаваемое электронами же тормозящее поле [48, 99]. Положительные ионы плазмы, ускоренные в поле плавающего потенциала подложки, бомбардируют поверхность конденсации. Энергия этих ионов может достигать разности между потенциалами подложки и плазмы (до 50 В при магнетронном напылении [100]). При достаточно высоких энергиях ионов на поверхности подложки могут происходить процессы распыления и/или десорбции атомов [48]. Очевидно, что в случае многоком-



(а)



(б)

Рис.2.17. Влияние селективной десорбции на состав YBCO пленок. (а) – Поверхностный измененный слой аморфной YBCO пленки, полученной при положительном (+ 2 В) относительно плазмы напряжении смещения на подложке. Энергия распыляющих ионов Ar^+ -

0.5 кэВ. (б) – Изменения атомных соотношений компонентов YBCO пленок в зависимости от напряжения смещения на подложке.

пONENTНОГО материала такие процессы будут носить селективный характер вследствие различий в массах и энергиях связи адатомов. В результате состав многокомпонентной пленки будет отличаться от состава мишени.

Для выяснения вопроса о влиянии радиационно-стимулированной десорбции адатомов на состав YBCO пленок при магнетронном напылении методом оже-анализа были исследованы YBCO пленки толщиной около 20 нм, полученные при различных напряжениях смещения на подложке в инвертированной цилиндрической системе напыления. Для исключения влияния тепловой активации десорбции, пленки осаждались без нагрева до температуры эпитаксии. В качестве подложек использовались пластины из нержавеющей стали размером 10×10 мм, на которые подавалось напряжение смещения, относительно опорного электрода – корпуса установки. Чтобы избежать влияния на результаты анализа поверхностных (адсорбированных) загрязнений, в каждой пленке регистрировался состав слоя на глубине 5-10 нм после выхода на стационарное состояние в ходе послойного оже-анализа при распылении ионами аргона с энергиями 500 эВ под углом 46° . Результаты представлены на Рис.2.17. В данном случае количественный элементный состав YBCO пленок не был важен. Поэтому каждое из соотношений Cu/Y, Cu/Ba и Ba/Y здесь нормировалось к своему максимальному значению, которое условно было принято за стехиометрическое. Рис.2.17.б не отражает реального соотношения концентраций компонентов в пленках, но позволяет проследить изменения отношений Cu/Y, Cu/Ba, Ba/Y в зависимости от смещения на подложке. Такой способ представления данных позволил избежать необходимости использования эталона и вместе с тем дал возможность количественно оценить относительные различия в составе пленок, вызванные селективной десорбцией меди и бария с подложки, обусловленные бомбардировкой ионами плазмы, ускоренными в поле плавающего потенциала. Как видно из Рис.2.17.б, относительные изменения в интегральном составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов по отношению Cu/Y могут достигать 100 %.

На Рис.2.17.а для примера приведен оже-профиль, демонстрирующий формирование измененного слоя в аморфной пленке, полученной при положительном (+ 2 В) относительно плазмы напряжении смещения на подложке. Эталон для определения концентраций элементов служил скол исходной мишени (Рис.2.13.б). Вычисленные из данного профиля по формуле (1.5) отношения коэффициентов распыления YBCO-компонентов существенно иные, чем полученные выше для эпитаксиальной пленки и YBCO мишени:

$$Y_{Cu}^c/Y_Y^c = 3.53, \quad Y_{Cu}^c/Y_{Ba}^c = 0.76, \quad Y_{Ba}^c/Y_Y^c = 4.67.$$

Такое отличие обусловлено аморфной структурой исследуемых пленок. Поэтому можно считать, что результаты, представленные на Рис.2.17.б, отражают именно различия в составе пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов, а не особенности формирования измененного слоя в аморфных YBCO пленках при послойном оже-анализе.

Таким образом, с помощью оже-анализа были обнаружены и оценены количественно изменения в составе YBCO мишеней, сформировавшиеся в процессе магнетронного распыления в системе ICMS, и изменения в составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов с поверхности роста под воздействием ионов плазмы, ускоренных в поле плавающего потенциала. Показано, что режим послойного оже-анализа с энергией распыляющих ионов Ag^+ $E_i = 0.5$ кэВ и углом их падения 46° относительно нормали к поверхности позволяет исследовать изменения элементного состава в приповерхностном слое мишени на масштабе в единицы нанометров. Использование при послойном анализе YBCO мишени ионов Ag более высоких энергий $E_i = 2$ кэВ приводит к возникновению процесса радиационно-стимулированной диффузии меди из объема к поверхностному измененному слою даже при низкой плотности ионного тока 15 мкА/см^2 . Полученные результаты позволили сделать вывод о наличии процессов диффузии меди из объема YBCO мишени к поверхности при используемых режимах магнетронного распыления, и оценить коэффициенты диффузии при магнетронном и ионно-лучевом распылении мишени. Из полученных оже-профилей концентрации элементов вычислены отношения коэффициентов распыления атомов Y, Ba и Cu в мишенях и пленках в различных условиях ионного распыления. По этим данным, применяя соответствующие физические модели, проведены оценки отношений поверхностных энергий связи атомов Y, Ba, и Cu в мишенях и пленках YBCO.

Результаты, приведенные в данном разделе, получены в ходе совместных исследований и были использованы в [101].

2.5. Выводы

В данной главе приведены результаты оже-анализа YBCO пленок и магнетронных мишеней. На примере тест-структур рассмотрены вопросы повышения информативности послойного оже-анализа. Основное внимание уделено процессам, происходящим при ионном распылении в многокомпонентных мишенях, пленках и структурах.

Показано, что при условии минимизации аппаратных погрешностей при послойном оже-анализе может быть реализована ситуация, когда разрешение по глубине Δz определяется фундаментальными физическими ограничениями: глубинами выхода оже-электронов и атомного перемешивания. Для достижения предельного разрешения по глубине необходимо проводить распыление границ раздела ионами низких ($E_i \sim 0.5$ кэВ) энергий. Такое разрешение $\Delta z \sim 1.2-1.5$ нм продемонстрировано при оже-анализе тест-структур: металлических сверхрешеток Mo/B₄C, Mo/Si и гетероструктур In_xGa_{1-x}As/GaAs с квантовыми ямами. Установлено, что роль радиационно-стимулированных процессов диффузии и сегрегации при послойном анализе этих структур в использованных режимах незначительна. Оже-анализ показал воспроизводимость состава мишеней в тест-структурах, получаемых методом магнетронного напыления. Слои B₄C, в этих структурах имеют стехиометрию мишени, что говорит об отсутствии диффузионных процессов в используемых мишенях. Плотность слоев Mo и Si в структурах совпадает с плотностью мишеней.

Посредством усовершенствованного оже-анализа получены количественные оценки изменений в составе YBCO мишеней в результате магнетронного распыления, и изменений в составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов с поверхности роста под воздействием ионов плазмы, ускоренных в поле плавающего потенциала. Применение при послойном оже-анализе YBCO мишени низкоэнергетичных ($E_i = 0.5$ кэВ) ионов позволило получить профиль изменений элементного состава в приповерхностном слое зоны эрозии мишени на масштабе в единицы нанометров. Показано, что при послойном анализе YBCO мишени с более высокой энергией распыляющих ионов ($E_i = 2$ кэВ) возникает процесс радиационно-стимулированной диффузии меди из объема к поверхностному измененному слою. Полученные результаты оже-анализа позволяют сделать вывод о существенной роли процессов диффузии меди из объема YBCO мишени к поверхности, приводящие к деградации мишени в использованных режимах магнетронного распыления. Из полученных оже-профилей концентрации элементов оценены коэффициенты диффузии при магнетронном и ионно-лучевом распылении мишени, вычислены отношения коэффициентов распыления атомов Y, Ba и Cu в мишенях и пленках в различных условиях ионного распыления. По этим данным, применяя физические модели распыления, проведены оценки отношений поверхностных энергий связи атомов Y, Ba, и Cu в мишенях и пленках YBCO.

Глава 3. Влияние катионного состава мишеней на сверхпроводящие и микроструктурные свойства пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, получаемых в магнетронной системе напыления $90^\circ \text{ off-axis}$ конфигурации

3.1. Введение

В настоящей главе представлены результаты исследований особенностей морфологии поверхности и сверхпроводящих свойств эпитаксиальных пленок YBCO, полученных методом магнетронного распыления из мишеней различного элементного состава. Необходимость варьирования интегрального элементного состава пленок возникает в различных ситуациях в целях оптимизации их сверхпроводящих и/или структурных свойств. Как уже отмечено в предыдущих главах, все электрофизические свойства эпитаксиальных YBCO пленок - температура сверхпроводящего перехода, критический ток, СВЧ сопротивление, удельное сопротивление в нормальном состоянии, а также микроструктура и поверхностная морфология определяются их элементным составом. Установлено также, что независимо от метода получения YBCO пленок (лазерное, магнетронное, электронно-лучевое (co-evaporation) напыление, металлоорганический синтез), оптимум их сверхпроводящих свойств достигается не в области стехиометрического состава. Так, в ряде работ [30-32, 82, 102] показано, что пленки с наиболее высокими сверхпроводящими параметрами (температура нуля сопротивления $T_{c0} > 90$ К, плотность критического тока $J_c > 2$ МА/см² при 77 К, поверхностное СВЧ сопротивление $R_s < 1.0$ мОм при 77 К и 10 ГГц) получают при сильном (до 100 % и более) обогащении конденсата медью и иттрием в процессе роста. При этом образуются частицы вторичной фазы CuO с типичными размерами 0.5 мкм и поверхностной плотностью – 10^8 см⁻², которые создают существенные проблемы при создании приборов на основе многослойных структур и контактов Джозефсона [14, 15]. Более того, в работе [14] показано, что в условиях роста, обеспечивающих хорошие структурные свойства YBCO пленок, или, другими словами – высокое качество эпитаксии, образование зародышей преципитатов CuO на поверхности пленки практически неизбежно. Пленки, получаемые в области стехиометрии “1-2-3”, являются более пригодными для многослойных технологий, так как не содержат крупноразмерных частиц вторичных фаз YBCO, но имеют, как правило, более низкие сверхпроводящие характеристики ($T_{c0} < 88$ К, $J_c < 2$ МА/см², $R_s > 2.0$ мОм). В обзоре [103], посвященном современным приложениям ВТСП технологий в системах сотовой связи, особо отмечено, что, как показали эмпирические исследования, интегральный состав пленок с лучшими высокочастот-

ными свойствами несколько отличается от канонической стехиометрии “1-2-3”, и что «оптимальные составы являются строго охраняемыми секретами производителей пленок».

Для исследования прямого влияния катионного состава на свойства YBCO пленок, получаемых методом магнетронного напыления, представляется естественным и удобным использование мишеней различного элементного состава. При этом желательно располагать подложку вне зоны тлеющего разряда, чтобы избежать изменений состава растущей пленки вследствие радиационной десорбции адатомов (см. п.1.5.) - на оси плазменного тора большого диаметра (система ICMS) или вне плазменного тора под оптимальным углом (положение *off-axis*). В этом случае эффект варьирования элементного состава мишени должен проявляться более наглядно. Примером такого взаимного расположения мишени и подложки является магнетронная напылительная система (MPC) конфигурации 90° *off-axis* – перпендикуляры к плоскости мишени и к плоскости подложки находятся под прямым углом. В этой конфигурации из стехиометрических (“1-2-3”) мишеней были получены высококачественные YBCO пленки, не содержащие частиц вторичных фаз [104-106], что свидетельствует о воспроизводимости элементного состава мишени в пленке.

В настоящей главе приводятся результаты исследований влияния катионного состава YBCO мишеней на сверхпроводящие и микроструктурные свойства пленок, получаемых методом магнетронного напыления в системе 90° *off-axis* конфигурации. Результаты опубликованы в работах [A7-A9].

3.2. Экспериментальная установка магнетронного напыления конфигурации 90° *off-axis*

Экспериментальная установка, в которой были получены YBCO пленки, представляет собой систему напыления, смонтированную на базе вакуумного поста ВУП-5М. Для поддержания рабочего давления используется часть вакуумной системы с механическим насосом и система напуска СНА-2. Внутри откачиваемого объема находятся катодный узел с мишенью и контактный нагреватель подложек. Для напыления пленок используется штатный планарный магнетрон ВУП-5М и дисковые мишени диаметром 40-60 мм. Контроль и поддержание заданной температуры осуществляется по показаниям термопары, рабочие концы которой приварены методом токовой сварки к поверхности нагревателя. Схематическое изображение использовавшейся системы напыления конфигурации 90° *off-axis* показано на Рис.3.1. Подложка контактирует с нагревателем через слой In-Ga пасты. Отличительной особенностью конструкции является наличие кварцевого экрана, который

закрывает поверхность растущей пленки от потоков YBCO-компонентов, реиспаряющихся с периферийных частей нагревателя (Рис.3.1). Диаметр отверстия в кварцевом экране равен 9 мм. В качестве источника питания магнетрона в установке используется блок питания магниторазрядного насоса "Норд" БП-140. Особенностью этого блока питания является падающая вольтамперная характеристика (ВАХ), получаемая в результате настройки магнитного шунта трансформатора. 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.

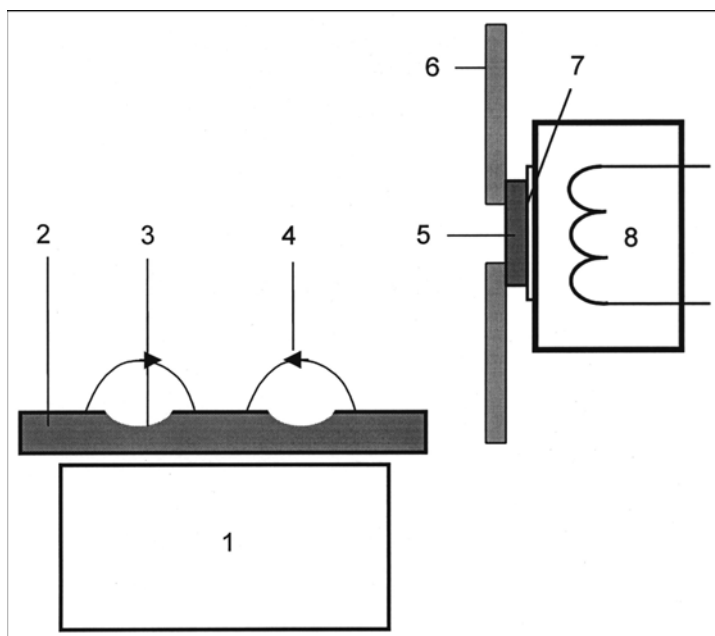


Рис.3.1. Схематическое изображение магнетронной напылительной системы 90° off-axis конфигурации: 1 – катодный узел магнетрона; 2 – мишень; 3- зона эрозии мишени; 4 - линии индукции магнитного поля; 5 – подложка; 6 – кварцевый экран; 7 – слой In-Ga; 8 – резистивный нагреватель подложек.

Технология получения YBCO тонких пленок методом магнетронного распыления состоит из следующих этапов.

1. Перед напылением подложка проходит стандартный цикл химической очистки от органических и неорганических загрязнений, разработанный для подложек, приме-

Кварцевый экран перед очередным циклом напыления проходит обработку в концентрированной азотной кислоте.

2. Подложка загружается в систему напыления и производится откачка вакуумной камеры до остаточного давления ~ 1 Па.
3. Производится напуск газовой смеси (Ag/O_2 в соотношении 1/1) до рабочего давления в диапазоне 20-110 Па.
4. Подложка нагревается до температуры осаждения (в диапазоне 650-770 °C) и выдерживается при такой температуре в течение 5-15 минут. На этом этапе происходит стабилизация температуры подложки и ее окончательная очистка от паров воды и органических загрязнений.
5. На мишень подается напряжение, зажигается магнетронный разряд и начинается непосредственно процесс напыления YBCO пленки. Ток разряда устанавливается на уровне 100 - 450 мА. При этом напряжение на мишени составляет ~ 120 -200 В, в зависимости от рабочего давления и величины индукции магнитного поля вблизи поверхности зоны эрозии мишени.
6. После достижения заданной толщины пленки снимается напряжение с мишени и, магнетронный разряд гасится.
7. В вакуумную камеру напускается кислород до давления ~ 1 атм. На этом этапе тетрагональная несверхпроводящая структура пленки (формирующаяся из-за недостатка кислорода при рабочем давлении) переходит в сверхпроводящую орторомбическую - происходит структурный фазовый переход.
8. Выключается нагреватель подложки и ее температура самопроизвольно снижается до ~ 450 °C, после чего нагреватель снова включается.
9. При такой температуре подложка выдерживается в течение 15 минут. На этом этапе, согласно [107], происходит насыщение пленки кислородом до оптимального уровня.
10. Выключается нагреватель подложки и, она самопроизвольно охлаждается до комнатной температуры.

Опыт показывает, что этапы 8 и 9 могут – так называемая «стабилизация» - не являются обязательными и в ряде случаев могут исключаться из общего процесса напыления пленок.

3.3. Анализ зависимости свойств YBCO пленок от состава мишеней

С целью изучения влияния катионного состава мишеней на свойства YBCO пленок, получаемых методом магнетронного напыления, была выращена серия образцов в MPC $90^\circ \text{ off-axis}$ из стехиометрической “1-2-3” мишени и мишеней нестехиометрического состава трех типов: обедненных по меди - состава “1-2-2.5”, обогащенных барием – “1-2.25-3” и “1-2.6-3”, обогащенных медью – “1-2-3.3”. Стехиометрическая мишень $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (марка КИБ-1) – производства завода «Гиредмет», остальные мишени были изготовлены в ИФМ РАН. Диаметр мишеней составлял 40-60 мм, толщина – 3 мм, диаметр зоны эрозии ~ 25 мм. Расстояние мишень-подложка является существенным параметром, определяющим свойства получаемых YBCO пленок, в частности, в MPC конфигурации $90^\circ \text{ off-axis}$ [108]. В нашем случае расстояние от центра подложки до центра мишени составляло ≈ 50 мм при высоте центра подложки над уровнем мишени ≈ 25 мм.

YBCO пленки выращивались на подложках NdGaO_3 при следующих условиях: давление рабочей смеси (Ar/O_2 в соотношении 1/1) 20 Па; напряжение на мишени ~ 150 В; ток разряда 400 мА. Температура роста T_d варьировалась в диапазоне 690-760 $^\circ\text{C}$, стабильность T_d в процессе напыления составляла ± 3 градуса. Эффективная толщина фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в полученных пленках, определенная рентгенодифракционным методом, составила 50-70 нм. Температура сверхпроводящего перехода определялась бесконтактным методом с помощью ближнепольного СВЧ микроскопа по изменению интенсивности отклика на третьей гармонике в диапазоне температур 4.2-92.0 К [109]. Этот метод удобен тем, что не требует напыления на пленку омических контактов и позволяет определять критическую температуру в произвольном месте поверхности с пространственным разрешением ~ 50 мкм. Критический ток (ток пиннинга) рассчитывался на основе модифицированной модели Бина по измеренной остаточной намагниченности пленок [110] в расчете на эффективную толщину “1-2-3” фазы YBCO, определяемую по данным рентгеноструктурного анализа. Морфология поверхности и локальные электрические свойства пленок исследовались методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на комплексе зондовых микроскопов "Solver" (компания НТ-МДТ, г. Зеленоград). Микроструктура пленок исследовалась методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре "ДРОН-4".

Показанная на Рис.3.1 система напыления на основе планарного магнетрона позволяет в значительной степени исключить трудно контролируемые факторы, вызывающие отклонения состава конденсата от исходного состава мишени. В конфигурации $90^\circ \text{ off-axis}$ воздействие высокоэнергетичных частиц на растущую пленку минимально. Эффективность охлаждения катодного узла и использование достаточно тонких мишеней позволяет

улучшить теплоотвод и уменьшить (либо полностью исключить) диффузионные изменения в объеме мишени (см. Гл.2). Меньшему, чем в случае системы ICMS (см. Гл.1), нагреву мишени способствует и меньшая мощность используемого нагревателя подложек. Кроме того, в пространстве мишень-подложка отсутствуют элементы конструкции, которые, по мере распыления мишени, могут становиться вторичными источниками YBCO-компонентов. Поэтому имеется возможность управлять составом конденсата на поверхности роста путем изменения катионного состава используемых мишеней и условий роста, прежде всего, температуры осаждения (T_d).

Пленки стехиометрического состава ("1-2-3")

На Рис.3.2 представлены зависимости критической температуры и тока пиннинга (при температуре 77 К) эпитаксиальных YBCO пленок, полученных из мишеней различного катионного состава, от температуры осаждения. Видно, что оптимум сверхпроводящих свойств YBCO пленок стехиометрического ("1-2-3") состава лежит в узком (~ 10 °С) диапазоне ростовых температур вблизи 720° С. В работе [111] было показано, что свойства YBCO пленок существенно меняются в процессе низкотемпературного ($T_{ann} < 200$ °С) вакуумного отжига. В результате постростового вакуумного отжига ($T_{ann} \sim 200$ °С, длительность 20-30 мин) температура сверхпроводящего перехода исследуемых пленок состава "1-2-3" повышается на 1-3 К. При этом величина тока пиннинга снижается на 20-40 % от исходного значения (Рис.3.2). Эти особенности изменения свойств пленок связаны, по-видимому, с тем, что на заключительной стадии роста (при охлаждении в среде кислорода) формируется "переокисленное" состояние YBCO кристаллитов, в котором концентрация дырок проводимости в Cu-O плоскостях неоптимальна. В процессе последующего отжига пленка теряет часть кислорода, что приводит к оптимизации концентрации носителей в Cu-O плоскостях. Уменьшение содержания кислорода в пленке в ходе низкотемпературного отжига диагностировалось нами по увеличению параметра решетки "с", величина которого связана с концентрацией кислорода в пленке эмпирическим соотношением $c = 1.2771 - 0.01557(7 - \delta)$ [112, 113]. Наблюдаемые изменения критической температуры и критического тока пленок при низкотемпературном отжиге связаны с тем, что изменение концентрации кислорода в кристаллитах YBCO фазы и в межкристаллитных границах протекает неодинаково. В результате, критическая температура YBCO матрицы и критический ток пленки, определяемый, в первую очередь, межкристаллитными (слабыми) связями, по-разному реагируют на процессы отжига. Вывод о влиянии состояния межкристаллитных границ на плотность критического тока подтверждается наличием

корреляции между этим параметром и величиной разориентации (*out of plane*) оси “*c*” микроблоков в пленке [114].

