

05.4;09

Зависимость СВЧ поверхностного сопротивления от структуры и толщины сверхпроводниковых купратных пленок

© С.Ф. Карманенко, А.А. Свищев, А.А. Семенов,
И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, А.В. Нащекин

С.-Петербургский электротехнический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 29 марта 1999 г.

Исследована зависимость СВЧ поверхностного сопротивления (R_s), измеренного на частоте 10 GHz при 77 K, от толщины сверхпроводящих эпитаксиальных пленок иттрий-бариевого купрата, выращенных на подложках алюмината лантана в процессе магнетронного распыления. Пленки толщиной от 200 до 1800 nm обладают низким значением $R_s = (0.3 - 0.5) \text{ m}\Omega$ и не проявляют ухудшения. Достигнутый уровень R_s в пленках сравнительно большой толщины в основном обусловлен малой скоростью роста пленок (0.8 nm/min).

Исследования зависимости СВЧ поверхностного сопротивления (R_s) сверхпроводниковых пленок иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) от толщины h начались более 10 лет назад. Тогда, в начальный период исследований особенностей поведения пленок YBCO в диапазоне ВЧ–СВЧ, в наших работах [1] была отмечена немонотонная зависимость $R_s(h)$, которая впоследствии изучалась подробнее [2,3]. Внимание к рассматриваемой зависимости за прошедшее время не уменьшилось, поскольку данный предмет имеет не только научное, но и важное практическое значение. Подтверждением является недавно опубликованная статья [4], в которой отмечается ухудшение качества пленок YBCO с возрастанием толщины. Глубина проникновения магнитного поля λ_L в пленки YBCO при 77 K составляет не менее 300 nm [4,5], а для передачи мощного СВЧ сигнала без дополнительных потерь необходимо, чтобы толщина сверхпроводящих линий превышала λ_L в несколько раз. Поэтому для создания СВЧ пленочных приборов необходимы YBCO пленки с толщиной более 1 μm [7].

В работах [2,3] отмечалось, что критическая толщина пленок YBCO составляет 300–400 nm, а увеличение толщины приводит к возрастанию R_s до высокого уровня, не соответствующего требованиям СВЧ криоэлектроники. Наличие критической толщины наблюдалось при выращивании пленок YBCO на различных типах подложек с (100) ориентацией, отличающихся значением параметра рассогласования $\xi = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$, где a_1, a_2 — параметры элементарной ячейки для материала подложки и пленки.

Следует выделить два типа подложек. Структурно-согласованные подложки перовскитных соединений обладают значением параметра $\xi = 1.0 - 2.0\%$ — SrTiO₃, LaAlO₃, NdGaO₃, гетероэпитаксиальный слой Ba_xSr_{1-x}TiO₃, выращенный на подложке MgO [3]. Сильным структурным рассогласованием отличаются подложки другого типа, такие как MgO ($\xi \sim 9\%$), оксид иттрия, стабилизированный цирконием (YSZ, $\xi \sim 6\%$), гетероэпитаксиальный слой CeO₂ на подложке α -Al₂O₃ [1012] (диоксид церия на *r*-срезу сапфира) [6].

Причина ухудшения структуры пленок определяется тем, что после достижения критической толщины происходят нарушение механизма роста пленок и образование гранулированного слоя на поверхности. Пленка становится двухслойной: нижний слой является высокоориентированным, а верхний — либо разориентированным, либо гранулированным. Нарушение механизма роста обусловливается накоплением напряжений в структуре пленки YBCO и эффектом их "стока" в сетку границ раздела, образующихся при сбое механизма роста. Таким образом обеспечивается стабилизация дефектной структуры пленок YBCO с толщиной, более критической.

Вероятно, c_{\perp} -ориентированная структура является метастабильной фазой соединения YBCO [7]. Образование гранулированного слоя на поверхности подобно механизму формирования "колонообразной" структуры, которая проявляется на сверхпроводящих пленках соединений ниобия — NbN и Nb₃Ge [8]. Если ширина границ прослоек между "колоннами" не превышает длину когерентности соответствующего сверхпроводника, то в гранулированной структуре обеспечиваются условия для сверхпроводящего тока. Подобная структура является причиной повышенных значений R_s и дополнительных СВЧ потерь, которые могут идентифицироваться в экспериментах с приложением статического магнитного поля к СВЧ резонатору [9].