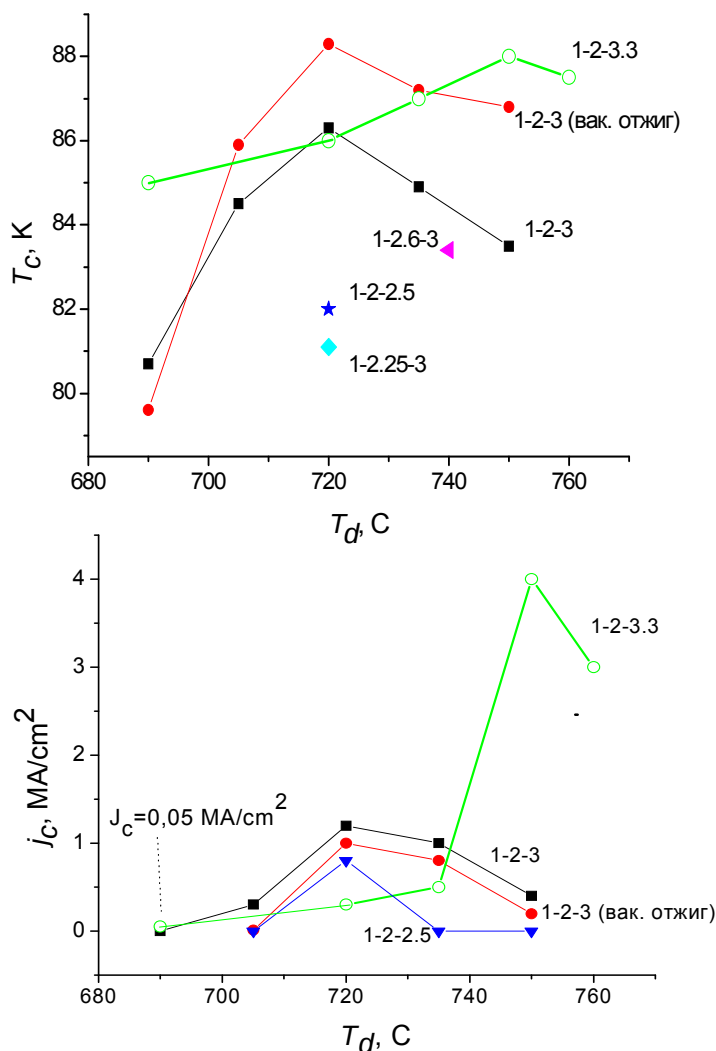


Рис.3.2. Зависимости критической температуры и тока пиннинга YBCO пленок различного катионного состава, полученных в MPC 90° *off-axis*, от температуры осаждения.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) была исследована морфология поверхности YBCO пленок, полученных в 90° *off-axis* системе напыления. АСМ-изображение поверхности пленки, выращенной при оптимальной (720 °C) температуре роста распылением стехиометрической мишени, представлено на Рис.3.3.а. Пленка имеет однородную поверхность, образованную микроблоками YBCO. Средняя шероховатость пленки на участке поверхности 10×10 мкм, определяемая по АСМ-профилю, менее 20 нм, что является неплохим показателем «гладкости». На Рис.3.3.б представлено АСМ-изображение повер-

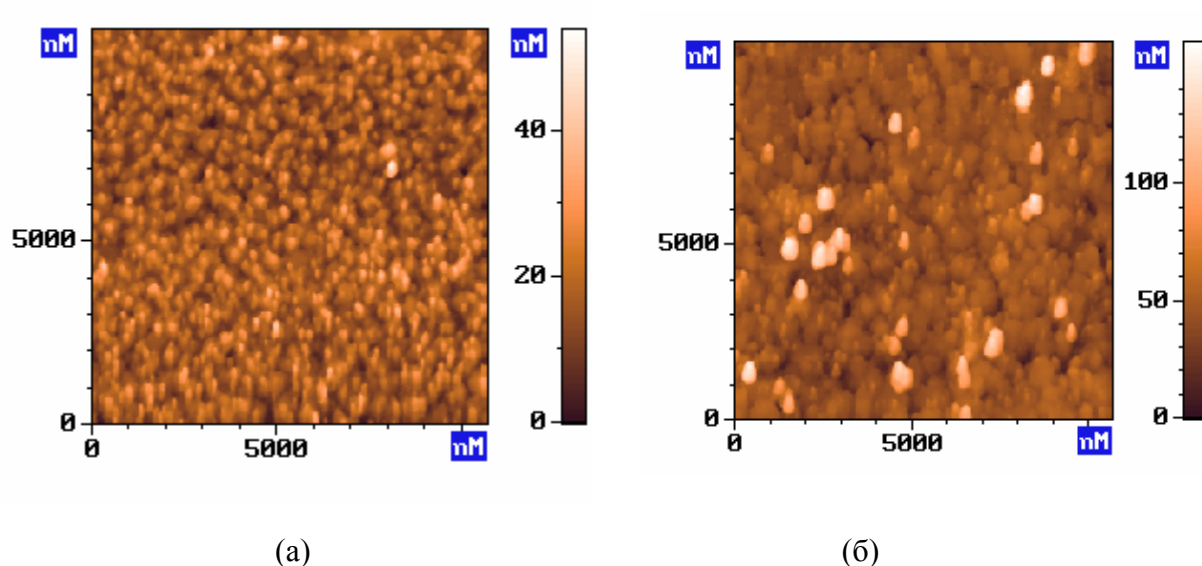


Рис.3.3. АСМ изображение поверхности YBCO пленок, полученных из мишеней состава “1-2-3” в системе $90^\circ off-axis$ при температурах роста 720°C - (a) и 750°C - (б).

хности пленки, полученной при $T_d = 750^\circ\text{C}$. Как видно из Рис.3.2 и 3.3.б, ухудшение сверхпроводящих свойств пленок при повышении T_d сопровождается заметным развитием рельефа поверхности. При этом основные микроструктурные характеристики пленок - полуширина кривой качания (FWHM ω) рентгеновского отражения YBCO(005) (сокращенно $\Delta\omega^{005}$ или просто $\Delta\omega$), характеризующая разориентацию оси “с” кристаллитов в пленке, и величина параметра решетки “с” практически не изменяются. Важной особенностью пленок, полученных в системе $90^\circ off-axis$ из мишеней стехиометрического состава, является отсутствие на их поверхности частиц вторичных фаз. Пленки демонстрируют следующие сверхпроводящие свойства: $T_{c0} > 86\text{ K}$ и J_c до $1.2 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ при температуре 77 K .

Для сравнения на Рис.3.4 приведено АСМ-изображение YBCO пленки, полученной в системе напыления ICMS. Как было показано в работах [114, 115, A4] пленки, получаемые в ICMS-системе, обогащены медью и иттрием вследствие процессов диффузионного массопереноса в объеме мишени, селективного реиспарения и десорбции YBCO-компонентов с подложки и окружающих элементов конструкции. На поверхности данных пленок наблюдаются преципитаты CuO, имеющие полусферическую форму с типичными латеральными размерами $0.5\text{--}1.0\text{ мкм}$ и высотой до $400\text{--}600\text{ нм}$ [114]. Подобная морфология пленок, получаемых в ICMS-системе, наблюдалась в широком диапазоне температур осаждения: $600\text{--}750^\circ\text{C}$. В областях между преципитатами наблюдается характерная блочная структура со средней шероховатостью $\sim 15\text{ нм}$, образованная в результате коалесценции YBCO кристаллитов с образованием малоугловых границ.

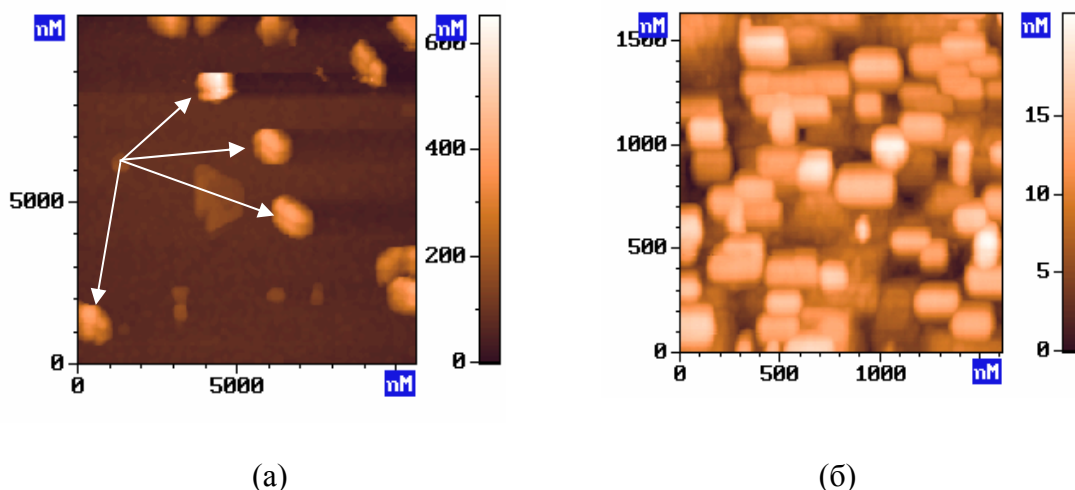


Рис.3.4. АСМ-изображение поверхности пленки YBCO, полученной в инвертированной цилиндрической магнетронной системе напыления из стехиометрической “1-2-3” мишени.

(а) – область пленки размером 10×10 мкм, стрелками показаны преципитаты CuO.

(б) – область ~1,5×1,5 мкм свободная от частиц вторичных фаз.

В ряде работ [21, 102, 116] показано, что одним из важных факторов, определяющих сверхпроводящие свойства пленок, является катионное разупорядочение в элементарной ячейке YBCO. Как правило, это образование вакансий атомов меди в цепочках CuO и взаимное замещение атомов Y и Ba, которые искажают кристаллическую решетку. В результате катионного разупорядочения концентрация сверхпроводящих носителей в YBCO пленках отличается от оптимальной, что приводит к ухудшению их сверхпроводящих свойств. Очевидно, что процессы катионного разупорядочения зависят, в первую очередь, от катионного состава конденсата на поверхности роста. В случае системы напыления ICMS определяющим параметром является отношение концентраций Cu/Ba. В Гл.2 уже говорилось, что данной системе напыления при высоких температурах осаждения (выше 720 °C) происходит интенсивное реиспарение атомов Ba, что приводит к изменению катионного состава YBCO пленки и образованию частиц вторичной фазы CuO. [92]. Области пленки вблизи этих частиц, образованные в результате диффузионного обеднения медью в ходе роста пленки, обладают пониженными сверхпроводящими свойствами [114]. В пленках, полученных при высоких температурах осаждения (более 740 °C), относительный объем неоднородностей в виде CuO-частиц, окруженных такими областями, превышает порог протекания тока, что приводит к резкому ухудшению сверхпроводящих свойств. С другой стороны, YBCO пленки с низким поверхностным сопротивлением имеют повышенное относительно стехиометрии интегральное содержание меди и, как следствие этого, некоторое количество преципитатов CuO на поверхности [3].

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в используемой МРС $90^\circ \text{ off-axis}$ конфигурации состав конденсата с большой точностью соответствует составу исходной мишени. Об этом свидетельствует отсутствие частиц вторичных фаз на поверхности YBCO пленок, получаемых их стехиометрической “1-2-3” мишени. Пленки, получаемые при оптимальной температуре роста, являются практически монофазными и имеют следующие сверхпроводящие и структурные свойства: $T_{c0} \geq 86$ К, $J_c = 1.2 \times 10^6$ А/см² при 77 К, $\Delta\omega^{005} \approx 0.5^\circ$, $c \approx 1.69$ нм, что говорит о подавлении процессов катионного разупорядочения. Критическая температура получаемых пленок может быть повышена на 1-3 К посредством низкотемпературного ($T_{ann} \sim 200$ °С) вакуумного отжига. Одновременно с повышением критической температуры значения тока пиннинга снижаются на 20-40 %.

YBCO пленки с пониженным катионным отношением Cu/Ba

Проведенные исследования показали, что YBCO пленки, получаемые из мишеней составов “1-2-2.5”, “1-2.25-3”, “1-2.6-3”, то есть с пониженным относительно стехиометрического отношением Cu/Ba, имеют низкие сверхпроводящие характеристики (см. Рис.3.2). В частности, в пленках, полученных из мишеней состава “1-2-2.5”, не обнаруживались какие-либо сверхпроводящие фазы вплоть до температуры 4.2 К, за исключением одного образца, полученного при температуре осаждения $T_d = 720$ °С. Исследования методом нелинейного отклика пленок с обогащением по Ba (состав мишеней “1-2.25-3”, “1-2.6-3”), проведенные в диапазоне температур 4.2–92.0 К, показали, что данные пленки имеют низкие значения критической температуры ($T_{c0} \sim 82$ К). Кроме того, наблюдавшийся широкий пик третьей гармоники свидетельствует о сильно неоднородном (по T_c) фазовом составе данных пленок. Естественно связать низкие сверхпроводящие свойства пленок (или полное их отсутствие) связаны с катионным разупорядочением в элементарной ячейке YBCO. Как показали рентгеноструктурные исследования, пленки составов “1-2-2.5”, “1-2.25-3”, “1-2.6-3”, полученные при $T_d \geq 720$ °С, имеют нормальные структурные параметры: параметр решетки $c \leq 1.17$ нм, $\Delta\omega^{005} \approx 0.6^\circ$. По-видимому, в используемой $90^\circ \text{ off-axis}$ системе напыления не происходит (как в системе ICMS) интенсивной десорбции атомов Ba с ростовой поверхности вплоть до температур ~ 750 °С. Поэтому при использовании нестехиометрических мишеней соотношение концентраций Cu/Ba в растущей пленке также остается неоптимальным (ниже, а не выше стехиометрического) при всех температурах осаждения, обеспечивающих эпитаксиальную структуру пленок. Как следствие, избыток бария приводит к замещению атомов Y атомами Ba, а интегральный дефицит меди – к

формированию катионных вакансий в цепочках Cu-O, что и приводит к подавлению сверхпроводящих свойств получаемых пленок.

Можно сделать вывод, использование мишеней с пониженным катионным отношением Cu/Ba в MPC 90° *off-axis* конфигурации катастрофически ухудшает сверхпроводящие свойства получаемых YBCO пленок в результате катионного разупорядочения. Недостаток атомов меди в потоке распыленного вещества не может быть скомпенсирован повышением температуры осаждения.

YBCO пленки с повышенным катионным отношением Cu/Ba

Морфология поверхности и электрические свойства пленок, получаемых из обогащенных по меди мишеней состава “1-2-3.3”, существенно зависят от температуры осаждения. Как видно из Рис.3.2, оптимальная для данного состава мишени температура осаждения в данной установке напыления составляет 750°C . Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные пленки имеют структурные параметры: $\Delta\omega^{005} = 0.39^\circ - 0.66^\circ$, $c = 1.168 - 1.171$ нм. Пленки, полученные при оптимальной температуре роста имеют $T_{c0} = 88-90$ К. Они характеризуются высоким значением критического тока: $J_c \geq 4 \times 10^6$ А/см² при температуре 77 К (в расчете на эффективную толщину c – ориентированной фазы YBCO). На Рис.3.5.a

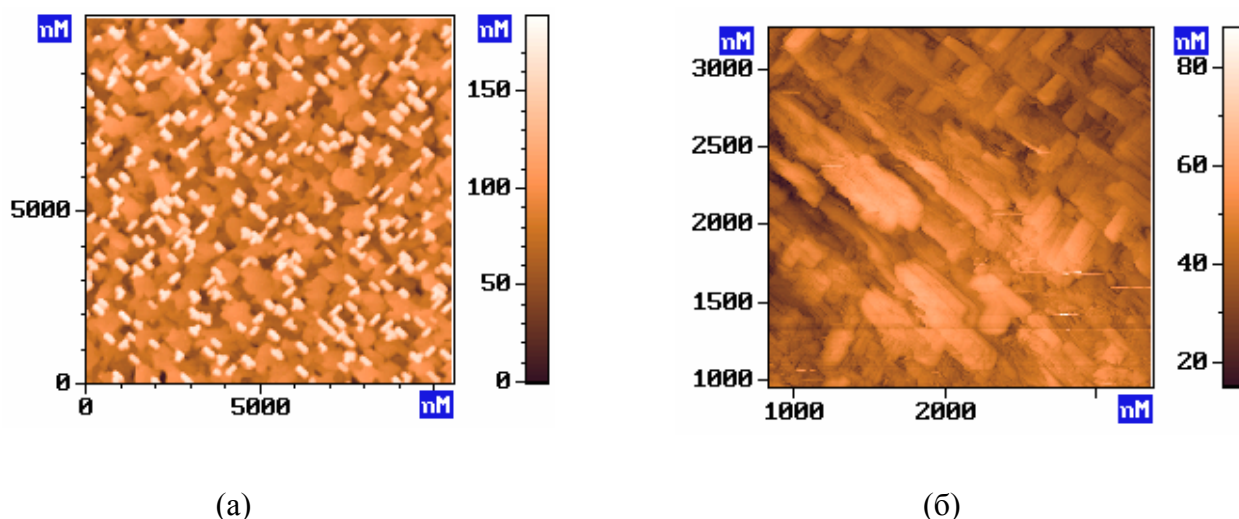


Рис.3.5. (a) - АСМ-изображение поверхности пленки М-2.19, полученной в системе 90° *off-axis* из мишени состава “1-2-3.3” при температуре роста 750°C .

(б) - СТМ-изображение той же пленки (в увеличенном масштабе).

показано АСМ-изображение YBCO пленки (М-2.19), полученной из мишени состава “1-2-3.3”, и имевшей наиболее высокие сверхпроводящие характеристики. Как видно из рисунка, пленка имеет развитый рельеф поверхности. На АСМ-изображении условно можно выделить два слоя. Нижний слой представляет собой соединившиеся в результате коалесценции кристаллиты. Верхний слой состоит из отдельных микроблоков, реальная высота которых, определяемая по АСМ-профилям, составляет 50-70 нм, что сопоставимо с эффективной толщиной “1-2-3” фазы в этой пленке. Развитие рельефа, по-видимому, являются следствием повышения температуры осаждения.

Более детальная информация о морфологии поверхности и локальных электрических свойствах YBCO пленок была получена методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В эксперименте изучались пространственное распределение туннельного тока между зондом и образцом и локальные вольтамперные характеристики туннельного контакта в различных точках поверхности пленки (см. Рис.3.5.б). Проведенные СТМ исследования показали, что пленка М-2.19 обладает высокой однородностью локальных электрических свойств. Локальные СТМ вольтамперные характеристики на различных участках пленки соответствовали металлическому типу проводимости, как это и должно быть для “1-2-3” фазы YBCO при температурах выше критической. На поверхности пленки не было обнаружено присутствие каких-либо диэлектрических включений. Кроме того, при анализе СТМ-изображений YBCO пленок были измерены высота и ширина ступеней роста кристаллических микроблоков, а также удалось получить детальное изображение спиральной структуры пирамид роста (Рис.3.6). Такая структура ростовых пирамид обусловлена наличием в пленке винтовых дислокаций, и является характерной чертой эпитаксиальных YBCO пленок, полученных различными методами и на различных подложках [19, 117, 118].

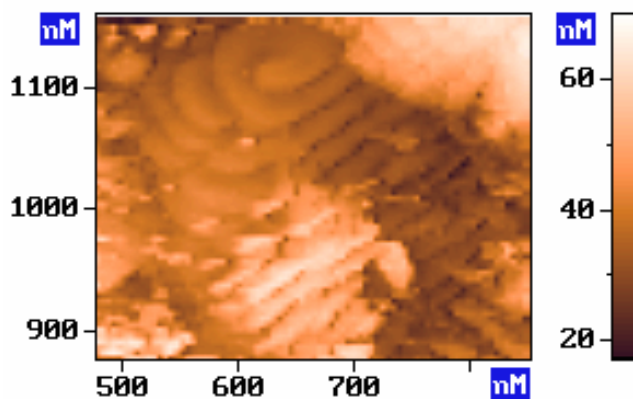


Рис.3.6. СТМ-изображение ростовой пирамиды YBCO пленки, полученной в МРС 90° off-axis конфигурации (состав мишени “1-2.6-3”).

Как отмечено в п.1.6, спиральные фигуры роста на подложках NdGaO₃ появлялись лишь при толщинах пленок > 60 нм, что соответствует рассматриваемому случаю.

Можно сделать вывод, что несмотря на использование нестехиометрических (Си-обогащенных) мишеней, при напылении в данной установке реализуются такие условия микрокинетики роста (температура роста, потоки YBCO-компонентов и скорость осаждения), при которых образование медьсодержащих частиц подавлено. Вместе с тем рентгеноструктурный анализ показал наличие в пленках эпитаксиальных включений Y₂O₃ (угол брэгговского отражения $2\theta(400) = 33,8^\circ$), которые, по-видимому, распределены по толщине пленки и являются вероятными центрами пиннинга [119]. Эпитаксиальный рост этих частиц в матрице YBCO возможен потому, что параметр $a_{Y_2O_3} = 10,6 \text{ \AA}$ кубической решетки Y₂O₃ приблизительно равен удвоенному значению диагонали элементарной ячейки YBCO. На Рис.3.7 показаны нормированные к толщине величины остаточной намагниченности пленок при 77 К, характеризующие, согласно [110], их критический ток, и интенсивности рентгеновского пика, соответствующего отражению кристалла Y₂O₃. Указаны также критические температуры пленок. Видно, что повышение значений критического тока коррелирует с повышением концентрации Y₂O₃ –включений для пленок, полученных как из стехиометрических, так и из Си-обогащенных мишеней.

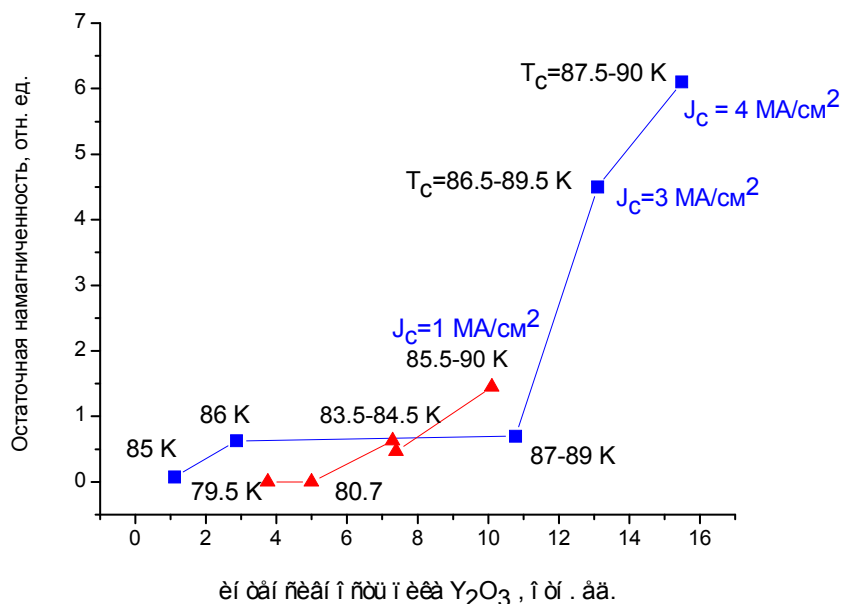


Рис.3.7. Корреляция критического тока YBCO пленок и эпитаксиальных включений Y₂O₃.

▲ — пленки, полученные из мишени состава “1-2-3”, ■ — из мишени “1-2-3.3”.

Локальные СТМ-вольтамперные характеристики поверхности пленок, не содержащих частиц CuO , не выявили и наличие включений Y_2O_3 . Это подтверждает, что в отличие от CuO , частицы Y_2O_3 распределяются в толще пленки, а не на ее поверхности [119].

Пленки, выращенные из мишени состава “1-2-3.3” при более низких температурах осаждения, имеют морфологию поверхности (Рис.3.8), сходную с морфологией пленок, получаемых из стехиометрических мишеней в ICMS системе (Рис. 3.4). Однако пленки, полученные в $90^\circ \text{ off-axis}$ системе, являются более гладкими на участках поверхности, не содержащих частиц вторичных фаз. На Рис.3.8.а приведено АСМ-изображение пленки, выращенной при $T_d = 690^\circ\text{C}$. На поверхности хорошо видны частицы высотой порядка 60 нм с характерными латеральными размерами 500 нм, являющиеся, по-видимому, медьсодержащими преципитатами. СТМ вольтамперные характеристики, снятые на поверхности частиц, имели вид, характерный для контакта металл – широкозонный полупроводник. Шероховатость поверхности данной пленки на участках, не содержащих частиц вторичных фаз, находится в пределах 5 нм. При этом пленка имеет температуру сверхпроводящего перехода $T_{c0}=85\text{ K}$ и невысокий ток пиннинга: $J_c=5\times 10^4\text{ A/cm}^2$. Для сравнения на Рис.3.8.б приведено АСМ-изображение пленки, выращенной при $T_d = 720^\circ\text{C}$. Из рисунка видно, что при повышении температуры роста наряду с развитием рельефа поверхности

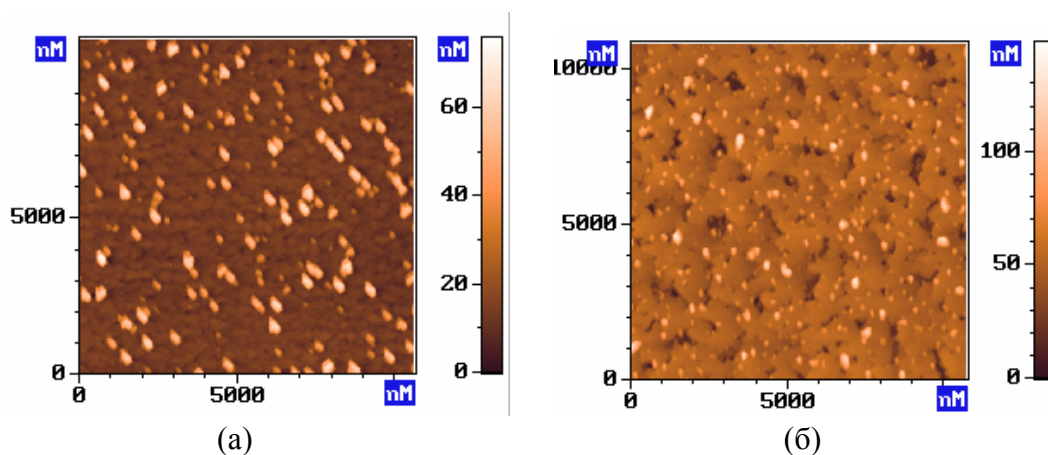


Рис.3.8. АСМ-изображения поверхности пленок, полученных из мишени состава “1-2-3.3” при температурах роста: (а) 690°C и (б) 720°C .

уменьшается средний размер преципитатов. А при более высокой температуре роста поверхностные преципитаты исчезают (Рис.3.5). Таким образом, следует сделать вывод, что при использовании в МРС конфигурации $90^\circ \text{ off-axis}$ мишеней состава “1-2-3.3” в диапазоне температур осаждения $T_d = 690\text{-}750^\circ\text{C}$ свойства получаемых YBCO пленок опреде-

ляются процессами преимущественного реиспарения атомов меди с ростовой поверхности. Повышенная концентрация атомов меди в исходном составе конденсата подавляет процессы катионного разупорядочения и тем самым способствует улучшению сверхпроводящих свойств пленок. В результате YBCO пленки, выращенные в этом диапазоне температур осаждения, имеют критическую температуру не ниже 85 К. Пленки, получаемые при оптимальной температуре роста, имеют развитую морфологию поверхности и более высокие сверхпроводящие транспортные свойства по сравнению с пленками из стехиометрических мишеней: T_{c0} до 90 К и J_c более 4×10^6 А/см² при 77 К. При этом реиспарение атомов меди лимитирует рост крупных Си-обогащенных вторичных фаз в данных пленках. Высокие значения критического тока коррелируют с наличием в пленках мелких кристаллических включений Y_2O_3 , которые могут играть роль центров пиннинга для движущихся вихрей, не внося существенных нарушений в форму поверхности пленки. Другим источником пиннинга вихрей могут являться винтовые дислокации в центре ростовых пирамид (см. Рис.3.6.) [120].

3.4. Выводы

Реализована магнетронная напылительная система конфигурации 90° *off-axis*, обеспечивающая сохранение исходного состава мишени при переносе распыленного вещества к подложке. Это позволило исследовать влияние стехиометрии магнетронной мишени на свойства получаемых YBCO пленок.

Исследования показали, что основные сверхпроводящие свойства YBCO пленок, получаемых в MPC конфигурации 90° *off-axis*, - критическая температура и критический ток, - определяются отношением Си/Ва в используемых мишенях. Установлено, что пленки, получаемые при распылении Си-обогащенных мишеней (состав “1-2-3.3”), имеют более высокие сверхпроводящие транспортные характеристики по сравнению с пленками из стехиометрических мишеней (состав “1-2-3”): температура нуля сопротивления T_{c0} до 90 К и плотность критического тока J_c более 4×10^6 А/см² при температуре 77 К. Обнаружено, что YBCO пленки, получаемые из мишеней с пониженным относительно стехиометрического отношением Си/Ва (составы “1-2-2.5”, “1-2.25-3”, “1-2.6-3”) являются несверхпроводящими, либо имеют низкие сверхпроводящие характеристики.

Обнаружено, что низкотемпературный ($T_{ann} \sim 200$ °С) вакуумный отжиг YBCO пленок, полученных из стехиометрических мишеней повышает критическую температуру пленок на 1-3 К. Одновременно значения тока пиннинга снижаются на 20-40 %.

Установлено, что в системе напыления 90° *off-axis* при использовании как стехиометрических, так и обогащенных медью мишеней, возможна реализация условий роста, при которых получаемые YBCO пленки не содержат характерных преципитатов CuO, и имеют сверхпроводящие характеристики: $T_c \geq 88$ K, J_c (77 K) не ниже 1×10^6 A/cm². Показано, что высокие значения критического тока коррелируют с наличием в пленках кристаллических включений Y₂O₃, которые являются вероятными центрами пиннинга вихрей.

Микроструктура получаемых пленок существенно зависит как от состава мишени, так и от температуры осаждения. Реализованные режимы роста указывают на возможность оптимизации морфологии поверхности YBCO пленок, что является важным условием создания многослойных структур и формирования структур со сложной топологией методами фотолитографии. Напротив, в случаях, когда не требуется тонкая размерная обработка образцов, возможна оптимизация сверхпроводящих свойств пленок (критической температуры и критического тока), которая необходима для достижения предельных рабочих параметров приборов на основе пленок YBCO.

Глава 4. Исследование особенностей получения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок в планарной магнетронной системе напыления *on-axis* конфигурации.

4.1. Введение

В настоящее время основные коммерческие применения различных высокотемпературных сверхпроводников, в том числе тонких пленок, включают: сверхпроводниковые высокочастотные фильтры в телекоммуникационных системах [5, 6, 103], СКВИДы [121], ограничители тока [10] и крупноразмерные (Large Scale) применения – провода, токовводы, магниты [9, 122]. Научно-технологические работы по этим тематикам проводятся во многих исследовательских и учебных центрах. Поэтому в этих областях существует потребность в надежной, по возможности, простой технологии получения ВТСП пленок, и в частности, пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Как сказано в Гл.1, для получения тонких эпитаксиальных YBCO пленок используются различные методы: вакуумное соиспарение компонентов ВТСП, лазерное и магнетронное распыление, а также химическое осаждение из паровой фазы (MOCVD). Ввиду сложности физико-химических свойств материала YBCO, каждый из этих методов имеет свои специфические преимущества, а также недостатки, которые, вообще говоря, могут быть преодолены с большей или меньшей степенью затрат. В результате всеми перечисленными ростовыми методами были получены YBCO пленки с высокими характеристиками: температура нуля сопротивления $T_c(R=0) > 88 \text{ K}$, плотность критического тока $J_c(77 \text{ K})$ до $7 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, поверхностное сопротивление при 10 ГГц $R_s < 1 \text{ мОм}$ (См., например, раб. [38] и ссылки в ней).

В ряду технологических методов получения тонких YBCO пленок, магнетронное распыление на постоянном токе занимает, на наш взгляд, особое место, именно в силу своей простоты и надежности. Вместе с тем, такая «простота», универсальность метода имеет и обратную сторону. Так, в обзоре 1992 г. [13] отмечено, что в процессе осаждения пленок ВТСП с помощью МРС в различных группах и различных технологических установках, температура осаждения отличается в $\sim 1,5$ раза, магнитное поле у мишени в ~ 2 раза, соотношение $\text{Ar}:\text{O}_2$ в рабочей смеси в ~ 4 раза, напряжение на разрядном промежутке в ~ 4 раза, расстояние мишень-подложка в ~ 6 раз, а используемые давления смеси $\text{Ar}+\text{O}_2$ лежат в диапазоне от $5 \times 10^{-2} \text{ Па}$ до $3 \times 10^2 \text{ Па}$. Существенно отличаются конструкции катодных узлов МРС и геометрия расположения подложки относительно распыляемой мишени (различные варианты *on-axis* и *off-axis* конфигураций). Вообще, анализ литературы за последние 10-15 лет показывает, что здесь не существует единой методики, стандартных режи-

мов роста, применение которых гарантировало бы высокий и воспроизводимый конечный результат. Это объясняется наличием большого количества трудно контролируемых, взаимовлияющих факторов, определяющих процессы распыления многокомпонентной мишени, транспорта распыленных атомов к подложке и собственно роста YBCO пленки в условиях газового разряда. Поэтому в каждом конкретном случае задача получения высококачественных YBCO пленок решается, как правило, опытным путем.

На наш взгляд, такое положение дел связано с не всегда достаточно ясным пониманием отличий осаждения ВТСП от напыления традиционных для магнетронного метода материалов – пленок металлов, сплавов и диэлектриков. Дело в том, что в целях термализации частиц плазмы тлеющего разряда (электронов, отрицательных ионов кислорода) и отраженных нейтралов [123] осаждение ВТСП пленок происходит, как правило, при давлениях рабочей смеси в десятки и даже сотни паскалей [105, 124-126]. При таких давлениях главное преимущество магнетронного метода перед простыми диодными системами напыления – возможность более эффективного распыления материала мишени – становится не столь принципиальным как при низких (ниже 1 Па) давлениях. Например, в работе [127] именно в диодной системе были получены качественные YBCO пленки при рабочем давлении смеси Ar(50%)/O₂ 200 Па. При рабочих давлениях до 100 Па термализация эмитированных мишенью энергичных атомов приводит к нагреву и движению газовой среды как целого – возникает газовый поток [16]. Ясно, что в этих условиях транспорт атомов мишени к подложке имеет свои довольно сложные особенности. Можно сказать, что с практической точки зрения магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных давлениях представляет собой эпитаксию из газовой-паровой фазы, а катодный узел является сравнительно простым и удобным источником YBCO компонентов. Магнитные поля арочной конфигурации локализуют зону эрозии мишени, то есть позволяют избежать распыления периферийных частей мишени и деталей конструкции, что предотвращает загрязнение растущей пленки. Применяя в одном и том же катодном узле мишени разной толщины можно изменять величину индукции магнитного поля вблизи поверхности зоны эрозии и тем самым существенно влиять на характеристики разряда. Следует сказать и о возможности непосредственно изменять катионный состав выращиваемых пленок путем использования мишеней различного элементного состава, что было продемонстрировано в Гл.3.

Нужно отметить, что эффект энергетического воздействия на растущую пленку наиболее критичен для распылительных систем *on-axis* конфигурации - когда подложка располагается на оси, перпендикулярной поверхности мишени. При этом из-за высоких рабочих давлений скорости осаждения качественных YBCO пленок получаются низкими. Для со-

временных магнетронных распылительных систем такой конструкции, привлекательной с точки зрения простоты, надежности и удобства эксплуатации, величины скорости осаждения YBCO пленок, приводимые в литературе, составляют ~ 90 нм/час [125, 126]. В системах *off-axis*, использующих более низкие рабочие давления, скорости осаждения, как правило, еще меньше – порядка 30 нм/час [108]. Отсюда ясно, что вопрос о физических механизмах, определяющих скорость роста YBCO пленок и возможность ее увеличения, является очень важным с точки зрения их практических приложений.

В настоящей главе приводятся результаты, и обсуждаются особенности получения высококачественных YBCO пленок в простой планарной магнетронной распылительной системе *on-axis* конфигурации. Результаты опубликованы в работах [A10-A12].

4.2. Экспериментальная установка магнетронного напыления конфигурации *on-axis*

Общее описание экспериментальной установки магнетронного напыления приведено в Гл.3. Отличие состоит в том, что здесь использовались конфигурация *on-axis* и кварцевый реактор с бесконтактным резистивным нагревателем подложек, позволяющим получать двусторонние пленки (Рис.4.1). Этот же реактор, использовался и в установке ICMS. Температура осаждения контролировалась при помощи блока прецизионной регулировки температуры БПРТ-1, точность поддержания температуры составляла ± 3 градуса. Для напыления пленок YBCO, как и в Гл.3, использовался штатный магнетрон универсального откачного стенда ВУП-5М. Здесь нужно отметить, что его особенностью является так называемая разбалансированная магнитная система, то есть система с одним (центральным) магнитом и кольцевым магнитопроводом (см. Рис.4.1) вместо второго магнита со встречными полюсами. В последнем случае система называется сбалансированной. В разбалансированной магнитной системе плазма тлеющего разряда сконцентрирована, в основном, вне центра мишени, над которым размещается подложка, в результате этого уменьшается преимущественное распыление атомов меди и бария с поверхности растущей пленки, ухудшающее ее сверхпроводящие свойства. Подобная конфигурация магнитного поля применялась авторами работы [125].

Для напыления YBCO пленок использовались мишени стехиометрического состава толщиной 2,5 мм, изготовленные в ИФМ РАН, и мишени толщиной 4 мм производства Пышминского опытного завода «Гиредмет» (марка КИБ-1). Средний диаметр зоны эрозии

мишени ~ 25 мм, ток разряда до 450 мА. Расстояние мишень – подложка составляло 60-67 мм.

Технологический процесс подготовки подложек и напыления соответствовал процессу, описанному в Гл.3. Исследуемые пленки выращивались в рабочей смеси $\text{Ar}(50\%)/\text{O}_2$ на подложках NdGaO_3 и LaAlO_3 . Рабочие давления составляли от 40 до 110 Па. Перед напылением рабочий объем откачивался форвакуумным насосом до остаточного давления ~1-3 Па. После напыления рабочая камера заполнялась кислородом до давления 1 атм, и образец охлаждался до комнатной температуры в течение ~ 1 часа, процесс стабилизации не проводился.

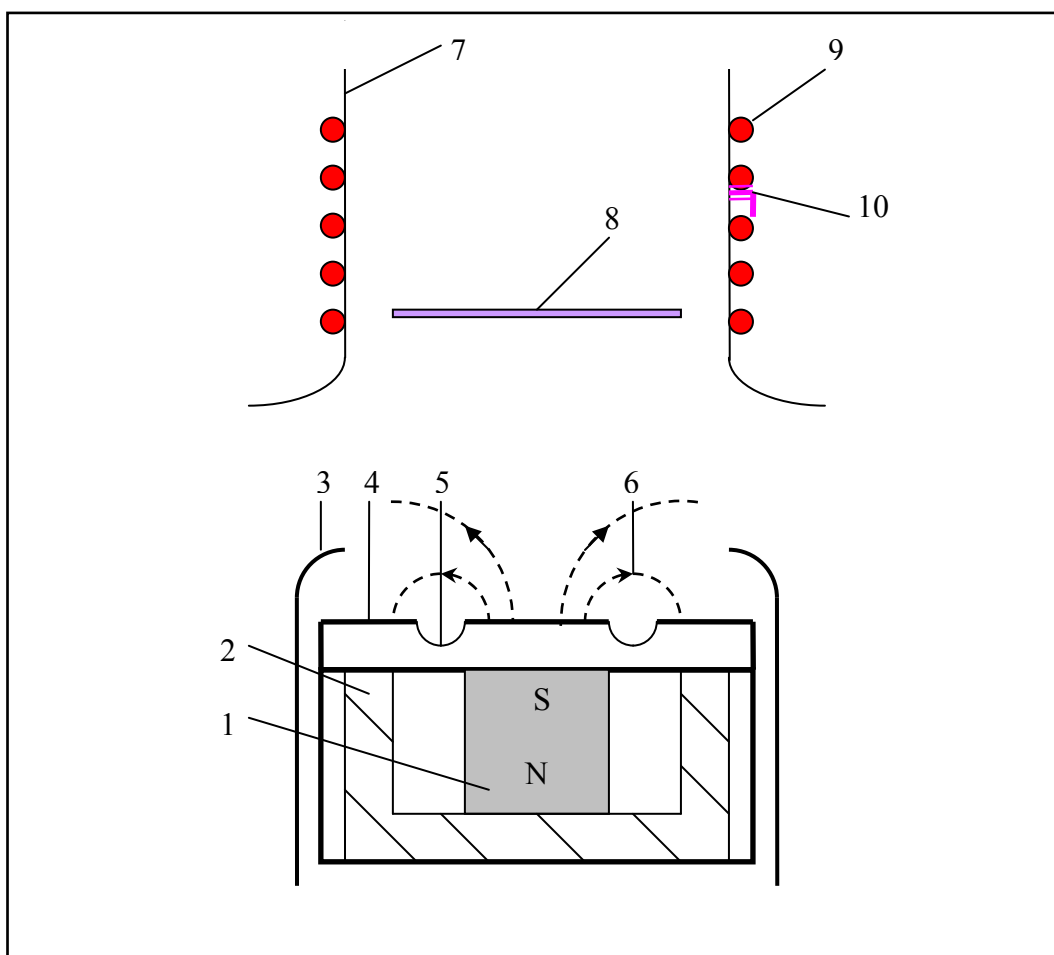


Рис.4.1. Схематическое изображение магнетронной напылительной системы *on-axis* конфигурации: 1- магнит; 2 – магнитопровод (мягкое железо); 3 – анод; 4 – мишень; 5 – зона эрозии; 6 – линии индукции магнитного поля; 7 – кварцевый реактор; 8 – подложка; 9- спираль нагревателя подложек, 10- термопара.

Анализ микроструктуры YBCO пленок проводился методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре «ДРОН-4», оснащенный гониометрической приставкой ГП-3. В ряде случаев эффективная толщина YBCO-фазы, определяемая рентгеноструктурным методом, контролировалась измерением профиля вытравленной в пленке ступеньки на интерферометре белого света “Talysurf CCI 2000”, и на атомно-силовом микроскопе “Solver-P4”. Измерение критической температуры проводилось четырехзондовым методом как непосредственно на пленках, так и на мостах шириной 60 мкм и длиной 400 мкм. На мостах также проводились измерения критического тока. Серебряные контакты были изготовлены методом термического вакуумного испарения. Для определения поверхностного СВЧ сопротивления полученных пленок использовался метод резонатора с параллельными пластинами [128].

4.3. Характеристики YBCO пленок, получаемых в MPC конфигурации *on-axis*

В результате экспериментов была определена область параметров технологического процесса (расстояние мишень-подложка, рабочее давление и температура осаждения), позволяющего получать качественные пленки в описанной системе напыления. YBCO пленки, получаемые в оптимальных режимах роста, обладают высокими электрофизическими и структурными характеристиками. В Табл.4.1 в качестве примера, характеризующего полученные пленки, приведены данные измерений двух образцов, выращенных при одинаковых условиях (температура осаждения, давление рабочей смеси, расстояние мишень-подложка) из мишени толщиной 2,5 мм, изготовленной в ИФМ РАН.

Таблица 4.1. Пример характеристик пленок, полученных в MPC *on-axis* конфигурации.

Номер образца	T_c , К	Ширина перехода (по уровню 10-90 %)	$\gamma = \rho_{300K}/\rho_{100K}$	Критический ток при 77 К	FWHM ω	c , нм
MP 18	90	1 К	3,1	2,5 МА/см ²	0,38°	1,167
MP 19	88,6	1 К	3,07	4 МА/см ²	0,55°	1,168

Разброс значений критической температуры T_c по подложке размером ~ 20 мм составляет $\leq 0,5$ К, разброс величины критического тока - около 20%. Отношение сопротивления при 300 К к сопротивлению при 100 К характеризует качество межгранульных связей, величина $\gamma \approx 3$ соответствует высококачественным пленкам [129]. Величина полуширины

кривой качания ($\text{FWHM}\omega$) рентгеновского отражения (YBCO)005 характеризует величину разориентации блоков мозаики в направлении оси “с”. Величина периода решетки “с” (Табл.4.1) свидетельствует об отсутствии дефицита кислорода в пленках. Различия в характеристиках пленок, выращенных в одном режиме, связаны с различными углами среза зеркала подложки NdGaO_3 относительно кристаллографической плоскости.

В стандартный набор параметров YBCO пленок входит эффективное поверхностное сопротивление пленки R_{eff} на частоте 10 ГГц. На пленках размером 10x10 мм и толщиной 0,1 мкм, выращенных на подложках LaAlO_3 , было получено значение R_{eff} (10 ГГц, 77 К) $\leq 2,7$ мОм, что при лондоновской глубине проникновения $\lambda_L = 0,2$ мкм, соответствует поверхностному сопротивлению материала $R_S(10 \text{ ГГц}, 77 \text{ К}) < 0,5$ мОм [37].

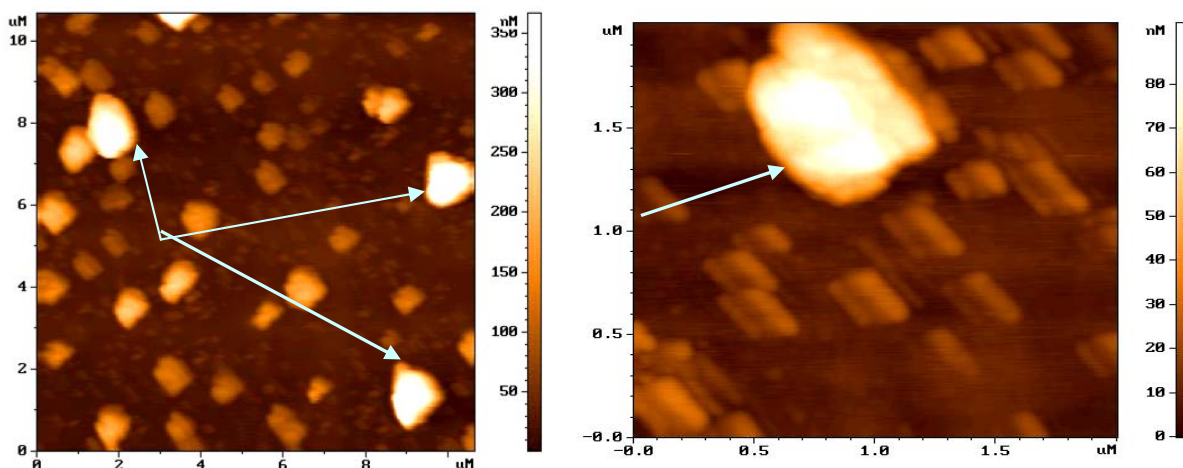


Рис.4.2. АСМ-изображение поверхности пленки МР 19 в масштабах 10×10 мкм и 2×2 мкм. Стрелками показаны наиболее крупные преципитаты.

Методом атомно-силовой микроскопии были проведены исследования рельефа поверхности пленок. На Рис.4.2 в качестве примера приведено АСМ-изображение поверхности пленки МР 19. Поверхность пленки является типичной поверхностью мозаичного кристалла YBCO. Наблюдается картина роста, характерная для YBCO пленок, получаемых различными методами напыления. На поверхности имеются выросты (outgrowths), являющиеся частицами вторичных фаз, возникающих вследствие отклонения состава конденсата от стехиометрии “1-2-3”. Как уже говорилось, наличие частиц вторичных фаз, как правило, обогащенных медью, является характерной чертой YBCO пленок с высокими

электрофизическими характеристиками. В целом морфология поверхности очень сходна с пленками, получаемыми в ICMS системе напыления (см. Рис.3.4).

Таким образом, в простейшей планарной магнетронной системе напыления *on-axis* конфигурации без высоковакуумной откачки и экранирующих электродов были получены YBCO пленки с высокими структурными и электрофизическими характеристиками, пригодные (согласно полученным значениям R_s) для высокочастотных применений [A10]. Размер получаемых однородных по толщине пленок приблизительно равен диаметру зоны эрозии мишени (что существенно больше, чем в системе 90° *off-axis* – см. Гл.3). Простота конструкции используемого катодного узла (в сравнении с системой напыления ICMS) позволяет надеяться на получение качественных YBCO пленок большего размера без вращения подложки путем увеличения соответствующих размеров магнетрона.

4.4. Изменение напряжения магнетронного разряда и скорости осаждения YBCO пленок в процессе эксплуатации мишени

Вопрос о скорости роста YBCO пленок является очень важным. Продолжительность цикла напыления влияет не только на стабильность (воспроизводимость) технологического процесса, но и на качество получаемых пленок. Опыт показывает, что при очень низких (менее 10 нм/час) скоростях осаждения характеристики получаемых пленок могут ухудшаться. Это объясняется возрастанием в составе конденсата доли атомов загрязняющих атмосферных примесей, а также атомов, распыленных с окружающих элементов конструкции. Следует иметь в виду, что даже в тех ситуациях, когда используется высоковакуумная безмасляная откачка объема, всегда существуют неконтролируемые потоки YBCO-компонентов, реиспаряющихся со стенок реактора, периферийных частей нагревателя при контактном нагреве подложки, и прочих деталей конструкции.

Как известно, скорость осаждения в МРС определяется, в основном, тремя факторами: током разряда, рабочим давлением и расстоянием мишень-подложка. Повышение тока разряда в стандартном планарном магнетроне, имеющем кольцевую зону эрозии, может быть целесообразно лишь до определенного предела. Увеличение плотности тока в зоне эрозии ведет к перегреву мишени и усилению диффузионных процессов в ее объеме (см. Гл.2), то есть к неконтролируемому изменению катионного состава конденсата и растущей пленки. Кроме того, возрастает вероятность образования мелких дуговых разрядов на мишени, в результате чего в составе конденсата возникает капельная фаза. Такие капли сильно загрязняют получаемые пленки, и, в ряде случаев, делают невозможным их при-

менение в приборных структурах. «Капельные загрязнения» в большей степени свойственны конфигурации *on-axis*. По мере выработки мишени, зона эрозии сужается, и действие указанных эффектов усиливается. Отсюда вытекают также и особые требования к стабильности источника питания магнетрона, работающего при большой мощности разряда.