Более выгодным для снижения СВЧ остаточных потерь в сверхпроводящих пленках является механизм образования трехмерных дефектов в виде регулярной решетки пор (pin-holes) [10]. Почти сквозные поры — ”колодцы”, на дне которых обнаруживаются примесные фазы, играют ту же роль в стоке напряжений и примесей, которую выполняет сетка межгранульных прослоек. Однако в данном случае отсутствуют барьеры для сверхпроводящего тока и снижаются СВЧ потери. Пористая дефектная структура позволяет преодолеть микронный барьер при формировании высокоориентированных пленок YBCO, и наличие сетки трехмерных дефектов оказывает малое влияние на характеристики планарных топологий, применяющихся в СВЧ криоэлектронике. Вместе с этим наличие пор в пленках играет негативную роль для других применений. В пористой структуре увеличивается уровень шумов, например низкочастотного фликкер-шума, характеризуемого параметром Хоуге (α), так как пора является самостоятельным флукуатором [11]. Значение параметра α определяет рабочие характеристики микроболлометров антенного типа — обнаружительную способность и эквивалентную мощность шума в субмиллиметровом диапазоне спектра [12]. Применение пористых пленок недопустимо в слоистых структурах из-за возможных ”проколов” и закороток слоев. Пористые пленки большой толщины имеют ряд достоинств, но в технологии приборов криоэлектроники необходимы и гладкие пленки YBCO с толщиной более $1 \mu\text{m}$. Поэтому следует проводить поиск таких механизмов формирования, при которых стабилизация эпитаксиальной структуры в пленках YBCO обеспечивается низкоразмерными дефектами.

В данной работе проводилось исследование процесса выращивания эпитаксиальных пленок YBCO с толщиной более $1 \mu\text{m}$ на подложках LaAlO_3 (001)-LAO. Осаждение осуществлялось в процессе магнетронного распыления на постоянном токе стехиометрической мишени. Подробности процесса выращивания YBCO пленок приведены в работах [3,7]. Измерение СВЧ поверхностного сопротивления выполнялось с помощью метода резонатора на плоских параллельных пластинах (метод Тайбера [13]) на частоте 10 GHz при температуре 77 К. Для исследования структуры и состава пленок применялся метод рассеяния ионов средних энергий — РИСЭ [3,14]. Проводился анализ энергетического распределения рассеянных ионов после взаимодействия с образцом первичного пучка H^+ , He^+ либо N^+ с энергией 100–230 keV. Для анализа применялся электростатический анализатор или полупроводниковый детектор в режимах неориентированного пучка и каналирования

вдоль оси [001] подложки и измерялись зависимости выхода отраженных ионов от их энергии — $Y_r(E)$ и $Y_c(E)$ соответственно. Определяемое отношение $\chi(E) = Y_c(E)/Y_r(E)$, называемое относительным выходом, характеризовало совершенство кристаллической решетки исследованных образцов.

Для реализации двухмерного механизма роста пленок в самые начальные стадии — до 3 монослоев — необходимо обеспечивать условия формирования, близкие к равновесным. Низкая плотность потока атомов-компонентов и повышенная температура способствуют установлению более равновесных условий осаждения, усиливают поверхностную диффузию и препятствуют формированию зародышей конкурирующей $c_{||}$ -фазы. Образование блоков альтернативной ориентации приводит к формированию межблочных границ, способствующих сбою ориентированного механизма роста.

В применявшемся технологическом режиме в начальный период устанавливалось пониженное значение удельной мощности магнетронного разряда $\sim 30\%$ от номинального значения, которое составляло $\sim 5 - 6 \text{ W/cm}^2$. Мощность разряда увеличивалась, а температура подложки постепенно снижалась на 20–30 К в течение 20–25 min. Значение температуры подложки в установившемся процессе роста пленки составляло $\sim 1000 \text{ K}$. Результаты исследований сверхтонких пленок показали, что в течение указанного времени происходило формирование около 3 монослоев в режиме послойного роста (механизм Франка–ван дер Мерве) [14,15]. Обнаруживалось каналирование на Ва–У подрешетке, состав пленок был близок к стехиометрическому или имелся малый дефицит меди и бария. Микрофотографии поверхности выявили однородную морфологию, без островков, пор или ”выростов” (outgrowths).