Давление рабочей смеси при магнетронном напылении YBCO пленок в *on-axis* конфигурации является критическим параметром. Пример зависимости сверхпроводящих свойств пленок от давления продемонстрирован в Табл.4.2. При этом видно, что оптимальное давление при постоянном токе источника зависит от напряжения разряда. Напряжение, в свою очередь, определяется индукцией магнитного поля вблизи поверхности мишени, то есть ее толщиной. Теоретически, для снижения влияния частиц плазмы на растущую пленку напряжение магнетронного разряда должно быть минимально возможным. Но важно отметить, что даже при повышении давления и неизменном токе разряда, скорость осаждения существенно (более чем в два раза) возрастает при увеличении напряжения на разрядном промежутке, а значит и подводимой к магнетрону мощности, на 20-25 %. Для сравнения в Табл.4.2. приведены данные по YBCO пленкам, полученным на таком же магнетроне в конфигурации *90° off-axis* (Гл.3).

Таблица 4.2. Зависимость свойств пленок и скорости осаждения от давления рабочей смеси.

Толщина мишени, мм	Давление рабочей смеси, Па	Напряжение разряда, В	Скорость осаждения, нм/час	T_c , К	γ
2,5	25	145	25	< 77	2
	35	130	20	88-90	2,9-3,1
4,0	35	175	55	84,5	2,8
	50	165	45	89,2	3
<i>90° off-axis</i> ¹⁾	20	155-170	30-50	86-88	2,7

¹⁾ - Расстояние от центра мишени (толщиной 3 мм) до центра подложки ~ 50 мм. Ток разряда во всех случаях составлял 400 мА.

Расстояние мишень-подложка, как правило, задано общей конструкцией конкретной МРС и обычно может меняться лишь в узких пределах. Для напыления высококачественных YBCO пленок в МРС *on-axis* конфигурации с приемлемыми скоростями осаждения, это расстояние целесообразно выбирать минимально возможным, избегая лишь перегрева поверхности мишени нагревателем подложек. Термализация частиц плазмы достигается соответствующим повышением давления рабочей смеси. При этом скорость осаждения

возрастает также и из-за уменьшения диффузии распыленных атомов в направлениях, отличных от прямого направления мишень-подложка. Например, в работе [126] использовалась высоковакуумная система, позволяющая изменять расстояние между поверхностью нагревателя и катодом магнетрона в диапазоне 0-10 см. Расстояние мишень-подложка при напылении YBCO пленок составляло 12 мм, рабочее давление - 180 Па. При токе разряда равном 700 мА скорость осаждения была 90 нм/час. В работе [130] были получены высококачественные YBCO пленки распылением стехиометрической мишени в распылительной системе *on-axis* конфигурации. Распыляющим газом служил чистый кислород при рабочем давлении ~ 250–400 Па. При расстоянии мишень-подложка 10-15 мм и плотности тока на мишень 8-20 мА/см² скорость осаждения составила 20-90 нм/час.

Помимо параметров МРС скорость осаждения YBCO пленок определяется и физическим состоянием мишени, которое меняется в процессе ее эксплуатации. Именно поэтому во многих случаях перед собственно процессом роста пленок проводится длительное «предраспыление» мишени. Например, в работе [17] для получения YBCO пленок использовалось высокочастотное магнетронное распыление стехиометрической мишени в системе *off-axis*. На предварительном этапе мишень отжигалась в кислороде при температуре 440 °С, а затем распылялась в течение 23 часов. В работе [97] указывалось на долговременные существенные изменения скорости осаждения, связанные с изменением свойств мишени, было также обнаружено, что в начальных циклах напыления получаются YBCO пленки, обогащенные медью (до 65 ат. %) и иттрием (до 30 ат. %). В последующих циклах напыления содержание Cu и Y в пленках уменьшалось и достигало стехиометрических значений за ~ 40 часов распыления мишени. Отмечалось, что время наблюдаемых изменений катионного состава YBCO пленок много больше времени формирования поверхностного измененного слоя, обусловленного преимущественным распылением отдельных компонентов мишени, которое составляет, как правило, несколько минут. Аналогичные долговременные эффекты наблюдались в [131]. Было обнаружено, что YBCO пленки вначале были сильно обогащены медью ($\text{Cu/Ba} \approx 2,4$), затем, в следующих циклах напыления, величина Cu/Ba уменьшалась до стехиометрического значения за 15-20 часов распыления мишени. В работе [132] исследовались YBCO пленки, полученные *on-axis* высокочастотным магнетронным распылением мишени состава $\text{Y}_{1,0}\text{Ba}_{6,6}\text{Cu}_{8,3}\text{O}_x$. Было, в частности, установлено, что даже при таком смещении состава мишени относительно стехиометрии “1-2-3”, после 50 часов предварительного распыления мишени получаются YBCO пленки, близкие по составу к стехиометрии “1-2-3”.

Нами была подробно прослежена динамика изменений скорости осаждения пленок и напряжения магнетронного разряда в зависимости от общего времени распыления мише-

ни. На Рис.4.3 представлена зависимость скорости роста эпитаксиальных YBCO пленок от времени распыления мишени. Видно значительное, примерно в 3,5 раза, уменьшение скорости относительно исходного значения. Причем наиболее существенные изменения происходят за первые 20-25 часов работы. Временные масштабы изменений, на наш взгляд, свидетельствуют о наличии диффузионных процессов в мишени. По-видимому, здесь реализуется ситуация обратная той, что описана в работе [97], где мишень распылялась в чистом аргоне. При этом напряжение разряда и скорость осаждения возрастали до стационарного значения за период ~ 25 часов, что авторы объясняли диффузией кислорода с больших глубин к обедненной кислородом поверхности мишени. Уменьшение концентрации кислорода на поверхности мишени приводило к возрастанию парциальных коэффициентов распыления YBCO-компонентов, так как во многих случаях оксиды металлов, в частности Ba [133], имеют более низкие коэффициенты распыления по сравнению с неокисленным состоянием.

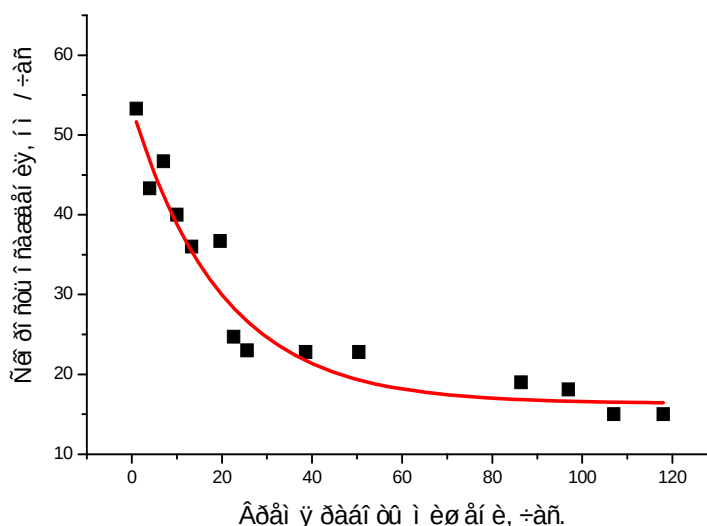


Рис.4.3. Зависимость скорости осаждения YBCO пленок от общего времени распыления магнетронной мишени. ■ — эксперимент, — — аппроксимирующая кривая.

На значительную роль диффузии кислорода в мишени при магнетронном напылении пленок YBCO указывают и результаты работы [134]. В этой работе новая сверхпроводящая мишень подвергалась многочасовому распылению в аргоне. Затем она была использована для роста пленок. Несмотря на то, что в этом случае в качестве распыляющего газа использовался уже чистый кислород, полученные *c*-ориентированные эпитаксиальные YBCO пленки не обладали сверхпроводящими свойствами. В последующих циклах напыления свойства пленок постепенно улучшались, достигая $T_c \sim 85$ К. Авторы связывали это

с процессом «реоксидизации» деградированной мишени, который, однако, не мог восстановить ее до исходного состояния.

В нашей ситуации наличие кислорода в рабочей смеси приводит к дополнительному окислению поверхности. Следует иметь в виду, что, как уже говорилось в Гл.2, в условиях повышенного рабочего давления значительная часть распыленного вещества возвращается на мишень за счет обратной диффузии в газе и снова распыляется, находясь в адсорбированном состоянии. То есть во время работы на поверхности мишени присутствуют свободные (распыленные) атомы металлов, которые могут легко взаимодействовать с кислородом. Далее, избыточный кислород, возможно, диффундирует внутрь мишени по поверхностям кристаллитов. Здесь, как и в Гл.2, необходимо учитывать особенности струк-

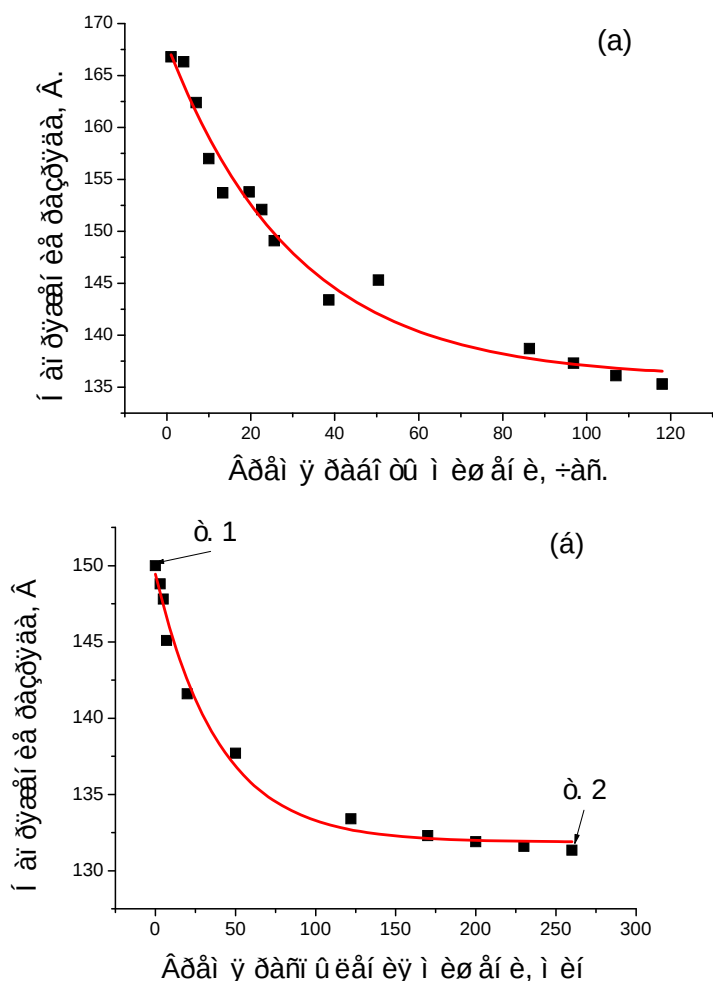


Рис.4.4. Зависимости напряжения разряда от общего времени распыления мишени – (а), от времени в одном из циклов напыления – (б). ■ – эксперимент, — – аппроксимирующие кривые.

туры YBCO-мишени, которая представляет собой спеченную керамику с плотностью как минимум в 1.4 раза меньшей плотности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Процессам окисления и диффузии может способствовать значительный нагрев поверхности мишени, так как средняя плотность выделяемой на мишень мощности в используемом режиме составляет до $\sim 14 \text{ Вт см}^{-2}$, а время одного цикла напыления достигает 11 часов. В [97] сообщалось о нагреве поверхности мишени до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$ после трехчасового распыления с плотностью мощности $\sim 5 \text{ Вт см}^{-2}$.

На Рис.4.4а показана зависимость напряжения магнетронного разряда от общего времени распыления мишени, на Рис.4.4б – характерная временная зависимость напряжения в произвольно выбранном цикле напыления в данной MPC при заданном токе источника. Как видно, и в одном и в другом временном масштабе напряжение заметно меняется. Экспериментальные точки на Рис.4.4а соответствуют окончанию очередного цикла напыления, обозначенного “т.2” на Рис.4.4б. Как видно из сопоставления Рис.4.3 и Рис.4.4а, скорость осаждения коррелирует с напряжением магнетронного разряда. Согласно [97] окисдированная поверхность имеет, по сравнению с металлической, более высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии. Кроме того, в нашем случае (атмосфера Ar/O_2) на разрядном промежутке образуются отрицательные ионы кислорода. Таким образом, по мере повышения концентрации кислорода в приповерхностном слое мишени, повышается и концентрация отрицательных носителей заряда в плазме, её проводимость увеличивается. В результате этого при заданном токе источника магнетронный разряд существует при меньших напряжениях.

В начале нового цикла напыления напряжение разряда всегда выше, чем в конце предыдущего. Причем разница между “т. 1” и “т. 2” (на примере Рис.4.4б), а также «крутизна» характеристики зависят как от продолжительности рабочего цикла, так и, в большей степени, - от продолжительности перерыва между циклами. Это свидетельствует об образовании в мишени достаточно протяженного приповерхностного слоя с измененными относительно объема свойствами. Рентгенодифракционное исследование поверхности зоны эрозии мишени показало, что она практически полностью аморфизована на глубину не менее чем 1 мкм (информационная глубина метода), то есть на глубину как минимум на два порядка превосходящую длину измененного слоя, вызванного преимущественным распылением компонентов. Эталон для сравнения служила нераспылявшаяся YBCO мишень. Можно полагать, что в отсутствие разряда происходит относительное обеднение кислородом поверхности, что характерно именно для материала YBCO. Например, в работе [61] методом электронной оже-спектроскопии установлено обеднение кислородом поверхности свежего скола объемного образца YBCO без каких-либо внешних воздействий

в вакууме. В [111] наблюдались заметные, то есть существенно изменяющие критическую температуру, вариации концентрации кислорода в YBCO пленках при отжиге в атмосфере (10 Па) кислорода при температуре 180 °С. Можно заключить, что положение “т. 1” на оси напряжения определяется продолжительностью перерыва (степенью потери кислорода мишенью) между циклами напыления, а положение “т. 2” – общим временем распыления мишени, то есть степенью её оксидизации в процессе эксплуатации.

После длительного (~ 100 часов) распыления мишени напряжение продолжает медленно снижаться (Рис.4.4а). Это связано с тем, что по мере формирования вогнутой зоны эрозии начинает проявляться дополнительный (помимо действия неоднородных полей) эффект электрической фокусировки электронов в направлении к центру зоны распыления. Фактически в результате эрозии в зоне распыления образуется своеобразный полый катод, и улучшаются условия локализации плазмы. Кроме того, по мере уменьшения толщины мишени в зоне эрозии возрастает индукция магнитного поля. Эти факторы приводят к сдвигу вольтамперной характеристики разряда в область меньших рабочих напряжений [13].

Поскольку напряжение разряда определяет энергию частиц, бомбардирующих растущую пленку, то есть фактически влияет на ее катионный состав (см. Гл.1, 2), свойства YBCO пленок, получаемых в простой (без дополнительных экранирующих электродов) системе *on-axis*, должны быть более чувствительными к устанавливаемым режимам напыления по сравнению с системами *off-axis* конфигураций, например, ICMS. Опыт показывает, что пленки с высокими характеристиками могут быть получены и на начальных стадиях распыления мишени – при более высоких напряжениях разряда и, что важно, при более высоких скоростях осаждения. В связи с этим напряжение разряда в используемой МРС было увеличено при неизменном токе разряда. Для этого между используемой мишенью и катодным узлом поместили дополнительный медный диск толщиной 2.5 мм. При этом измеряемая на расстоянии ≈ 3 мм от поверхности зоны эрозии величина индукции магнитного поля уменьшилась приблизительно в два раза от первоначального значения ≈ 1200 Гс. В результате напряжение разряда на мишени, распылявшейся до этого 49 часов, возросло на ~ 30 %, а скорость осаждения увеличилась более чем в два раза и оставалась практически стабильной (по измерениям через 25 часов работы и далее). На наш взгляд наблюдаемая нелинейная зависимость скорости осаждения от напряжения разряда связана с потоковым механизмом, о котором говорилось выше (ср. Табл.4.2): с повышением подводимой к магнетрону мощности усиливается направленный газовый поток среды как целого [16]. Этот эффект наблюдался и в системе ICMS. При напряжении разряда 145-155 В и рабочем давлении 40-50 Па скорость осаждения в этой системе составляла $V_d = 10-25$

нм/час (в зависимости от выработки мишени). А при напряжении 200-220 В скорость осаждения возросла до $V_d = 75-180$ нм/час при давлениях 60-150 Па и неизменном токе разряда.

Важно заметить, что характеристики получаемых при повышенных напряжениях разряда пленок не ухудшились. В частности, эффективная толщина YBCO-фазы, определяемая дифрактометрическим методом практически совпадает с «металлургической» толщиной, определяемой методами оптической интерферометрии и атомно-силовой микроскопии. Важнейший структурный параметр $\Delta\omega^{005}$ имеет величину ~ 0.4 градуса и менее. Критическая температура пленок T_c – около 89 К, величина $\gamma = 2,9-3,0$. Кроме этого, полученные пленки показали хорошие высокочастотные свойства (более подробно этот вопрос рассмотрен в Гл.5).

При указанном уменьшении магнитного поля ширина зоны эрозии увеличилась с ~ 5 мм до ~ 8 мм за счет расширения ее внешней границы. Внутренний диаметр зоны эрозии в используемой магнитной системе (см. Рис.4.1) определяется диаметром магнита, который, вообще говоря, тоже может быть уменьшен. Такая модификация магнитной системы могла бы дать возможность дальнейшего повышения скорости роста пленок путем увеличения разрядного тока при сохранении прежнего уровня плотности выделяемой на мишень мощности. Кроме того, при этом увеличится срок службы и степень утилизации мишеней.

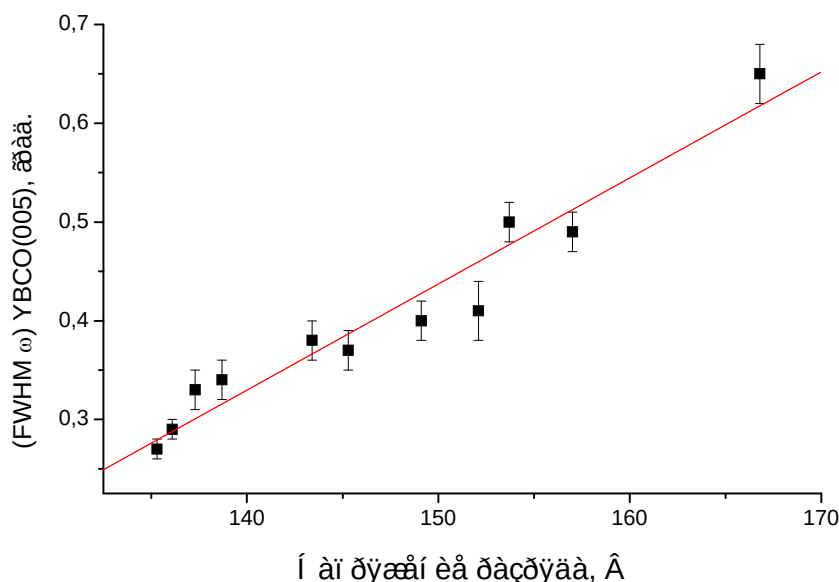


Рис.4.5. Зависимость полуширины кривой качания ($FWHM\omega$) рентгеновского отражения YBCO(005) в пленках, получаемых в МРС *on-axis* от напряжения магнетронного разряда.

■ – эксперимент, — — аппроксимирующая прямая.

Интересно отметить, что полуширина кривой качания ($\text{FWHM}\omega$) рентгеновского отражения $\text{YBCO}(005)$, в получаемых пленках, линейно коррелирует с напряжением разряда в области рабочих давлений 40-70 Па (см. Рис.4.5). Экспериментальные данные, приведенные на Рис.4.3, 4.4а и 4.5, получены на одних и тех же образцах, температура подложки при всех ростовых процессах была фиксирована. Зависимость на Рис.4.5 непосредственно отражает степень энергетического воздействия на пленку, определяемого напряжением разряда. При напряжении на разрядном промежутке 135 В, рабочем давлении 60 Па и расстоянии мишень-подложка ≈ 65 мм были получены YBCO пленки имеющие величину $\Delta\omega^{005}$ менее 0,3 градуса. При более высоких рабочих давлениях (~ 100 Па) изменение напряжения разряда в наблюдаемых пределах уже не играет заметной роли в процессе разориентации микроблоков, что говорит о полной термализации частиц плазмы и отраженных нейтралов. Это факт был зафиксирован в эксперименте по уменьшению индукции магнитного поля вблизи мишени при расстоянии мишень-подложка ≈ 60 мм.

Таким образом, при магнетронном напылении пленок YBCO на скорость осаждения и напряжение разряда существенное влияние оказывают процессы диффузии кислорода в мишени. Оксидизация распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода приводит к уменьшению парциальных коэффициентов распыления YBCO -компонентов и снижению напряжения разряда при заданном токе источника. В результате скорость роста YBCO пленок существенно уменьшается в течение первых 20-25 часов работы мишени. Скорость осаждения может быть существенно увеличена без ухудшения свойств получаемых YBCO пленок за счет уменьшения величины индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени и соответствующего повышения рабочего напряжения. Увеличение скорости роста более чем в два раза при увеличении мощности, подводимой к магнетрону, всего на 20-25% свидетельствует о значительной роли потокового механизма переноса материала от мишени к подложке при рабочих давлениях ~ 100 Па. Этот результат свидетельствует о возможности оптимизации конфигурации магнитного поля в используемых катодных узлах с целью повышения скорости осаждения YBCO пленок.

4.5. Выводы

Проведенные исследования основных технологических особенностей получения YBCO пленок в магнетронной распылительной системе *on-axis* конфигурации позволяют сделать следующие выводы.

- В планарной магнетронной системе напыления *on-axis* конфигурации с простейшей магнитной системой, без экранирующих электродов и высоковакуумной откачки получены YBCO пленки с высокими структурными и электрофизическими характеристиками: температура "нуля сопротивления" 90 К, плотность критического тока до 4 МА/см² при температуре 77 К, $\gamma = \rho_{300\text{К}}/\rho_{100\text{К}} \geq 3$ и поверхностное СВЧ сопротивление R_{eff} менее 1 мОм на частоте 10 ГГц при температуре 77 К, пригодные для высокочастотных применений. Критическим параметром, определяющим качество пленок, является давление рабочей смеси.
- Скорость роста YBCO пленок в данной системе существенно (в несколько раз) уменьшается в течение первых 20-25 часов работы мишени. Это происходит вследствие окисления распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода, которая приводит к снижению напряжения разряда при заданном токе источника.
- Магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных (40-100 Па) давлениях имеет свои особенности, связанные с потоковыми процессами в газовой среде, влияющими на скорость роста пленок. Напряжение при заданном токе магнетрона повышено путем уменьшения величины индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени. При этом за счет потокового механизма, зависящего от напряжения разряда, скорость роста пленок увеличена более чем в два раза при увеличении мощности, подводимой к магнетрону, на 20-25%.
- Величина разориентации блоков мозаики в направлении оси "с" ($\Delta\omega^{005}$) получаемых YBCO пленок линейно коррелирует с напряжением разряда в МРС *on-axis* конфигурации при рабочих давлениях до 70 Па. При более высоких давлениях (~ 100 Па) такая корреляция отсутствует. Это дает возможность оптимизировать технологические режимы напыления пленок с учетом уменьшения напряжения разряда по мере распыления мишени.
- За счет *on-axis* расположения подложки, разбалансированной магнитной системы и повышенных рабочих давлений достигнута максимальная площадь однородной пленки, получаемой при данных размерах мишени без вращения подложки.

Глава 5. Применение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок, получаемых в магнетронной напылительной системе *on-axis*, в пассивных ВЧ и СВЧ устройствах

5.1. Введение

По сравнению с нормальными металлами пленки высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обладают чрезвычайно низким поверхностным сопротивлением: $R_S \leq 1$ мОм на частоте $f = 10$ ГГц, при температуре $T = 77$ К. Значение поверхностного сопротивления YBCO пленок меньше чем у меди (при одинаковой температуре 77 К) вплоть до частоты 100 ГГц [23]. Это позволяет создавать на основе ВТСП пассивные ВЧ и СВЧ устройства: антенны, резонаторы, фильтры, линии задержки и др., с уникальными характеристиками [5, 6]. К настоящему времени достигнуты значительные успехи ВТСП технологии, и определены области целесообразного использования приборов на основе ВТСП пленок - телекоммуникация и томография. Высокие параметры этих устройств определяются малой величиной поверхностного сопротивления. Следует отметить, что на сегодняшний день величина $R_S \leq 1$ мОм (10 ГГц, 77 К) – является минимальным требованием, так называемым “device quality”, предъявляемым к ВТСП пленкам для приборных применений. Теория БКШ предсказывает для YBCO поверхностное сопротивление на частоте 10 ГГц при температуре 77 К около 0.3 мОм [23]. Лучшие современные ВТСП пленки имеют величину $R_S \sim 0,25$ мОм (10 ГГц, 77 К) [103].

Применение ВТСП пленок началось с резонансных систем СВЧ диапазона, что было обусловлено как уровнем технологии изготовления подложек, так и технологиями роста пленок и формирования рисунка. Проблема неоднородности пленок не позволяла формировать узкие протяженные структуры и создавать резонаторы с сосредоточенными параметрами, а размеры подложек и пленок ограничивали длину волны и задавали нижнюю границу частотного диапазона. Сверху частота ограничивалась ростом потерь в ВТСП с частотой. Совершенствование технологий изготовления подложек и роста пленок позволило получать пленки большого размера, увеличить размеры резонаторов и расширить частотный диапазон применения ВТСП. Улучшение однородности пленок и совершенствование технологии формирования рисунка позволило изготавливать резонаторы и фильтры с квазисосредоточенными параметрами. Это, в свою очередь, сняло ограничение на увеличение длины волны, а также дало возможность перестраивать резонансную частоту. Кроме этого малые размеры резонансных контуров с сосредоточенными параметрами позволяют уменьшить радиационные потери, что увеличивает добротность контуров.

Большое количество работ по применению ВТСП посвящено исследованию свойств резонансных структур для гигагерцового диапазона (см., например, обзор [4]). В этом диапазоне основными применениями ВТСП резонансных структур являются радиоастрономия, космическая и наземная мобильная связь. Например, использование ВТСП фильтров во входных цепях базовых станций сотовой связи за счет увеличения чувствительности и избирательности позволяет расширить зону покрытия и увеличить число одновременных соединений [103]. В области низких частот, ВЧ-диапазоне, также существует потребность в высокодобротных фильтрах и резонансных контурах. Основные применения ВТСП в этом диапазоне относятся к использованию их в системах связи [5, 6, 135, 136] и магнито-резонансной томографии [137-139]. Преимущества ВТСП при применении в системах связи заключаются в возможности построения перестраиваемых высокодобротных фильтров, а при использовании в томографии - в высокой добротности приемных катушек томографа, изготовленных из сверхпроводника.

Настоящая глава посвящена демонстрации возможностей применения YBCO пленок, полученных в магнетронной напылительной системе *on-axis* конфигурации, в пассивных приборах ВЧ и СВЧ диапазонов. Для этой цели были спроектированы и изготовлены элементы пассивных высокочастотных приборов: СВЧ фильтры на основе дискового резонатора и фильтры ВЧ диапазона. Кроме этого, в данной главе обсуждаются вопросы, связанные с добротностью резонансных ВТСП-контуров мегагерцового диапазона. Результаты опубликованы в работах [A13-A16].

5.2. Примеры применений YBCO пленок, получаемых в системе напыления *on-axis*, в пассивных приборах ВЧ и СВЧ диапазонов

Пленки высокотемпературного сверхпроводника YBCO для формирования высокочастотных резонансных структур были изготовлены на подложках галата неодима и алюмината лантана методом магнетронного напыления. Описание установки и технологии получения пленок приведены в Гл.4. Параметры изготовленных пленок имели следующие значения: толщина пленки 150-200 нм, температура обращения в ноль сопротивления пленки на постоянном токе выше 88 К, плотность критического тока более 1 МА/см² при температуре 77 К. Рисунок резонансных структур изготавливался методом стандартной фотолитографии с использованием жидкостного химического травления. Измерения высокочас-

тотных характеристик фильтров проводились на универсальном векторном анализаторе цепей E8361A фирмы Agilent Technologies и анализаторе спектра СК4-59.

5.2.1. Дискковый СВЧ резонатор

Практический интерес к дисковым ВТСР резонаторам обусловлен, в первую очередь, возможностью их использования в качестве выходных полосно-пропускающих фильтров в базовых станциях систем мобильной связи [140-142] и в высокостабильных гетеродинах с низким уровнем фазовых шумов для высокочувствительных приемных систем, в том числе, терагерцового диапазона. Преимуществом дисковых резонаторов, по сравнению с полосковыми, является отсутствие высокочастотного тока на краю структуры для аксиально-симметричных мод. При такой геометрии моды удастся избежать «краевого» эффекта, свойственного обычным полосковым ВТСР резонаторам и ограничивающего их динамический диапазон. Дело в том, что в полосковом резонаторе из-за эффекта Мейснера плотность тока, протекающего вдоль полоска, как минимум на порядок выше на краю полоска, чем в его центре. Поэтому эффективное поверхностное СВЧ сопротивление полоска R_{eff} определяется, в основном, сопротивлением краевого участка (шириной ~ 10 мкм) [143, 144]. При превышении определенного уровня мощности, подаваемой на резонатор, и соответственного возрастания ВЧ тока в полоске, зависимость R_{eff} (вообще говоря, всего поверхностного импеданса) от тока становится нелинейной. В результате этого собственная добротность полоскового ВТСР резонатора сильно падает. Более того, на практике край изготовленной структуры может иметь различного рода дефекты, возникающие, например, при технологических операциях и приводящие к усилению нелинейной зависимости R_{eff} от ВЧ мощности [144, 145].

Схематическое изображение дискового ВТСР резонатора и структуры моды TM_{010} (E_{010}), обладающей аксиальной симметрией, показано на Рис.5.1. Как видно из рисунка, в данной моде, так же как и в других аксиально-симметричных модах, ток на краю диска равен нулю, что минимизирует влияние краевых дефектов на характеристики дискового резонатора. Например, в работе [141] показано, что добротность и динамический диапазон моды TM_{110} , имеющей максимумы плотности тока на краях диска ($r = r_0$), существенно ниже, чем у моды TM_{010} , несмотря на меньшую, почти в два раза, частоту. Авторы объясняют это отличие повреждениями края структуры и радиационными потерями. Тем не менее, как показано в [141], использование моды TM_{110} является более предпочтительным с

точки зрения работы фильтра при высоких уровнях входной мощности по сравнению с полосковым ВТСП резонатором близкой частоты.

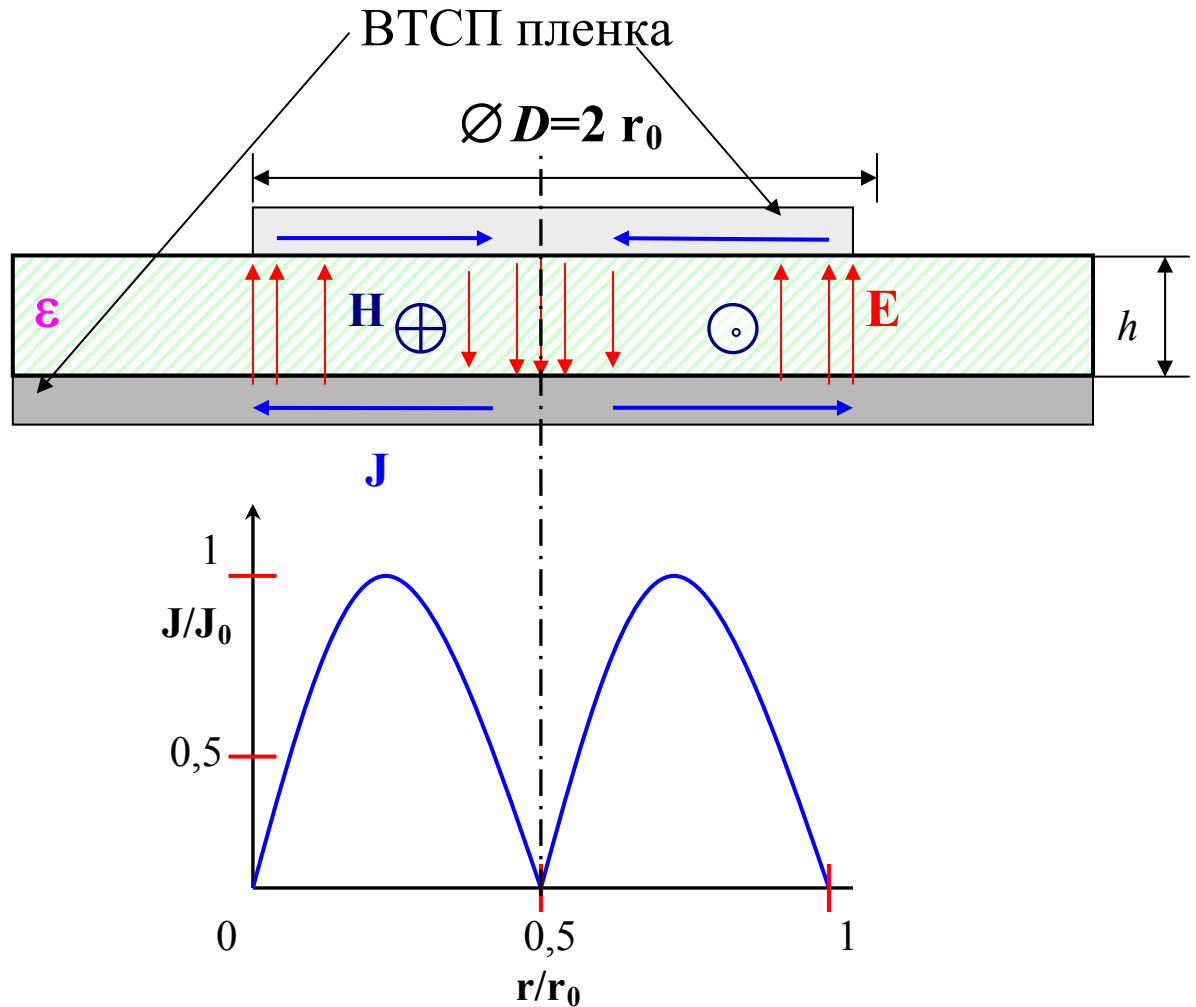


Рис.5.1. Схематическое изображение распределения электрического $\mathbf{E}$, магнитного $\mathbf{H}$ полей и плотности тока $\mathbf{J}$ в аксиально симметричной моде TM_{010} дискового резонатора. $\mathbf{J}_0$ – амплитуда ВЧ-тока. ϵ - диэлектрическая проницаемость подложки.

Без учета краевых эффектов резонансные частоты f_0 мод вида TM_{mn0} в дисковом резонаторе определяется по формуле [146]:

$$f_0 = c v_{mn} / (2\pi r \epsilon^{1/2}) \quad (5.1)$$

где c – скорость света, r – радиус диска, ϵ - диэлектрическая проницаемость подложки, v_{mn} – n -й корень производной функции Бесселя m -го порядка. Расчет резонансных частот

исследуемых дисковых резонаторов проводился по модели с магнитными стенками (модель Олинера), изложенной в [146]. При этом используется формула (5.1), но величины γ и ϵ заменяются их эффективными значениями.

Для измерения характеристик исследуемый ВТСП дисковый резонатор на подложке из алюмината лантана помещался в медный корпус с двумя элементами связи. Связь с резонатором осуществлялась штыревыми антеннами. Данная конструкция представляет собой СВЧ фильтр, схематическое изображение которого показано на Рис.5.2. Были изготовлены резонаторы с диаметром диска 7 мм и 21 мм и резонансными частотами 10 ГГц и 3.5 ГГц,

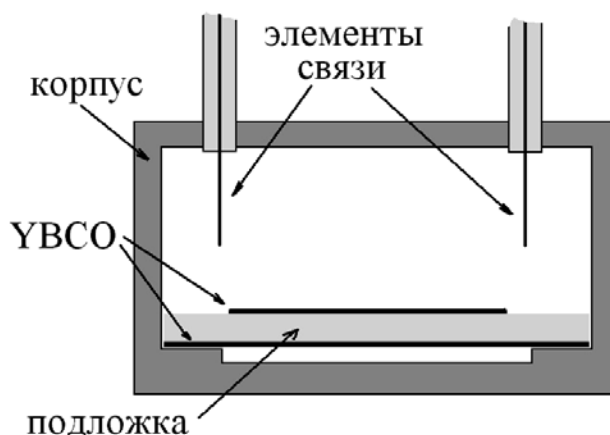


Рис.5.2. Схематическое изображение дискового резонатора в медном корпусе с элементами связи.

соответственно. Нагруженная добротность определялась по амплитудно-частотной характеристике (АЧХ) как отношение резонансной частоты к ширине резонансной кривой по уровню -3 дБ. Измерения проводились при температуре 77 К, для чего резонатор помещался в жидкий азот. На Рис.5.3 и Рис.5.4 приведены АЧХ двух фильтров на основе дискового резонатора с диаметром диска 7 мм. Измерения проводились при уровне сигнала на входе фильтра -13 дБм. Резонансная частота фильтра $f_0 = 10$ ГГц. Коэффициенты передачи фильтров на резонансной частоте составляют -6 дБ и -24 дБ, величины нагруженной добротности -1.1×10^4 и 2×10^4 . Собственная добротность резонатора в случае симметричной связи определяется выражением [147]:

$$Q_0 = Q_L / (1 - K_U) \quad (5.2)$$

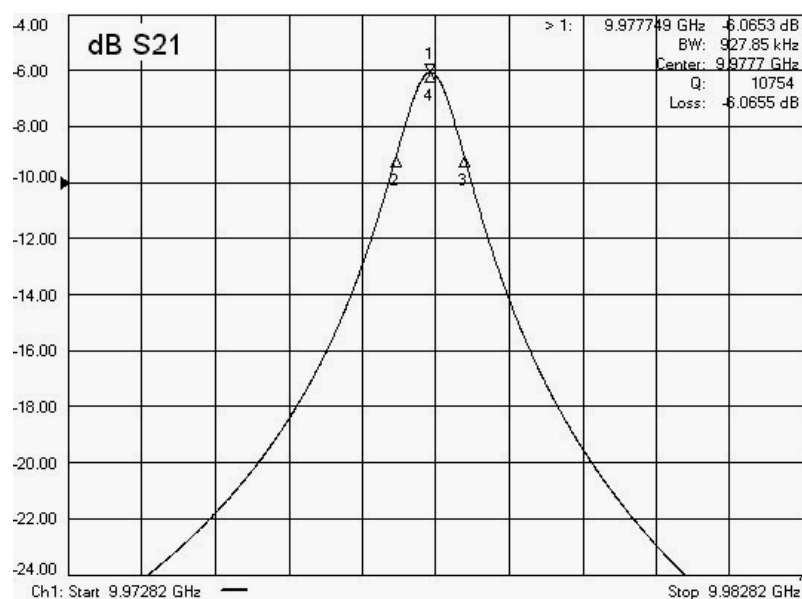


Рис.5.3. Амплитудно-частотная характеристика ВТСП фильтра на частоту 10 ГГц. Коэффициент передачи на резонансной частоте -6 дБ, добротность 1.1×10^4 . Температура 77 К.

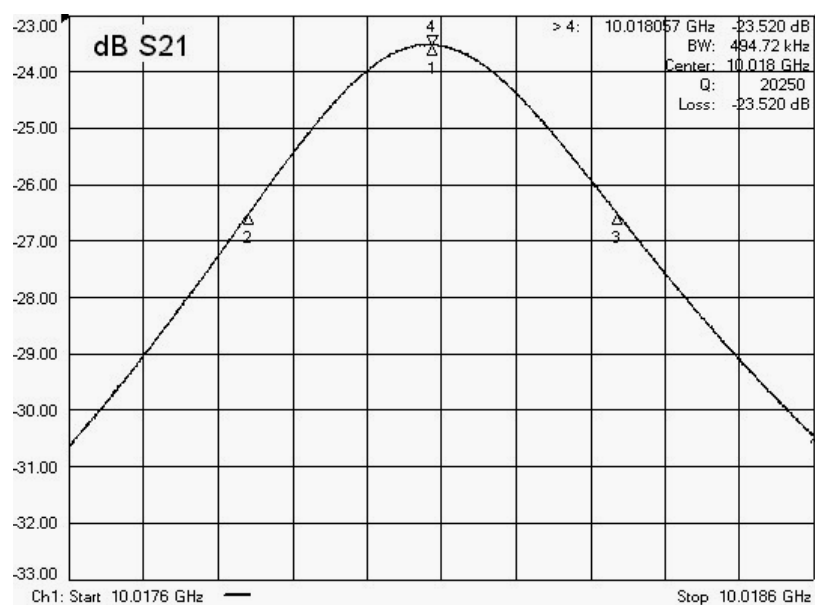


Рис.5.4. Амплитудно-частотная характеристика ВТСП фильтра на частоту 10 ГГц. Коэффициент передачи на резонансной частоте -24 дБ, добротность 2×10^4 . Температура 77 К.

где Q_0 и Q_L – собственная и нагруженная добротности, K_U – коэффициент передачи по напряжению. В предположении симметричной связи собственная добротность резонаторов составила 2×10^4 . Характеристики фильтра с дисковым резонатором диаметром 21 мм при температуре 77 К и при уровне входного сигнала –20 дБм следующие: $f_0 = 3.5$ ГГц, ширина полосы по уровню –3 дБ составляет 0.12 МГц, коэффициент передачи на резонансной частоте –40 дБ. При такой слабой связи величины собственной и нагруженной добротности равны и составляют 3×10^4 .

Представляется нужным каким-то образом сравнить полученные результаты с результатами ведущих исследовательских групп. Например, в работе [142] были изготовлены дисковые YBCO резонаторы на частоту 2 ГГц (мода TM_{010}) на подложках (как и в нашем случае) алюмината лантана толщиной 0.5 мм. Максимальное значение Q_0 при температуре 77 К составило 7×10^4 . Для получения сравнительных оценок экстраполируем наши результаты на частоту 2 ГГц, воспользовавшись квадратичной зависимостью поверхностного сопротивления ВТСП пленки от частоты $R_{eff} \sim \omega^2$ [148]. Собственную добротность Q_0 дискового резонатора в пренебрежении радиационными потерями можно оценить по формуле [142]:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda_0}{Z_0} \frac{R_{eff}}{h} + \tan \delta \quad (5.3)$$

где λ_0 – длина волны в вакууме, $Z_0 = 120\pi$ Ом – импеданс свободного пространства, $\tan \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, h – толщина подложки (в нашем случае – 0.5 мм). Первое слагаемое в правой части определяет резистивные потери в сверхпроводнике, второе – диэлектрические потери в подложке. Исходя из экспериментального значения $Q_0 = 2 \times 10^4$, получим верхнюю оценку R_{eff} пленки, на основе которой был изготовлен дисковый резонатор. При этом положим $\tan \delta \approx 10^{-5}$ (согласно данным производителя подложек – “CrysTec GmbH”). Тогда из (5.3) будем иметь $R_{eff} \approx 0.8$ мОм (10 ГГц, 77 К). Согласно квадратичному закону величина R_{eff} данной пленки на частоте $f_0 = 2$ ГГц должна составить ≈ 0.03 мОм и по формуле (5.3) для этой частоты получим $Q_0 = 5.5 \times 10^4$, что сопоставимо с результатами работы [142].

Поскольку речь идет о добротностях в десятки тысяч, при сравнительном анализе результатов различных групп нужно обращать внимание на влияние на характеристики ВТСП резонаторов диэлектрических потерь в подложке. В работе [149] исследовались ха-

рактеристики дисковых резонаторов (мода TM_{010}) на частоты 3.4-4.2 ГГц, изготовленных на подложках из сапфира и алюмината лантана. Подложки были выращены разными производителями различными методами роста. Наибольшие различия собственных добротностей резонаторов, изготовленных на подложках из алюмината лантана разных производителей, были зафиксированы при температурах, близких к температуре жидкого азота. Согласно работе [142], расчетная величина собственной добротности резонатора при условии $\tan \delta = 0$, составляет $Q_0 = 1.1 \times 10^5$ ($f_0 = 2$ ГГц, $T = 77$ К), что примерно в 1.6 раза выше экспериментального значения. На частоте 3 ГГц в работе [142] получена величина $Q_0 = 4.5 \times 10^4$ на подложке толщиной 0.5 мм из сапфира ($\tan \delta \approx 10^{-7}$ при 77 К [4]), в нашем случае на алюминате лантана - $Q_0 = 3 \times 10^4$ на частоте 3.5 ГГц.

Таким образом, на основе разработанной технологии магнетронного напыления YBCO пленок в системе *on-axis*, изготовлены дисковые резонаторы на частоты 3.5 Гц и 10 ГГц с добротностью более 2×10^4 при температуре 77 К. Характеристики этих высокочастотных элементов соответствуют мировому уровню.

5.2.2. Фильтры мегагерцового диапазона

На основе YBCO пленок, полученных методом магнетронного напыления, были изготовлены неперестраиваемые и перестраиваемые ВЧ и ОВЧ фильтры, которые представляют собой планарные ВТСП контуры (планарные индуктивности с емкостными площадками) с индуктивными элементами связи. Топология таких фильтров показана на Рис.5.5. Исследуемые структуры были изготовлены на подложках галата неодима или алюмината лантана. Для неперестраиваемого фильтра использовался один контур. Перестраиваемый контур состоит из двух катушек индуктивности, обращенных одна к другой емкостными площадками. Перестройка частоты фильтра осуществлялась при помощи пьезодвигателя путем изменения расстояния x между одиночными контурами. Связь с контуром, осуществлялась по магнитному полю петлями связи. Фотошаблоны одиночных контуров показаны на Рис.5.6 и 5.7. Резонансные частоты одиночных контуров составили 64-67 и 34-38 МГц. Для исключения нелинейных эффектов измерения проводились при уровне входного сигнала -40 дБм при температуре жидкого азота. На Рис.5.8 приведена АЧХ фильтра на алюминате лантана на частоту 64 МГц. Коэффициент передачи фильтра на резонансной

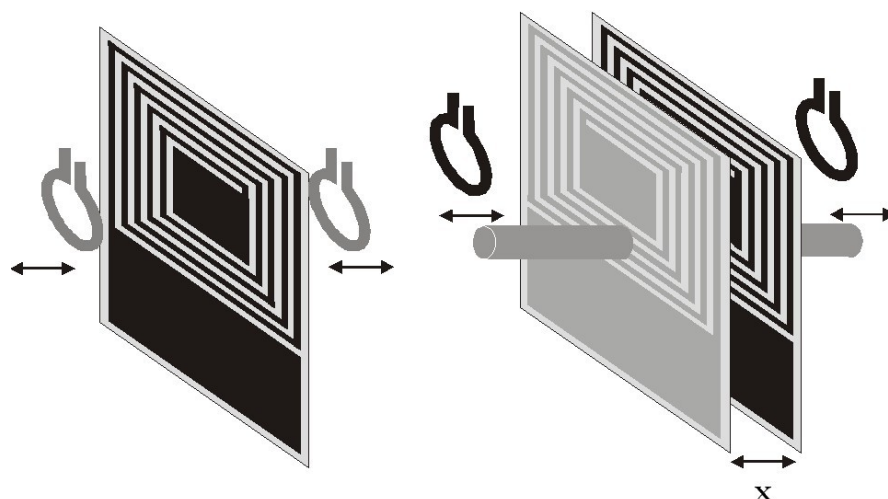


Рис.5.5. Неперестраиваемый и перестраиваемый фильтры на основе планарных ВТСП контуров.

частоте -5 дБ, ширина полосы менее 1 кГц, нагруженная добротность 7.5×10^4 . Собственная добротность контура, вычисленная по формуле (5.2) в предположении симметричной связи – 1.7×10^5 . Для установления симметричной связи контур сильным входным сигналом вводился в нелинейный режим, и петли связи устанавливались так, чтобы АЧХ контура не менялась при смене приемной и передающей петель.