Для стабилизации сверхпроводящей фазы на подложках с малым параметром ξ могут служить катионные и планарные дефекты — угловые и двойниковые границы, краевые дислокации. На определенных стадиях роста развиваются винтовые дислокации, способствующие развитию рельефа поверхности. Как показали термодинамические оценки [15], для применяемых режимов выращивания не существует условий образования равновесной фазы (123), но вероятны различные механизмы дефектообразования и стабилизации перовскитного соединения. Анализ равновесия в системе $\text{YO}_{1.5}\text{-CuO-VaO}$ с применением методов геометрической термодинамики показал, что потенциал Гиббса

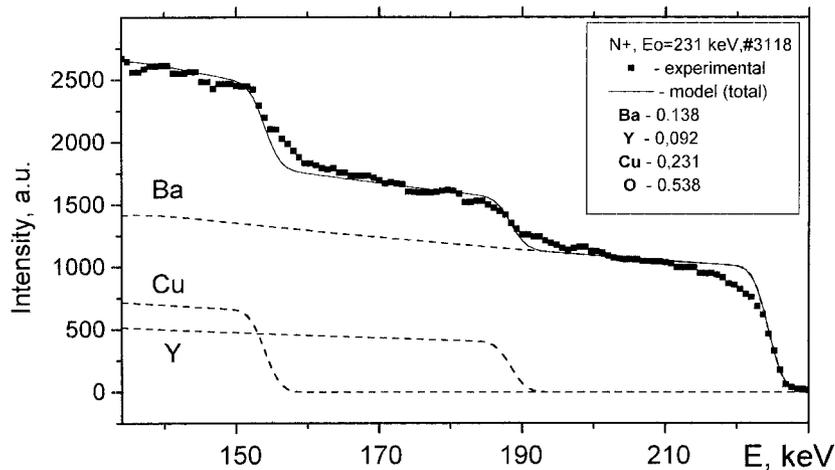


Рис. 1. Определение компонентного состава на пленке YBCO толщиной $1.8 \mu\text{m}$ (№ 3118) по спектру рассеяния ионов азота с энергией 231 keV; соотношение катионных компонентов Y:Ba:Cu составляет 0.92:0.138:0.231 или 2:3:5.

ΔG фазы (123) должен быть понижен с помощью неравновесных дефектов на величину не менее чем 50 kJ/g-atom , т.е. на (20–25)%. Одним из вероятных механизмов катионного дефектообразования является формирование орторомбической фазы с предполагаемым составом (235) [15]. Предположение основано на исследованиях катионного состава YBCO пленок, выращенных на подложках LAO. Пленки, обладающие наиболее высокими критическими характеристиками, отличаются слабым дефицитом бария и меди. Данный вывод согласуется с экспериментальными результатами, полученными в работе [16]. На рис. 1 представлен спектр РИСЭ, полученный при облучении ионами азота образца YBCO/LAO № 3118, обладающего толщиной пленки $\sim 1.8 \mu\text{m}$ и $R_s \approx 0.3 \text{ m}\Omega$. Спектр показал, что пленка имеет состав $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, что соответствует соотношению (235).

На рис. 2, а приведена зависимость $R_s(h)$ для пленок YBCO/LAO, выращенных в установившемся режиме со скоростью $\sim 0.8 \text{ nm/min}$. Изображенная зависимость имеет гиперболический вид и не проявляет экстремумов, подобных отмеченным на пленках YBCO/BSTO/MgO [1–3]. Для сравнения на рис. 2, а показана штриховой линией ранее измеренная