Максимальные значения собственной добротности одиночных контуров, которые были получены, представлены в Табл.5.1. Здесь нужно отметить, что первоначально описанные контуры мегагерцового диапазона изготавливались в ИФМ РАН на основе YBCO пленок, полученных методом лазерного напыления. Для контуров с частотой ≈ 38 МГц оба эти метода (лазерный и магнетронный) показали близкие результаты, в том числе и по структуре и свойствам пленок [A13]. В случае контуров с частотой ≈ 66 МГц значения Q_0 для магнетронных пленок были стабильно выше величины 2×10^5 . На магнетронных YBCO пленках были реализованы и перестраиваемые фильтры на диапазон 8-30 МГц (см. Рис.5.5). Собственная добротность таких фильтров составила более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки. Полученные значения добротности изготовленных контуров в несколько раз превосходят величины, приводимые ведущими зарубежными группами для данного частотного диапазона, где максимальная добротность $Q_0 = 4 \times 10^4$ представлена в работе [135].

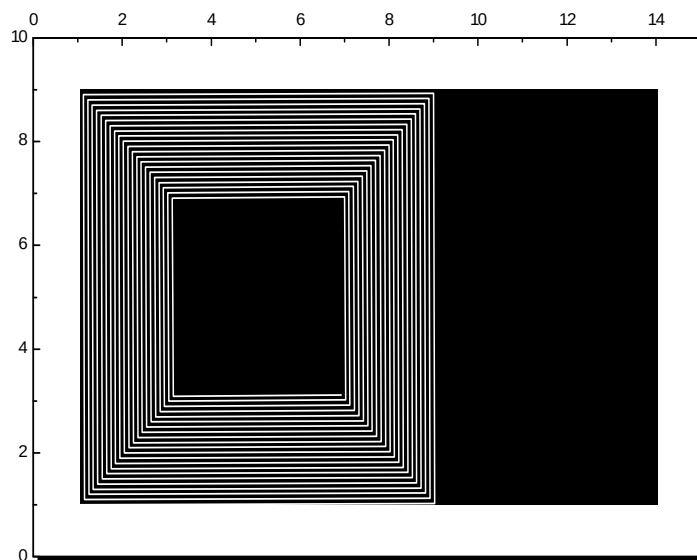


Рис.5.6. Рисунок фотошаблона катушки №1: число витков катушки 20, длина полоска - 0.5м, ширина полоска 60мкм, размеры в миллиметрах. Индуктивность катушки 3.6 мкГн, резонансная частота 64-67 МГц.

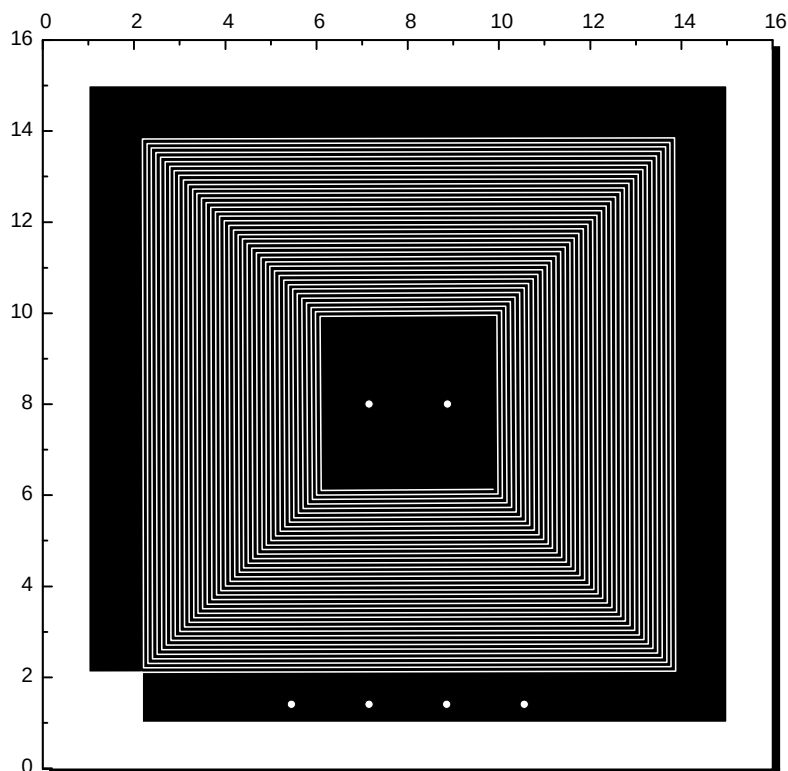


Рис.5.7. Рисунок фотошаблона катушки №2: число витков катушки 40, длина полоска - 1.3м, ширина полоска 60мкм, размеры в миллиметрах. Индуктивность катушки 14 мкГн, резонансная частота 34-38 МГц.

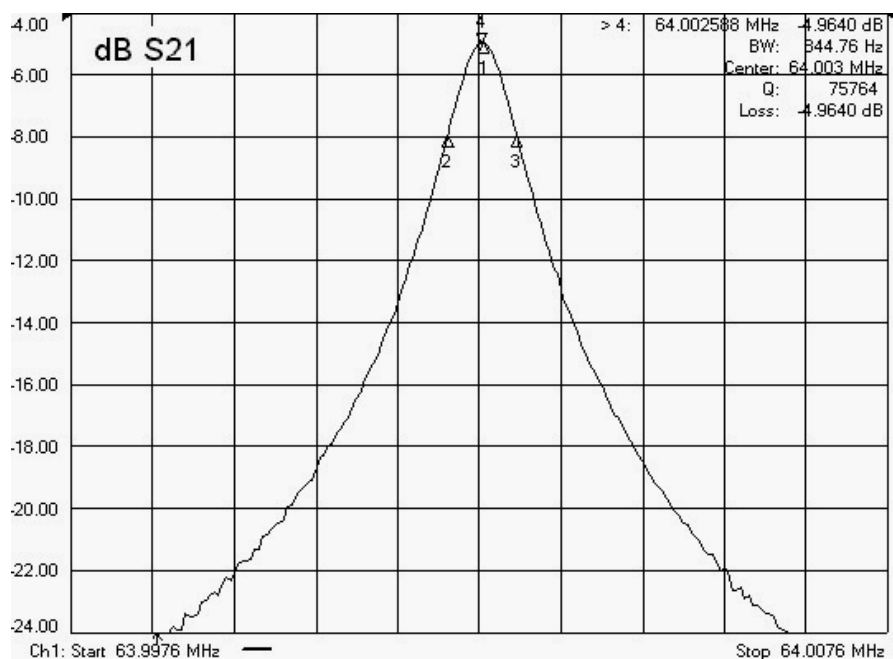


Рис.5.8. Амплитудно-частотная характеристика ВТСП фильтра на частоту 64 МГц. Коэффициент передачи на резонансной частоте -5 дБ, добротность 7.5×10^4 . Температура 77 К.

Таблица 5.1. Значения добротностей лучших одиночных контуров мегагерцового диапазона, изготовленных на YBCO пленках, полученных методом магнетронного напыления.

Номер образца	Тип подложки	Толщина пленки, нм	$f_{рез}$, МГц	Q_0 , тыс.
MP 2.24	LaAlO ₃	170	64,5	270
MP 2.25	LaAlO ₃	280	66,85	260
MP 2.27	LaAlO ₃	50	66,15	150
MP 2.29	LaAlO ₃	140	66,76	240
MP 2.34	NdGaO ₃	140	38,44	230
MP 2.37	NdGaO ₃	170	38,44	220
MP 2.38	NdGaO ₃	130	37,74	290
MP 2.43	NdGaO ₃	170	37,188	220

Таким образом, YBCO пленки, получаемые методом магнетронного напыления по технологии, описанной в Гл.4, пригодны для применения в пассивных приборах ВЧ диапазона. Изготовленные на основе данных пленок высокочастотные резонансные контуры мегагерцового диапазона обладают характеристиками, значительно превосходящими аналогичные характеристики контуров, приводимые в литературе.

5.3. Анализ механизмов потерь в структурах на основе пленок YBCO в мегагерцовом диапазоне

При анализе работ, посвященных применению резонансных YBCO контуров в мегагерцовом диапазоне (подобных описанным в п.5.2.2.) [135-137, 139, 150], обращает на себя внимание факт, что используемая квадратичная зависимость поверхностного сопротивления ВТСП пленки от частоты $R_{eff} \sim \omega^2$, возможно, не является верной на столь низких частотах. Дело в том, что экспериментальные значения собственной добротности контуров значительно ниже ожидаемых, согласно оценке по этой зависимости.

Оценку собственной добротности резонансного ВТСП контура можно провести по формуле

$$Q_0 = \omega L / R \quad (5.4)$$

где $\omega = 2\pi f$, f - резонансная частота, L - индуктивность структуры, R - сопротивление ВТСП полоска, которое определим по формуле

$$R = (l/w)R_{eff}. \quad (5.5)$$

Здесь l —длина полоска; w —ширина полоска; R_{eff} — эффективное поверхностное сопротивление (на квадрат) на резонансной частоте контура. Индуктивность контуров, указанная на Рис.5.6. и 5.7., измерялась LCR- метром. Полученные значения совпадали с расчетными. Если исходить из значения поверхностного сопротивления $R_{eff} = 1$ мОм на частоте $f = 10$ ГГц и воспользоваться зависимостью $R_{eff} \sim \omega^2$, то добротность контуров мегагерцового диапазона (см. Рис. 5.6 и 5.7) должна иметь величину $Q_0 > 10^6$. В тоже время, как уже отмечалось, в известных нам работах ведущих зарубежных групп для ВЧ диапазона приводятся максимальные значения $Q_0 \sim 40\,000$.

В литературе не приводится убедительных непротиворечивых объяснений низких экспериментальных значений добротностей ВТСП контуров мегагерцового диапазона. Например, в работе [137] представлены контуры двух типов: двойная (на обеих сторонах подложки) катушка на подложке LaAlO_3 , и составной контур из двух односторонних катушек с диэлектриком из сапфира между ними. Добротность контуров менее 14 000 на частоте около 6 МГц. Величину добротности двойной катушки авторы связывают с потерями в алюминате лантана, величина тангенса диэлектрических потерь которого, по их данным, около 3×10^{-5} , а энергия электрического поля в этом типе катушек сосредоточена в подложке. В случае составного контура электрическое поле сосредоточено, в основном, в сапфире, его $\tan \delta = 3 \times 10^{-8}$ при 77 К. Причина ограничения добротности контура в этом случае не ясна. В работе [139] на одной подложке, в едином технологическом цикле, использующем магнетронное напыление пленки и затем формирование рисунка в жидком травителе, были изготовлены отрезок щелевой линии для СВЧ измерений и ВЧ катушка. В качестве подложки использовался алюминат лантана. ВЧ измерения проводились так же как в работе [137]: на составном контуре, состоящем из двух односторонних катушек с диэлектриком из сапфира, помещенным между ними. По данным авторов тангенс диэлектрических потерь у сапфира $\tan \delta < 3 \times 10^{-8}$, а у алюмината лантана $\tan \delta < 6 \times 10^{-6}$. Резонансная частота составной катушки была равна 52 МГц. Авторы провели измерения зависимости добротности от температуры. Выяснилось, что добротность растет до величины 33 180 с уменьшением температуры до 75 К, при дальнейшем понижении температуры вплоть до 63 К добротность не возрастает. На основании такой температурной зависимости авторы сделали вывод, что величина добротности 33 180 определяется какими-то внешними потерями, причем ими не могут являться потери в подложке и радиационные потери. Следует отметить, что в данной работе, и в других, не указываются причины, ограничивающие добротность в ВЧ диапазоне, и из полученных результатов нельзя однозначно ответить на вопрос что является источником избыточных потерь – ВТСП пленка или другие элементы конструкции контура.

Нами была исследована большая серия LC- контуров на основе YBCO пленок в диапазоне частот 30-100 МГц [A13]. Экспериментально показано, в частности (см. п.5.2.2.), что в мегагерцовом диапазоне могут быть достигнуты величины собственной добротности резонансного контура как минимум 2×10^5 (на частотах $f = 40 - 60$ МГц при температуре $T = 77$ К). Вместе с тем, было замечено, что при практически идентичных статических электрических характеристиках ВЧ контуров, изготовленных в одинаковых технических условиях, величины их измеряемых добротностей могут различаться на порядки. Лучшие из изготовленных нами контуров имели собственную добротность более 2×10^5 , что сущест-

венно ниже оценки, полученной по формуле (5.4), худшие – порядка 10^3 . С другой стороны, хорошо известно, что в СВЧ диапазоне эффективное поверхностное сопротивление YBCO пленок коррелирует с основными статическими характеристиками ВТСП – критическими температурой и током. Поэтому из всего сказанного можно сделать вывод, что добротность резонансных ВТСП контуров в ВЧ диапазоне определяется не стандартным набором характеристик пленки - T_c , J_c , $R_{eff}(10 \text{ ГГц})$, а какими-то другими факторами.

Этот вопрос более подробно рассмотрен на примере структуры № 6-04. Для этого была исследована корреляция между статическими характеристиками ВЧ контура и его добротностью при различных режимах отжига. Известно, что основные электрические характеристики YBCO пленок могут существенно меняться в результате отжигов, в том числе низкотемпературных, то есть проводимых при температурах существенно ниже ростовых (см., например, работу [111]). Подобные воздействия изменяют концентрацию кислорода в пленках в широких пределах и, как правило, являются обратимыми. YBCO пленка для изготовления ВЧ контура (структура № 6-04) была получена на подложке NdGaO_3 в магнетронной системе напыления *on-axis*. Детали процесса напыления изложены в Гл.4.

На Рис.5.9 показана топология исследуемого контура. Контур имеет следующие параметры: длина полоска ВТСП - 64 см, ширина полоска - 145 мкм, межвитковое расстояние - 40 мкм, число витков - 20, индуктивность - 3,5 мкГн, резонансная частота - вблизи 70 МГц. По периметру катушки расположены четыре тестовых мостика для контроля однородности качества пленки, ширина мостиков - 60 мкм, длина - 400 мкм. Индуктивность катушек измерялась на LCR-метре E7-12 на частоте 1 МГц. Для этого на емкостные площадки термическим испарением наносились серебряные контакты.

Собственная добротность структуры № 6-04 в исходном состоянии составляла $Q_0 = 55\,000$. На пленках-свидетелях, выращенных на подложках LaAlO_3 в тех же условиях, что и структура № 6-04, было измерено эффективное поверхностное сопротивление, его величина составила $R_{eff}(10 \text{ ГГц}, 77 \text{ К}) \leq 2,7 \text{ мОм}$ (толщина пленок 0,1 мкм). Если бы выполнялась зависимость $R_{eff} \sim \omega^2$, то в предположении, что в мегагерцовом диапазоне доминируют омические потери, на частоте 70 МГц собственная добротность контура согласно формулам (5.3) и (5.4) должна была иметь величину $Q_0 \approx 2,6 \times 10^6$. Если учесть поправочный коэффициент, связанный с неоднородным распределением тока по ширине полоска [143], то получим величину $Q_0 \approx 9 \times 10^5$.

После измерения исходной добротности контура была проведена серия технологических операций в следующей последовательности: термическое напыление контактов из серебра и отжиг в атмосфере кислорода при температуре $T_a = 700 \text{ }^\circ\text{C}$; низкотемпературный

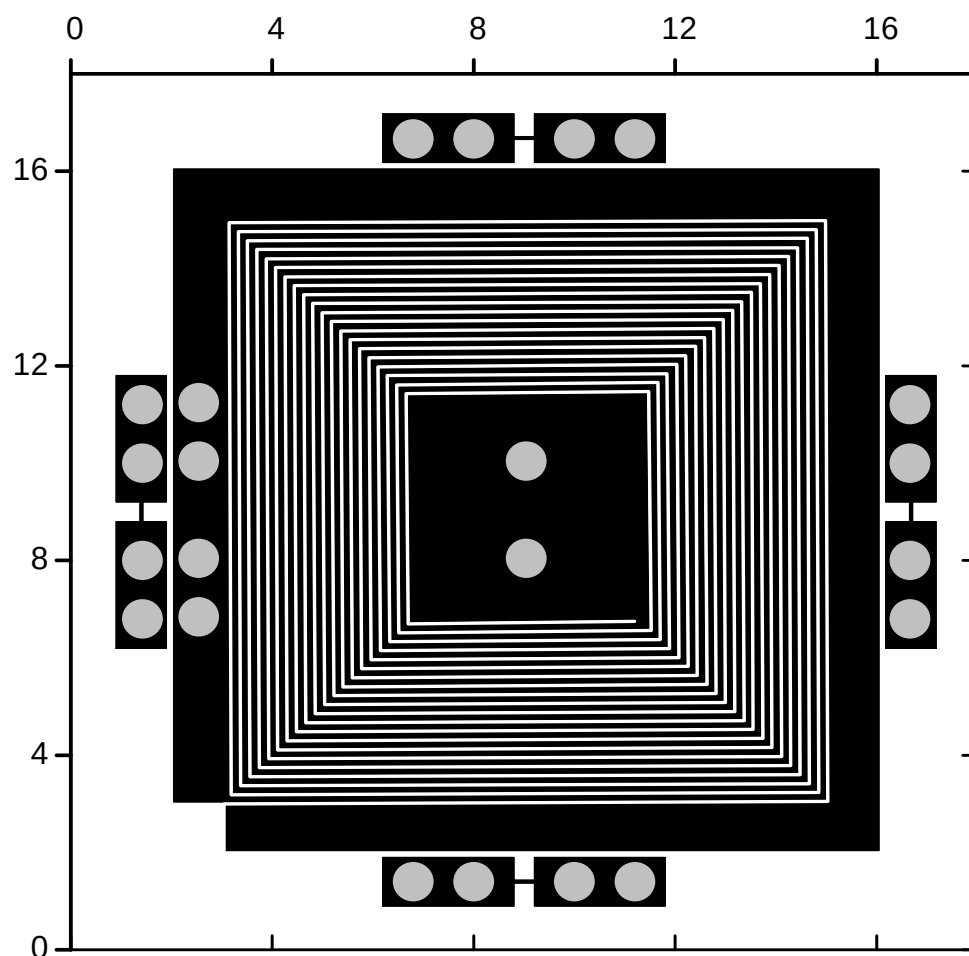


Рис.5.9. Топология планарной ВТСИ индуктивности (структура № 6-04) с собственной емкостью. Размеры указаны в миллиметрах.

(обескислороживающий) отжиг в вакууме $T_a = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$; восстанавливающий отжиг в атмосфере кислорода при температуре $T_a = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. После каждого отжига проводились измерения статических и ВЧ характеристик контура. Результаты измерений представлены в Табл.5.2. Статические характеристики полоска катушки были близки к характеристикам контрольных мостов во всех измерениях, что свидетельствует об однородности свойств полоска.

Как видно из Табл.5.2, проведенные отжики позволяют в широких пределах менять: критический ток I_c полоска; удельное сопротивление ρ и отношение сопротивления пленки при температуре 300 К к сопротивлению при 100 К $\gamma = R(300K) / R(100K)$; собственную добротность контура. В отличие от статических характеристик, обратимо меняю-

Таблица 5.2. Изменение характеристик структуры № 6-04 в результате отжигов.

технологическая операция	$f_{рез}$, МГц	Q_0	T_c , К	γ	ρ_{100K} , мкОм×см	I_c , мА	J_c , МА/см ²
получение рисунка	70,4	55 000	-	-	-	-	-
отжиг в кислороде $T_a = 700$ °С	70,4	6 100	88,8	3	110	177	1,5
отжиг в вакууме $T_a = 180$ °С	70,4	2 300	88,0	2,8	150	17	0,15
отжиг в кислороде $T_a = 700$ °С	70,4	4 200	87,2	3,1	93	195	1,65
сужение полоска	67,5 *	2 000	88,8	-	-	40	-

*) Изменение частоты контура связано с увеличением индуктивности структуры, так как при уменьшении области подложки, занимаемой сверхпроводником, возрастает область, занимаемая магнитным полем.

щихся при циклических отжигах, добротность в данном образце уже после первого отжига стала очень низкой и далее не восстановилась. Следует отметить, что статические характеристики образца весьма высокие. Можно утверждать, что собственная добротность контура № 6-04 на всех этапах исследования определялась потерями в полоске планарной катушки индуктивности, поскольку материал подложки, рисунок контура, а также конструкция измерительной установки были такими же, как в случае контуров с добротностью $Q_0 > 2 \times 10^5$. Чувствительность по напряжению при измерении критического тока составляла 2.5 мкВ, поэтому сопротивление полоска на постоянном токе не более 10^{-4} - 10^{-5} Ом. Следовательно, если в полоске и присутствуют последовательно включенные участки нормальной фазы, их сопротивление дает очень малый вклад в потери. В соответствии с формулой (5.3) добротность, определяемая сопротивлением такой величины, должна быть $\sim 10^7$.

Как отмечено в п.5.2.1., источником дополнительных потерь в полосковом резонаторе может являться край ВТСП, поврежденный в результате взаимодействия с «травителем» (кислотой) при изготовлении контура. Наличие такой измененной области шириной порядка 1 мкм на краю полосковой структуры, подобной структуре № 6-04, подтверждено данными зондовой микроскопии [151]. Можно провести расчет потерь в поврежденной области и оценить соответствующую поправку к сопротивлению сверхпроводящего полоска. Данную оценку выполним с учетом неоднородного поперечного распределения тока в полоске [143]. Будем также учитывать граничные условия на поверхности раздела двух сред - сверхпроводящей и поврежденной - $E_{\tau}^1 = E_{\tau}^2$ и предположим, что электрическое поле (и ток) в поврежденной (тонкой) области полоска однородно.

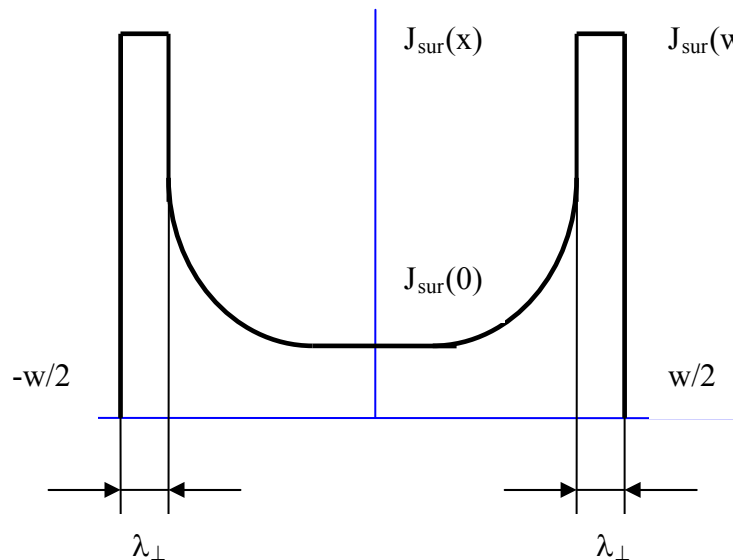


Рис.5.10. Модельное представление распределения тока на поперечном сечении ВТСП полоска [14]. w – ширина полоска, J_{sur} = поверхностная плотность тока.

Будем считать, что распределение поверхностной плотности тока по ширине сверхпроводящей (неповрежденной) части полоска имеет вид, представленный на Рис.5.10. На краях полоска в области шириной $\lambda_{\perp} = 2 \lambda_L / d$ распределение тока однородно. Здесь d - толщина ВТСП пленки, λ_L - лондоновская глубина проникновения магнитного поля. В работе [143] получено следующее выражение для поверхностной плотности тока на краях полоска:

$$J_{\text{sur}}(w/2) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{I}{\lambda_L} \left(\frac{d}{w} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.6)$$

где I - полный ток, текущий по полоску.

Воспользовавшись определением импеданса, найдем напряженность электрического поля $\mathbf{E}$ на краю полоска

$$U_{\text{пог}} = |\mathbf{E}| = |Z_S| \times |\mathbf{H}| \cong |Z_S| \times |J_{\text{sur}}(w/2)|/2. \quad (5.7)$$

Здесь $U_{\text{пог}}$ – погонное напряжение по длине нормальной (поврежденной) части полоска, $|Z_S| \cong \omega \mu_0 \lambda_L \coth(d/\lambda_L)$ – импеданс сверхпроводящей пленки толщиной менее или порядка лондоновской глубины проникновения [37], $\omega = 2\pi f_0$ - круговая частота, $\mu_0 = 1,256 \times 10^{-6}$ Гн/м. При получении выражения (5.7) мы воспользовались теоремой о циркуляции вектора $\mathbf{H}$ и положили $\mathbf{H} = 0$ внутри пленки. С учетом выражений (5.6) и (5.7) получим

$$U_{\text{нн}} = \frac{\mu_0}{\sqrt{2}\pi} \omega \left(\frac{d}{w} \right)^{\frac{1}{2}} \coth \left(\frac{d}{\lambda_L} \right) I \quad (5.8)$$

Если теперь предположить, что на краях структуры имеется поврежденная область размером Δw и удельным сопротивлением ρ , то ее погонное сопротивление будет $R_{\text{пог}} = \rho / (d \Delta w)$. Мощность потерь в поврежденной (нормальной) области на единицу длины определится выражением:

$$P_{\text{нн}}^N = \frac{U_{\text{нн}}^2}{R_{\text{нн}}} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\mu_0^2 \omega^2 d^2 \Delta w}{\rho w} \coth^2 \left(\frac{d}{\lambda_L} \right) I^2 \quad (5.9)$$

Мощность потерь на единицу длины в сверхпроводящей области полоска будет:

$$P_{\text{нн}}^S = R_{\text{нн}} I^2 = \frac{2.65 R_{\text{eff}}}{w} I^2, \quad (5.10)$$

где $R_{\text{ног}}$ – погонное сопротивление сверхпроводящей микрополосковой линии, R_{eff} – поверхностное сопротивление ВТСП пленки на резонансной частоте f_0 . Коэффициент 2.65 возникает из-за неоднородного распределения тока по ширине полоска (Рис.5.10). Здесь мы пренебрегли уменьшением ширины сверхпроводника из-за появления на краях нор-

мальных областей. Для получения соотношения потерь в поврежденной (краевой) и неповрежденной областями полоска найдем отношение выражений (5.9) и (5.10).

$$\frac{P_{\text{нн}}^N}{P_{\text{нн}}^S} = \frac{(\mu_0 \omega d)^2 \Delta w \coth^2(d/\lambda_L)}{5.3\pi^2 \rho R_{\text{eff}}} \quad (5.11)$$

Для расчетов по формуле (5.11) положим, что поврежденная область имеет размер $\Delta w \sim 1$ мкм (характерный размер домена пленки YBCO) и удельное сопротивление равное удельному сопротивлению YBCO пленки при 100 К $\rho_{100\text{K}} \approx 100$ мкОм×см. Толщина пленки $d = 0,08$ мкм, $R_{\text{eff}}(10 \text{ ГГц}, 77 \text{ К}) = 2,7$ мОм, $\lambda_L = 0.25$ мкм для YBCO при 77 К [37].

Отношение мощностей потерь в нормальной области и в сверхпроводящем полоске, рассчитанное по формуле (5.11), для структуры № 6-04 на резонансной частоте (полагая $R_{\text{eff}} \sim \omega^2$) дает величину $\sim 10^{-4}$. Этот результат нужно удвоить, чтобы учесть оба края полоска. Как видим, поправка к омическому сопротивлению полоска в рассмотренном случае составляет сотые доли процента. Для более толстых пленок ($d \sim \lambda_L$) искомая поправка составляет величину ~ 1 %. Следовательно, резкое уменьшение добротности контура не может быть объяснено таким способом.

Поскольку влияние отжига на свойства края (поврежденной области) полоска является, вообще говоря, неопределенным, на структуре № 6-04 было проведено «обновление» края, то есть вновь получен край структуры, не подвергавшийся отжигам. Для этого были последовательно сделаны две литографии со сдвигом фотошаблона по диагонали рисунка. В Табл.5.2. не приведены удельные характеристики полоска после операции «обновления» края, так как ширина полоска получилась неравномерной. Видно, однако, что величина критического тока осталась высокой и, следовательно, разрывов полоска и/или нормальных включений, перекрывающих его по всей ширине, нет. Добротность после «обновления» края не возросла, более того - стала ниже. Таким образом, можно утверждать, что наличие измененной в результате циклических отжигов области на краю сверхпроводящего полоска не объясняет экспериментальных значений добротности. Ширина полоска после последней операции уменьшилась более чем в два раза. С этим может быть связано дальнейшее снижение добротности.

Таким образом, результаты, приведенные в данном разделе, указывают на то, что добротность ВТСП контуров мегагерцового диапазона определяется не потерями в подложке или конструкцией измерительной установки, а специфическими свойствами пленки YBCO на низких частотах, которые в настоящее время не определены. Статические харак-

теристики полоска из пленки YBCO обратимо меняются при циклических отжигах, в отличие от них добротность у рассмотренной структуры таким свойством не обладает.

5.4. Выводы

В разработанной установке магнетронного напыления могут быть получены YBCO пленки с характеристиками, позволяющими изготавливать на их основе элементы ВЧ и СВЧ приборов. Возможности данной технологии в СВЧ диапазоне продемонстрированы на примере дисковых резонаторов, характеристики которых соответствуют мировому уровню. Характеристики резонансных контуров мегагерцового диапазона, изготовленных по данной технологии, существенно превосходят известные по литературе аналоги и соответствуют наиболее высоким характеристикам данных контуров, изготовленных ранее в ИФМ РАН на основе лазерных пленок. Лучшие одиночные контуры имеют собственную добротность более 2×10^5 на частотах 38 МГц и 66 МГц при температуре 77 К. Перестраиваемые контуры имеют добротность более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки частоты (10-30 МГц). Топология мегагерцового контура, представляющего собой длинный и узкий полосок, является хорошим тестом на однородность свойств и воспроизводимость качества пленок. Реализованная система напыления показала высокую степень воспроизводимости качества пленок, которая оказалась выше, чем в лазерном методе.

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

Заключение

В настоящей диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Выполнен анализ специфических особенностей метода магнетронного напыления слоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

- С помощью усовершенствованного послойного оже-анализа (разрешение по глубине порядка ед. нм) выявлены изменения элементного состава в зоне эрозии YBCO мишени. Показана существенная деградация данной мишени за счет радиационно-стимулированной диффузии атомов меди из объема к поверхности. Определены изменения в составе YBCO пленок, вызванные селективной десорбцией компонентов с поверхности роста под воздействием ионов плазмы, ускоренных в поле плавающего потенциала;
- Используя 90° *off-axis* конфигурацию системы напыления, в которой обеспечивается соответствие состава конденсата составу мишени, установлено, что для получения YBCO пленок с высокими сверхпроводящими транспортными характеристиками необходимо стехиометрическое (3:2) либо повышенное отношение концентраций Cu/Ba в YBCO мишени. Экспериментально определены режимы роста, при которых образование в YBCO пленках крупных Cu-обогащенных преципитатов подавлено, что важно для технологии многослойных структур, а высокие значения критического тока коррелируют с наличием в данных пленках мелких преципитатов Y_2O_3 , являющихся вероятными центрами пиннинга вихрей;
- Обнаружено сильное влияние окисления распыляемой поверхности мишени на скорость роста YBCO пленок в системе со стабилизированным током источника питания магнетрона. Окисление мишени приводит к увеличению коэффициента эмиссии вторичных электронов и снижению напряжения разряда при заданном токе источника;
- Показано, что магнетронное напыление YBCO пленок при повышенных (40-100 Па) давлениях приводит к возникновению газовых потоков, влияющих на скорость осаждения пленок;
- Обнаружено, что величина разориентации блоков мозаики в направлении оси "с" в YBCO пленках, получаемых в системе напыления конфигурации *on-axis*, линейно коррелирует с напряжением магнетронного разряда при рабочем давлении до 100 Па.

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

- повышено рабочее давление в системе до уровня 50-100 Па, что изменило характер переноса вещества от мишени к подложке и ослабило воздействие ионов и электронов плазмы на растущую пленку;
- изменено положение мишени в катодном узле, при котором уменьшается индукция магнитного поля у ее поверхности и, соответственно, возрастает (на 20-25%) напряжение разряда. При этом скорость осаждения пленок увеличена более чем в два раза за счет потокового механизма переноса материала от мишени к подложке. В условиях высокого рабочего давления это не привело к ухудшению свойств получаемых YBCO пленок;
- в конструкции системы отсутствуют экранирующие электроды и высоковакуумная откачка, применена простейшая магнитная система катодного узла, использованы простые в изготовлении мишени. Упрощение конструкции повысило надежность работы системы;
- за счет изменения положения мишени в катодном узле и соответствующего увеличения зоны эрозии увеличена площадь однородной пленки, получаемой при данных размерах мишени без вращения подложки, и повышена степень утилизации используемых мишеней.

3. Реализация разработанной магнетронной системы напыления позволила воспроизводимо получать двухсторонние пленки YBCO с высокими структурными и электрофизическими характеристиками: температура "нуля сопротивления" 90 К, плотность критического тока до 4 МА/см² при температуре 77 К, $\gamma = \rho_{300\text{K}}/\rho_{100\text{K}} \geq 3$ и поверхностное СВЧ сопротивление R_{eff} менее 1 мОм на частоте 10 ГГц при температуре 77 К. Дисковые резонаторы СВЧ диапазона на основе YBCO пленок по характеристикам соответствуют мировому уровню. В мегагерцовом диапазоне лучшие одиночные контуры имеют собственную добротность более 2×10^5 при температуре 77 К. Перестраиваемые контуры имеют добротность более 1×10^5 во всем диапазоне перестройки частоты (10-30 МГц). Это существенно (в несколько раз) лучше результатов других групп.

Список цитированной литературы

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

14. Kanda N. Diagnosis of precipitate formation in pulsed-laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by means of *in-situ* laser-light scattering and *ex-situ* atomic force microscopy /N. Kanda, M. Kawasaki, T. Kitajima, H. Koinuma //Physical Review B. – 1997. - Vol.56. - No.13. - P. 8419-8425.
15. Alarco J.A. Early stages of growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high T_c superconducting films on (001) Y-ZrO₂ substrates /J.A. Alarco, G. Brorsson, H. Olin, E. Olsson //Journal of Applied Physics. – 1994. - Vol.75. - No.6. - P. 3202-3204.
16. Знаменский А.Г. Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой среде /А.Г. Знаменский, В.А. Марченко //Журнал технической физики. – 1998. - Т.68. - вып.7. - С.24-32.
17. Westerheim A.C. Relation between electrical properties and microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films deposited by single-target off-axis sputtering /A.C. Westerheim, A.C. Anderson, D.E. Oats, S.N. Basu, D. Bhatt, M.J. Cima //Journal of Applied Physics. – 1994. - Vol.75. - No.1. - P.393-403.
18. Jacobs T. Temperature dependence of surface resistance $R(T, \omega)$ and mean free path $l(T)$ of YBCO-superconductors /T. Jacobs, K. Numssen, R. Schwab, R. Heidinger, J. Halbritter //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1997. - Vol.7. - No.2. - P1917-1920.
19. Pennycook S.L Growth and relaxation mechanisms of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films /S.L. Pennycook, M.F. Chisholm, D.E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X.Y. Zheng, D.J. Lowndes //Physica C. – 1992. - Vol.202. - P.1–11.
20. Братухин П.В. Влияние дефицита кислорода на критические и структурные параметры пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ /П.В. Братухин, В.Ф. Елесин, К.Е. Коньков, А.С. Молчалов, С.М. Шавкин //Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1992. - Т.5. - №10. - С.1855-1860.
21. Matijasevic V. Reactive coevaporation of YBaCuO superconducting films /V. Matijasevic, P. Rosental, K. Shinohara, A.F. Marshall, R.H. Hammond, M.R. Beasley //Journal of Materials Research. – 1991. – Vol.6. - No.4. - P.682-698.
22. Waffenshmidt E. Local stoichiometry measurement of Y-Ba-Cu-O thin layers grown by metal organic chemical vapor deposition /E. Waffenshmidt, K.H. Waffenshmidt, F. Arndt, E. Boeke, J. Musolf, X. He, M. Heuken, K. Heime //Journal of Applied Physics. – 1994. - V.75. - No.8. – P.4092-4096.
23. Newman N. Review. High-temperature Superconducting microwave devices: fundamental issues in materials, physics, and engineering /N. Newman, W.G. Lyons //Journal of Super-

24. Suzuki H. In-plane orientations and grain boundaries of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films on $\text{MgO}(100)$ substrates grown by metalorganic chemical vapour deposition /H Suzuki, Y. Fujiwara, Y Hirotsu, T. Yamashita, T. Oikawa //Japanese Journal of Applied Physics. – 1993. - Vol.32. - No.4. - P.1601-1611.
25. Дроздов Ю.Н. Рентгенография высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /Ю.Н Дроздов, Ю.Н. Сафьянов //Физика твердого тела. Лабораторный практикум. т. 1. - М.: Высшая школа, 2001. – 364с.
26. Осипьян Ю.А. Полидоменная структура монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /Ю.А. Осипьян, Н.С. Афоникова, Г.А. Емельченко, Т.К. Парсемян, И.М. Шмытько, В.Ш. Шехтман //Письма в ЖЭТФ. – 1987. - Т.46. - № 5. - С.189-192.
27. Gao Y. Structure and composition of grain boundary dislocation cores and stacking faults in MOCVD-grown $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films /Y. Gao, K.L. Merkle, G. Bai, H.L.M. Chang, D.J. Lam //Physica C. – 1991. - Vol.174. - P.1-10.
28. Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials /ed. J. Evetts. - N.Y.: Pergamon Press, 1992. – 726p.
29. Симонов В.И. Структурные исследования высокотемпературных сверхпроводников /В.И. Симонов, В.Н. Молчанов, Р.А. Тамазян //Кристаллы. Рост, структура, свойства: Сб. науч. тр.- М.: Наука, 1993. - С.56-77.
30. Yoshitake T. Effects of copper deficiency on the structure and microwave properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films deposited by laser ablation /T. Yoshitake, W. Hattori, S. Tahara //Journal of Applied Physics. – 1998. - Vol.84. - No.4. - P.2176-2180.
31. Schulte B. Compositional effects in $\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-\delta}$ thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition /B. Schulte, M. Maul, P. Häussler, H. Adrian //Applied Physics Letters. – 1993. - Vol.62. - No.6. - P.633-635.
32. Chew N.G. Effect of Composition and Oxygen content on the Microwave Properties of Evaporated Y-Ba-Cu-O Thin Films/ N.G. Chew, J.A. Edwards, R.G. Humphreys, J.S. Satchel, S.W. Goodyear, B. Dew, N.J. Exon, S. Hensen, M. Lenkens, G. Müller, S. Orbach-Werbig //IEEE Transactions on Applied Superconductivity.- 1995. - Vol.5. - No2. P.1167-1172.
33. Han Z. Formation of Cu-rich particles on the surface of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film grown by *in situ* off-axis sputtering /Z. Han, T.I. Selinder, U. Helmersson //Journal of Applied Physics. – 1994. - Vol.75. - No.4. - P.2020-2025.
34. Verbist K. Y_2O_3 inclusions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films /K. Verbist, A.L. Vasiliev, G. Van Tendeloo //Applied Physics Letters. – 1995. - Vol.66. - No.11. - P.1424-1426.

35. Luo L. Spiral growth in epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films produced by high deposition rate chemical vapor deposition /L. Luo, M.E. Hawley, C.J. Maggiore, R.C. Dye, R.E. Muenchausen //Applied Physics Letters. – 1993. - Vol.62. - No.5. - P.485-486.
36. Varshney D. Cogherence Lengths and Magnetic Penetration Depths in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Superconductors /D. Varshney, R.K. Singh, S. Shan //Journal of Superconductivity. - 1996. - Vol.9. - No.6. - P.629-635.
37. Klein N. The effective microwave surface impedance of high- T_c thin films /N. Klein, Chaloupka, G. Muller, S. Orbach, H. Piel, B. Roas, L. Schultz, U. Klein, M. Peiniger //Journal of Applied Physics. – 1990. - Vol.67. - No.11. - P.6940-6945.
38. Климонский С.О. Технология получения и свойства тонких ВТСП пленок //Сверхпроводимость: исследования и разработки. – 1995. - № 5-6. - С.116-127.
39. Feenstra R. Critical Currents and Epitaxy of Y123 Films on Doped and Undoped KTaO_3 /R. Feenstra, L. Boatner, J.B. Budau, S.J. Pennycook, M.F. Chisholm, M.D. Galloway, D.K. Christen, J.R. Thompson, H.R. Kerchner, S.T. Secula //Physica C. - 1989. - Vol.162-164. - P.653-656.
40. Горбенко О.Ю. Получение тонких пленок ВТСП методом МОСVD /О.Ю. Горбенко, В.Н. Фуфлыгин, А.Р. Кауль //Сверхпроводимость: исследования и разработки. – 1995. - № 5-6. - С.38-81.
41. Shinohara K. Preparation of Y-Ba-Cu-O Superconducting Thin Film by Chemical Vapor Deposition /K. Shinohara, F. Munakata, M. Yamanaka //Japanese Journal of Applied Physics. – 1988. - Vol.27. - No.9. - P.L1683-L1685.
42. Matsuno S. Metalorganic chemical vapor deposition using a single solution source for high J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting films /S. Matsuno, F. Uchikawa, S. Utsunomiya, S. Nakabayashi //Applied Physics Letters. - 1992. - Vol.60. - No.19. - P.2427-2429.
43. Коньков К.Э. Получение пленок Y-Ba-Cu-O методом лазерного напыления /К.Э.Коньков, А.С.Молчанов //Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1992. - Т.5. - №4. - С.738-743.
44. Miura S. Structure and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films prepared by TEA CO_2 pulsed laser evaporation /S. Miura, T. Yoshitake, T. Satoh, Y. Miyasaka, N. Shohata //Applied Physics Letters. - 1988. - Vol.52. - No.12. - P.1008-1010.
45. Bäuerle D. Laser-Induced Formation and Surface Processing of High-Temperature Superconductors //Applied Physics A. – 1989. - Vol.48. - P.527-542.
46. Lynds L. High temperature superconducting thin films: the physics of pulsed laser ablation /L. Lynds, D.R. Weinbtrger, D.M. Potrepka, G.G. Peterson, M.P. Lindsay //Physica C. - 1989. - Vol.159. - P.61-69.

47. Face D.W. Large Area $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Films For High Power Microwave Applications / D.W. Face, C. Wilker, Z.-Y. Shen, P. Pang, R. Small //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1995. - Vol.5. - No.2. – P.1581-1586.
48. Технология тонких пленок (справочник). Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Т. 1. /Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко – М.: Сов радио, 1977. - 664с.
49. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под ред. Р. Бериша.В.А. /Пер. с англ. под ред. В.А. Молчанова – М: Мир, 1984. - 336с.
50. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности /Д. Вудраф, Т. Делчар – М.: Мир, 1989 – 568с.
51. Sputtering by Particle Bombardment II, Topics in Applied Physics /ed. by R. Behrish – Berlin: Springer, 1983. – 391p.
52. Terada N. Sputter Synthesis of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ As-Deposited Superconducting Thin Films from Stoichiometric Target - A Mechanism of Compositional Deviation and Its Control / N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno, R. Sugise, F. Kawashima //Japanese Journal of Applied Physics.- 1988. Vol.27. - No.4. - P.L639-L642.
53. Shintani Y. Behaviours of High-Energy Electrons and Neutral Atoms in the Sputtering of BaTiO_3 /Y. Shintani, K. Nakanishi, T. Takawaki, O. Tada //Japanese Journal of Applied Physics.- 1975. Vol.14. - No.12. - P.1875-1879.
54. Ermolov S.N. Resputtering effects during magnetron sputtering of Y-Ba-Cu-O /S.N. Ermolov, V.A. Marchenko, V.Z. Rozenflantz, A.G. Znamenski //Thin Solid Films. – 1991. - Vol.204. - P.229-237.
55. Akutsu N. Preparation of High- T_c Y-Ba-Cu-O Films by Three-Target Magnetron Sputtering /N. Akutsu, M. Fukutomi, K. Katoh, H. Takahara, Y. Tanaka, T. Asano, H. Maeda //Japanese Journal of Applied Physics. – 1990. - Vol.29, Part 2. - No.4. - P.L604-L606.
56. Gauzzi A. AES, XPS and SIMS characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting high T_c thin films /A. Gauzzi, H.J. Mathieu, J.H. James, B. Kellett //Vacuum. – 1990. - Vol.41. - No.4-6. - P.870-874.
57. Yin E. Sputtered YBCO films on metal substrates /E. Yin, M. Rubin, M. Dixon //Journal of Materials Research. – 1992. – Vol.7. - No.7. - P.1636-1640.
58. Lee S. Y. Characterization of the interface between laser ablated YBCO film and buffered sapphire substrate //Journal of Alloys and Compounds. 1997. – Vol.251. - No.1-2. - P.41-43.
59. Montgomery N.J. High-resolution secondary ion mass spectrometry depth profiling of superconducting thin films /N.J. Montgomery, J.L. MacManus-Driscoll, D.S. McPhail,

60. Cota L. Scanning Auger microscopy analysis of 90 K Y-Ba-Cu-O superconductors / L. Cota, L. Morales de la Garza, G. Hirata, L. Martínez, E. Orozco, E. Carrillo, A. Mendoza, J.L. Albarrán, J. Fuentes-Maya, J.L. Boldu, J.G. Pérez-Ramírez, R. Pérez, J. Reyes Gasga, M. Avalos, M. José-Yacamán //Journal of Materials Research. – 1988. – Vol.3. - No.3. - P.417-420.
61. Kroeger D.M. Changes in fracture surface composition and morphology with time in vacuum in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /D.M. Kroeger, J. Brynestad, R.A. Padgett //Applied Physics Letters. – 1988. - Vol.52. - No.15. - P.1266-1267.
62. Бешенков В.Г. Идентификация фаз в тонких пленках многокомпонентных оксидов по оже-спектрам при ионном профилировании /В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко //Известия РАН. Серия физическая. – 1998. - Т.62. - №3. - С.517-522.
63. Мамонтов Е.В. Новые возможности идентификации фаз в оксидных сверхпроводниках в растровом электронном микроскопе /Е.В. Мамонтов, Н.В. Садовская, Ю.Я. Томашпольский //Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1995. - Т.8. - №2. - С.186-192.
64. Zakharov N.D. Observation of Cu vacancies and their ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ / N.D. Zakharov, G. Kästner, D. Hesse, M. Lorenz //Applied Physics Letters. – 1996. - Vol.69. - No.8. - P.1151-1153.
65. Gibson G. Raman Microscopy as a Local Probe of Structural Defects and Oxygen Content in HTS Thin Films /G. Gibson, J.L. MacManus-Driscoll, L.F. Cohen //IEEE Transactions on Applied Superconductivity.- 1997. - Vol.7. - No2. P.2130-2133.
66. Chin C.C. Resonant Rutherford Backscattering. Study of *a*-axis YBaCuO Films with Very High Crystallinity //Journal of Superconductivity. – 1995. - Vol.8. - No.6. – P. 759-764.
67. Ando A. Low-Energy Electron Energy Loss Spectroscopy on $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{7-y}$ /A. Ando, K. Saiki, K. Ueno, A. Koma //Japanese Journal of Applied Physics. – 1988. - Vol.27, Part 2. - No.3. - P.L304-L307.
68. Eibl O. Microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films deposited by laser evaporation /O. Eibl, B. Roas //Journal of Materials Research. – 1990. – Vol.5. - No.11. - P.2620-2632.
69. Catana A. Surface outgrowths on sputtered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films: A combined atomic force microscopy and transmission electron microscopy study /A. Catana, J.G. Bednorz, Ch. Gerber, J. Mannhart, D.G. Schlom //Applied Physics Letters. – 1993. - Vol.63. - No.4. - P.553-555.
70. Chakalova R.I. Effect of substrate vicinality on the formation of precipitates and twins in

- $\text{Y}_{2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films /R.I. Chakalova, T.J. Jackson, G. Passerieux, I.P. Jones, P. Mikhlenko, C.M. Muirhead, C.N.W. Darlington //Physical Review B. – 2004. - Vol.70. - No.21. - P.214504-1 – 214504-6.
71. Scotti di Uccio U. Phase competition between YBaCuO_5 and Y_2O_3 precipitates in Y-rich YBaCuO thin films /U. Scotti di Uccio, F. Miletto Granozio, A. Di Chiara, F. Tafuri, O.I. Lebedev, K. Verbist, G. van Tendeloo //Physica C. – 1999. - Vol.321. - No.3. - P.162-176.
 72. Gong J.P. Investigation of precipitate formation on laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films /J.P. Gong, M. Kawasaki, K. Fujito, R. Tsuchiya, M. Yoshimoto, H. Koinuma //Physical Review B. – 1994. - Vol.50. - No.5. - P.3280–3287.
 73. Chuang C.S. Scanning tunneling microscopy study of surface morphology and tunneling spectroscopy on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films /C.S. Chuang, H.T. Chen, T.T. Chen //Physica C. – 1995. - Vol.225. - P.30-36.
 74. Gao J. Investigation on surface morphology of sputtered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin and ultrathin films /J. Gao, W.H. Wong //Physica C. – 1995. - Vol.251. - No.3. - P.330-336.
 75. Ece M. Evolution of morphology, crystallinity, and growth modes of thin superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on SrTiO_3 and NdGaO_3 substrates /M. Ece, E.C. Gonzalez, H.-U. Habermeier, B. Oral //Journal of Applied Physics. – 1995. - Vol.77. - No.4. - P.1646-1653.
 76. Gao J. Formation of outgrowths at the initial growing stage of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ultrathin films on ZrO_2 substrates /J. Gao, W.H. Wong, J. Xhie //Applied Physics Letters. – 1995. - Vol.67. - No.15. - P.2232-2234.
 77. Gong J. Suppression of precipitate formation in heteroepitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film on misoriented SrTiO_3 substrates /J. Gong, M. Kawasaki, K. Fujito, R. Tsuchiya, M. Yoshimoto, H. Koinuma //Japanese Journal of Applied Physics. – 1994. - Vol.33. - No.1A. - P.L20-L23.
 78. Nie J.-C. Regulated epitaxy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by atomic control of step arrays on vicinal $\text{SrTiO}_3(100)$ substrates /J.-C. Nie, H. Takashima, N. Terada, A. Shoji, M. Koyanagi //Japanese Journal of Applied Physics. – 1999. - Vol.38. - No.12B. - P.L1499-L1501.
 79. Nie J.-C. Precipitate-free epitaxy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by atomic control of step arrays on vicinal $\text{SrTiO}_3(100)$ substrates /J.-C. Nie, M. Koyanagi, A. Shoji //Applied Surface Science. – 2001. - Vol.172. - No.3-4. - P.207-213.
 80. Doudkowsky M. Barium Incorporation in c-axis oriented YBCO thin films deposited by metalorganic chemical vapour deposition /M. Doudkowsky, J. Santiso, S. Berton, A. Figueras, J. Bassas //Physica C. – 1997. - Vol.288. - No.1-2. - P.1-9.

81. Kusumori T. Effect of target composition on the crystallinity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ epitaxial films fabricated by Nd:YAG pulsed laser deposition /T. Kusumori, H. Muto //Physica C. – 2000. - Vol.337. - No.1-4. - P.57-61.
82. Hudner J. Thin-film growth and compositional effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ layers prepared by metalorganic chemical vapor deposition /J. Hudner, O. Thomas, E. Mossang, P. Chaudouet, F. Weiss, D. Boursier, J.P. Senateur, M. Östling, A. Gaskov //Journal of Applied Physics. – 1993. - Vol.74. - No.7. - P.4631-4642.
83. Бриггс Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии /Д. Бриггс, М.П. Сих - М.: Мир, 1987. – 598с.
84. Hofmann S. High resolution compositional depth profiling //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1991. - Vol.9. - No.3. - P.1466-1476.
85. Gerardi C. High-resolution depth profiling of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ multiple quantum well structures by combination of secondary ion mass spectrometry and x-ray diffraction techniques /C. Gerardi, C.Giannini, A. Passaseo, L.Tapfer //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 1997. – Vol.7. - No.6. - P.2037-2045.
86. Дроздов Ю.Н. Совместное использование рентгеновской дифрактометрии и оже-профилирования для анализа переходных слоев в полупроводниковых структурах с квантовыми ямами /Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин, Д.В. Мастеров, Л.Д. Молдавская //Нанофотоника. Материалы совещания. Нижний Новгород. – 20-23 марта 2000. – С. 246-249.
87. Wittmaack K. Recent advances in sputter depth profiling //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1986. - Vol.4. - No.3. - P.1662-1665.
88. Дроздов М.Н. Послойный оже анализ сверхвысокого разрешения: проблема минимизации аппаратных погрешностей /М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Н.Н. Салашенко, Н.И. Полушкин, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Письма в ЖТФ. – 1995. - Т.21. - вып.18. - С.83-87.
89. Jankowski A.F. Subnanometer multilayers for x-ray mirrors: Amorphous crystals /A.F. Jankowski, D.M. Makowiecki, M.A. Wall, M.A. McKernan //Journal of Applied Physics. – 1989. - Vol.65. - No.1. - P.4450-4451.
90. Салашенко Н.Н. Многослойная оптика мягкого рентгеновского диапазона /Н.Н. Салашенко, Ю.Я. Платонов, С.Ю. Зуев //Поверхность. Физика, Химия, Механика. – 1995. - №10. - С.5-20.
91. Lam N.Q. Ion Bombardment Effects on the Near-surface Composition During Sputter Profiling //Surface and Interface Analysis. – 1988. - V.12, - P.65-77.

92. Drozdov Yu.N. Surface Morphology, Microstructure and Electrical Properties of Y-Ba-Cu-O Thin Films /Yu.N Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Klunokov, Yu.N. Nozdrin, V.V. Talanov, A.K. Vorobiev //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1997. - Vol.7. - No.2. – P.1642-1645.
93. Johnson C.N.L. Reduction of surface particles on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films through the use of nonstoichiometric sputtering targets and N_2O in the sputtering gas /C.N.L. Johnson, U. Helmersson, L.D. Madsen, S. Rudner, L.-D. Wernlund //Journal of Applied Physics. – 1995. - Vol.77. - No.12. - P.6388-6393.
94. Mozhaev P.B. Comparison of High-Pressure dc-Sputtering and Pulsed Laser Deposition of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thin Films /P.B. Mozhaev, P.V. Komissinski, N.P. Kukhta, A. Kühle, G.A. Ovsyannikov, G.L. Skov //Journal of Superconductivity. – 1997. - Vol.10. - No.3. - P.221-226.
95. Pickering H.W. Ion sputtering of alloys //Journal of Vacuum Science & Technology. – 1976. - Vol.13. - No.2. - P.6618-621.
96. Ho P.S. Effects of enhanced diffusion on preferred sputtering of homogeneous alloy surfaces //Surface Science. – 1978. – Vol.72. - No.3/4. – P.253-263.
97. Selinder T.I Target presputtering effects on stoichiometry and deposition rate of Y-Ba-Cu-O thin films grown by dc magnetron sputtering /T.I. Selinder, G. Larsson, U. Helmersson, P. Olsson, J.-E. Sundgren //Applied Physics Letters. – 1988. - Vol.52. - No.22. - P. 1907-1909.
98. Fleddermann C.B. Optical emission spectroscopy during sputtering of Y-Ba-Cu-oxide targets //Journal of Applied Physics. – 1990. - Vol.67. - No.8. - P. 3815-3820.
99. Райзер Ю. П. Физика газового разряда /М.: Наука, 1987. - 592с.
100. Beshenkov V.G. Silikon anodik-plasma oxidation during magnetron sputtering of yttria-stabilized zirconia /V.G. Beshenkov, V.A. Marchenko, A.G. Znamenskii //Applied Physics Letters. – 1994. - Vol.65. - No.2. - P.156-158.
101. Воробьев А.К. Исследование особенностей получения и свойств тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук – Нижний Новгород, 1999. – 134с.
102. Hattori W. Correlations between Cu Deficiencies and Changes in the Structural and Electrical Properties of Y-Ba-Cu-O /W. Hattori, T. Yoshitake, S. Tahara //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. - Vol.11. - No.1. - P.3205-3208.
103. Simon R.W. Superconducting Microwave Filter Systems for Cellular Telephone Base Stations /R.W. Simon, R.B. Hammond, S.J. Berkowits, B.A. Willemsen //Proceedings of the

104. Eom C.B. *In situ* grown $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ thin films from single-target magnetron sputtering /C.B. Eom, J.S. Sun, K. Yamamoto, A.F. Marshall, K.E. Luther, T.H. Geballe, S.S. Laderman //Applied Physics Letters. – 1989. - Vol.55. - No.6. - P.595-597.
105. Rao R.A. Uniform deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films over an 8 inch diameter area by a 90° off-axis sputtering technique /R.A. Rao, Q. Gan, C.B. Eom, Y. Suzuki, A.A. McDaniel, J.W.P. Hsu //Applied Physics Letters. – 1996. - Vol.69. - No.25. - P.3911-3913.
106. Воробьев А.К. Особенности получения и свойства тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O, не содержащих вторичных фаз /А.К. Воробьев, Н.В. Востоков, С.В. Гапонов, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Ю.Н. Ноздрин //Письма в ЖТФ. – 2001. - Т.27. - вып.5. - С.50-56.
107. Гришин А. М. Получение ВТСП-пленок системы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($R = \text{Y}$, редкая земля) с применением методов ионного распыления /А.М. Гришин, И.В. Никонец, В.А. Хохлов //Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. – 1991. - вып. 1(5). - С. 44-57.
108. Tsukamoto A. Composition and phase variations in Y-Ba-Cu-O thin films grown by off-axis sputtering as a function of deposition parameters /A. Tsukamoto, E. Tsurukiri, Y. Soutome, K. Saitoh, I. Kurosawa, K. Takagi //Physica C. – 2003. – Vol.392-396. – P.1245-1249.
109. Pestov E.E. Third-order local nonlinear microwave response of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and Nb thin films /E.E. Pestov, Yu.N. Nozdrin, V.V. Kurin // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. - Vol.11. - No.1. - P.131-134.
110. Nozdrin Yu.N. Experimental Investigation of a Local Mixed State Induced by a Small Ferroparticle in YBaCuO Films /Yu.N. Nozdrin, A.S. Mel'nikov, I.D. Tokman, P.P. Vysheslavtsev, A.Yu. Aladyshkin, E.B. Kluekov, A.K. Vorobyev //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1999. - Vol.9. - No.2. - P.1602-1605.
111. Дроздов Ю.Н. Влияние низкотемпературного отжига на свойства тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Письма в ЖТФ. – 2001. - Т.24. - вып.1. - С.55-58.
112. Tallon J.R. Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /J.R. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen //Physical. Review B. – 1995. - Vol.51. - No.18. - P.12911-12914.
113. Ohkubo M. Oxygen content control for as-deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films by oxygen pressure during rapid cooling following laser deposition /M. Ohkubo, T. Kachi, T. Hioki, J. Kawamoto //Applied Physics Letters. – 1989. - Vol.55. - No.9. - P.899-901.

114. Vorobiev A.K. Study of correlation between the microstructure and phase inhomogeneities of Y-Ba-Cu-O epitaxial films and their DC and microwave properties /A.K. Vorobiev, Yu.N. Drozdov, S.A. Gusev, V.L. Mironov, N.V. Vostokov, E.B. Kluev, S.V. Gaponov, V.V. Talanov //Superconductor Science and Technology. - 1999. – Vol.12. - P.908-911.
115. Drozdov Yu.N. Microstructures and electrical properties of YBCO films /Yu.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Kluev, Yu.N. Nozdrin, V.V. Talanov, B.A. Volodin, A.K. Vorobyev //Superconductor Science and Technology. - 1996. – Vol.9. - P.A166-A169.
116. MacManus-Driscoll J.L. Studies of structural disorder in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films (Re = rare earth) as a function of rare-earth ionic radius and films deposition conditions /J.L. MacManus-Driscoll, J.A. Alonso, P.C. Wang, T.H. Geballe, J.C. Bravman //Physica C. – 1994. – Vol.232. – P.288-308.
117. Hayasaki K. Scanning tunneling microscopy of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films prepared by thermal plasma flash evaporation method /K. Hayasaki, Y. Takamura, N. Yamaguchi, T. Yoshida //Journal of Applied Physics. – 1997. - Vol.81. - No.3. - P. 1222-1226.
118. Yoshida Y. Growth mechanism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films on the metallic tapes by MOCVD /Y. Yoshida, I. Hirabayashi, H. Kurosaki, H. Akata, K. Higashiyama, Y. Takai //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. - Vol.11. - No.1. - P.3453-3456.
119. Selinder T.I. Yttrium oxide inclusions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films (Enhanced flux pinning and relation to copper oxide surface particles) /T.I. Selinder, U. Helmersson, Z. Han, J.-E. Sundgren, H. Sjöström, L.R. Wallenberg //Physica C. – 1992. – Vol.202. – P.69-74.
120. Gerber G. Screw dislocations in high-Tc films /G. Gerber, D. Anselmetti, J.G. Bednorz, J. Mannhart, D.G. Schlom //Nature – 1991. – Vol.350. – P.279-280.
121. Kleiner R. Superconducting Quantum Interference Devices. State of the Art and Applications /R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwig, J. Clarke // Proceedings of the IEEE. – 2004. - Vol.92. - No10, - P.1534-1548.
122. Scanlan R.M Superconducting Materials for Large Scale Applications /R.M. Scanlan, A.P. Malozemoff, D.C. Larbalester //Proceedings of the IEEE. – 2004. - Vol.92. - No10, - P.1639-1654.
123. Rossnagel S.M. Energetic particle bombardment of films during magnetron sputtering /Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1989. - Vol.7. - No.3. - P.1025-1029.
124. Rauch W. DC-magnetron sputtering of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films for microwave applications

125. Moritakis E. Deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films over large areas with a simple sputtering technique for microwave applications /E. Moritakis, M. Anagnostou, M. Pissas, V. Psyharis, D. Niarchos, G. Stratakis //Superconductor Science and Technology. - 1998. – Vol.11. - P.686-691.
126. Iavarone M. A simple and reliable system for *in situ* deposition of large-area double-sided, superconducting films /M. Iavarone, A. Andreone, P. Orgiani, G. Pica, M. Saluzzo, R. Vaglio, I.I. Kulik, V. Palmieri //Superconductor Science and Technology. - 2000. – Vol.13. - P.1441-1446.
127. Lin R.J *In situ* growth of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films by a hot-wall sputtering process /R.J. Lin, L.J. Chen //Applied Physics Letters. – 1993. - Vol.62. - No.1. - P.105-107.
128. Taber R.C. A parallel plate resonator technique for microwave loss measurements on superconductors //Review of Scientific Instruments. – 1990. - Vol.61. – No.8. - P.2200-2206.
129. Cukauskas E.J. Morphology and transport of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sputtered in argon, oxygen, and hydrogen: Dependence on deposition temperature /E.J. Cukauskas, L.H. Allen, G.K. Sherrill, R.T. Holm, C. Vold //Journal of Applied Physics. – 1993. - Vol.74. - No.11. - P. 6780-6787.
130. Poppe U. Low-resistivity epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films with improved microstructure and reduced microwave losses /U. Poppe, N. Klein, U. Dähne, H. Soltner, C.L. Jia, B. Kabius, K. Urban, A. Lubig, K. Schmidt, S. Hensen, S. Orbach, G. Müller, H. Piel //Journal of Applied Physics. – 1992. - Vol.71. - No.11. - P.5572-5578.
131. Kadin. A.M High temperature superconducting films by RF magnetron sputtering / A.M. Kadin, P.H. Ballentine, J. Argana, R.C. Rath //IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. - Vol.25. - No.2. - P.2437-2440.
132. Morita H Critical current density and its hysteresis in magnetic field for Ba-Y-Cu-O films prepared by a sputtering technique /H. Morita, K. Watanabe, Y Murakami, Y. Koyanagi, K. Noto, H. Fujimori, Y. Muto //Japanese Journal of Applied Physics. – 1989. - Vol.28. – No.4. – P.L628-L630.
133. Grishkowsky D. The effect of oxygen on the sputtering of metastable atoms and ions from Ba metal /D. Grishkowsky, M.L. Yu, A.C. Balant //Surface Science. – 1983. - Vol.127. – No.2. - P.315-330.
134. Gavalier J.R. Critical parameters in the single-target sputtering of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /J.R Gavalier, J. Talvacchio, T.T. Braggins, M.G. Forrester, J. Gregg //Journal of Applied Physics. –

135. Gao E. A Superconducting RF Resonator in HF Range and its Multi-pole Filter Applications /E. Gao, S. Sahba, H. Xu, Q.Y. Ma //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1999. - Vol.9. - No2. - P.3066-3069.
136. Xu H. Active Tuning of High Frequency Resonators and Filters /H. Xu, E. Gao, Q.Y. Ma //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. - Vol.11. - No.1. - P.353-356.
137. Withers R.S. Thin-Film Probe Coils for Magnetic-Resonance Imaging /R.S. Withers, G.-C. Liang, B.F. Cole, M. Johansson //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1993. - Vol.3. - No.1. - P.2450-2453.
138. Bracanovic D. Surface YBCO Receive Coils for Low Field MRI /D. Bracanovic, A.A. Esmael, S.J. Penn, S.J. Webb, T.W. Button, N.M. Alford //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. - Vol.11. - No.1. - P.2422-2424.
139. Ginefri J.-K. Comparison of Radio-Frequency and Microwave Superconducting Properties of YBaCuO Dedicated to Magnetic Resonance Imaging /J.-K. Ginefri, L. Darrasse, P. Crozat //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1999. - Vol.9. - No.4. - P.4695-4701.
140. Yamanaka K. RF Power Dependence of Microstrip Disk Resonators With YBCO Films for 4 Ghz Band /K. Yamanaka, A. Akasegawa, M Kai, T. Nakanishi //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2005. - Vol.15. - No.2. - P.1024-1027.
141. Jenkins A.P. Thin Film TI-based HTS Microwave Devices /A.P Jenkins, A.P. Bramley, D.J. Edwards, D. Dew-Hughes, C. R. M. Grovenor //Journal of Superconductivity. – 1998. - Vol.11. - No.1. - P.5-8.
142. Kolesov S. Planar HTS Structures for High-Power Application in Communication Systems /S. Kolesov, H. Chaloupka, A. Baumfalk, T. Kaiser //Journal of Superconductivity. – 1997. - Vol.10. - No.3. - P.179-187.
143. Вендик О.Г. Распределение тока в поперечном сечении и погонное сопротивление сверхпроводящей микрополосковой линии /О.Г. Вендик, А.Ю. Попов //Журнал технической физики. – 1993. - Т.63. - Вып.7. - С.1-9.
144. Jin B.B. How the Surface Resistance R_s of Patterned High- T_c Superconducting Thin Film Is Affected by the Film's Edge /B.B. Jin, R.X. Wu //Journal of Superconductivity. – 1998. - Vol.11. - No.2. - P.291-296.
145. Jin B.B. The Edge Effect of a Microstrip Resonator on the Field Dependence on the Surface Resistance of a High- T_c Superconducting Thin Film /B.B. Jin, R.X. Wu, L. Kang //Journal of Superconductivity. – 1998. - Vol.11. - No.4. - P.433-436.
146. Справочник по расчету и конструированию СВЧ полосковых устройств /Под ред.

147. Менде Ф.Ф. Сверхпроводящие охлаждаемые системы /Ф.Ф.Менде, И.Н.Бондаренко, А.В.Трубицын – Киев: Наукова думка, 1976. – 272с.
148. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников – М.: МЦНМО, - 2000. – 416с.
149. Baumfalk A. HTS power filters for output multiplexers in satellite communications / A Baumfalk, H. Chaloupka, S. Kolesov, M. Klauda, C. Newmann //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1999. - Vol.9. - No.2. - P. 2857-2861.
150. Wang Yi Measurement of YBCO Thin Film Surface Resistance Using Coplanar Line Resonator Techniques From 20 MHz to 20 GHz /Yi Wang, H.T. Su, F. Huang, M.J. Lancaster //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2007. - Vol.17. - No.2. - P. 3632-3639.
151. Вopilкин Е.А Исследование свойств края полосковой структуры из высокотемпературного сверхпроводника /Е.А. Вopilкин, Н.В. Востоков, А.Е. Парафин /Микросистемная техника. – 2003. - №4. - С.10-11.

Список работ автора по теме диссертации

- A1. Дроздов М.Н. Сверхвысокое разрешение при послойном оже-анализе гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ с глубоко залегающими квантовыми ямами /М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Письма в ЖТФ. - 1996. - Т.22. - Вып.18. - С.61-66.
- A2. Дроздов М.Н. Послойный элементный анализ структур $\text{Mo}/\text{V}_4\text{C}$ методом оже-электронной спектроскопии/ М.Н. Дроздов, С.С. Андреев, Д.В. Мастеров, Н.Н. Салащенко //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 1997. - №11. - С.57-63.
- A3. Воробьев А.К. Влияние десорбции на формирование состава тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников при магнетронном напылении /А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, М.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, В.И. Лучин, Д.В. Мастеров //Письма в ЖТФ. - 1998. - Т.24. - Вып.24. - С.13-17.
- A4. Drozdov M.N. Y-Ba-Cu-O Thin Films Composition Formation during Magnetron Sputtering /M.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Klunokov, V.I. Luchin, D.V. Masterov, S.K. Saykov, A.K. Vorobiev //IEEE Transactions on Applied Superconductivity.- 1999. - Vol.9. – No.2. - P.2371-2374.
- A5. Воробьев А.К. Исследование изменений состава мишени высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O при ионном распылении /А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, М.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Д.В. Мастеров //Физика Твердого Тела. - 2000. - Т.42. - Вып.4. - С.589-594.
- A6. Востоков Н.В. Послойный элементный анализ многослойных структур Mo/Si методом электронной оже-спектроскопии /Н.В. Востоков, М.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, Н.Н. Салащенко, К.А. Прохоров //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2001. - №1. - С.43-47.
- A7. Drozdov Y.N. SPM investigations of the morphology features and local electric properties of HTS YBaCuO thin films /Y.N. Drozdov, S.V. Gaponov, B.A. Gribkov, D.V. Masterov, V.L. Mironov, Y.N. Nozdrin, N.V. Vostokov //Physics of Low-Dimensional Structures.- 2002. - Vol.5-6. - P.39-46.
- A8. Востоков Н.В. Исследование влияния катионного состава на сверхпроводящие и микроструктурные свойства тонких пленок YBaCuO /Н.В. Востоков, С.В. Гапонов, Б.А. Грибков, Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, В.Л. Миронов, Ю.Н. Ноздрин, Е.Е. Пестов //Физика Твердого Тела. - 2003. - Т.45. - Вып.11. - С.1928-1933.

- A9. Востоков Н.В. Сравнительные АСМ-СТМ исследования морфологии YBaCuO пленок различного катионного состава /Н.В. Востоков, С.В. Гапонов, Б.А. Грибков, Д.В. Мастеров, В.Л. Миронов //Микросистемная техника. – 2003. – Вып.2. - С. 24-28+обложка.
- A10. Мастеров Д.В. Получение тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O для высокочастотных применений в упрощенной магнетронной системе напыления /Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, Ю.Н. Дроздов //Журнал технической физики. – 2007. - Т.77. - Вып.10. - С.109-113.
- A11. Дроздов Ю.Н. Магнетронное распыление Y-Ba-Cu-O мишени: эффекты изменения напряжения разряда и скорости осаждения пленок /Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Журнал технической физики. – 2009. - Т.79. - Вып.1. - С.125-128.
- A12. Мастеров Д.В. Влияние циклических отжигов на статические и ВЧ характеристики структур на основе пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //2-я международная конференция “Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости”: Сборник трудов, Звенигород, 9-13 октября 2006. - С.278-279.
- A13. Мастеров Д.В. Добротность LC - контуров мегагерцового диапазона на основе тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O / Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Журнал технической физики. – 2008. - Т.78. - Вып.5. - С.99-102.
- A14. Мастеров Д.В. Влияние циклических отжигов на статические и высокочастотные характеристики структур на основе пленок Y-Ba-Cu-O /Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Письма в ЖТФ. - 2008. - Т.34. - Вып.9. - С.49-54.
- A15. Мастеров Д.В. Разработка основ базовой технологии пассивных ВЧ и СВЧ устройств на основе пленок высокотемпературного сверхпроводника YBCO / Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Материалы XV Координационного научно-технического семинара по СВЧ технике - Н. Новгород, 2007. -С.54-55.
- A16. Парафин А.Е. Разработка основ базовой технологии пассивных ВЧ и СВЧ устройств на основе пленок высокотемпературного сверхпроводника YBCO / А.Е. Парафин, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов //Пассивные электронные компоненты-2008: Труды Международной научно-технической конференции - Н. Новгород, ЭРКОН, 2008. -С.182-187. - пленарный доклад.