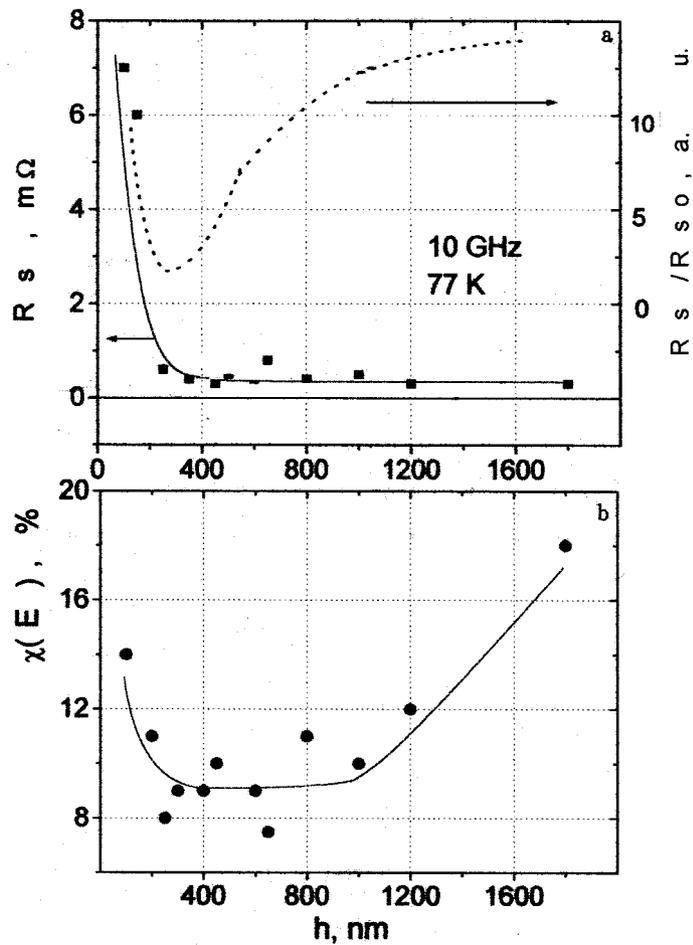


Рис. 2. Зависимость физических характеристик пленок YBCO от толщины h : a — СВЧ поверхностное сопротивление, измеренное на частоте 10 GHz при температуре 77 K; b — относительный выход χ ионов He^+ с начальной энергией ~ 200 keV, определенный по соотношению интенсивности рассеянного потока ионов в режиме каналирования — $Y_c(E)$ к потоку в режиме случайной ориентации — $Y_r(E)$.

зависимость в относительных единицах поверхностного сопротивления R_s/R_{s0} , для которой R_{s0} составляет $\sim 5 \text{ m}\Omega$ на частоте 60 GHz при температуре 4.2 K [3].

Монотонный характер зависимости $R_s(h)$ при толщине пленок менее $1 \mu\text{m}$ согласуется с зависимостью $\chi_s(h)$ — относительного выхода, измеренного по минимуму зависимости $\chi(E)$ у поверхности пленки (близко к максимальной энергии рассеянных ионов). Представленная на рис. 2, *b* графическая зависимость $\chi(E)_s$ отличается от характера зависимости поверхностного сопротивления, изображенной на рис. 2, *a*. Вероятно, послойный механизм роста пленок YBCO на подложках LAO в рассмотренном выше технологическом режиме реализуется до толщины около $1 \mu\text{m}$. При толщине $\sim 500 \text{ nm}$ на поверхности появляются отдельные светлые образования, которые как бы декорируют межблочные и угловые границы. На рис. 3, *a* приведена микрофотография поверхности пленки толщиной $\sim 500 \text{ nm}$. Это связано с тем, что свободная энергия поверхности существенно понижена по линиям планарных дефектов, что способствует закреплению на них зародышей конкурирующей фазы. При увеличении толщины до $\sim 1 \mu\text{m}$ начинаются выход на поверхность пленки винтовых дислокаций, образование трехмерных зародышей основной фазы и послойный рост преобразуется в рост отдельных кристаллитов в виде пирамид и колонн вокруг оси дислокации. На рис. 3, *b* показана морфология поверхности образца № 3118 толщиной $\sim 1.8 \mu\text{m}$, который проявляет ячеистую морфологию с размером отдельного микроблока 250–300 nm. На поверхности наблюдаются отдельные кристаллиты конкурирующей фазы размером около $0.5 \mu\text{m}$. На основании размера микроблока структурно-совершенной фазы можно оценить их плотность $\sim (1-2) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Полученная оценка соответствует значению плотности центров зародышеобразования c_{\perp} -ориентированной фазы, определенной в работе [18]. Образование микроблоков основной фазы и отдельных кристаллитов конкурирующей фазы приводит к возрастанию выхода рассеянных ионов в каналированном режиме — $Y_c(E)$. Однако на зависимости $R_s(h)$ отмеченная особенность механизма роста не проявляется. Вероятно, пленки YBCO/LAO большой толщины (более $1.2 \mu\text{m}$) являются "двухслойными". Эпитаксиальный слой преобразуется в c_{\perp} -высокоориентированный верхний слой, обладающий пирамидальной, колоннообразной структурой, в которой границы микроблоков не содержат конкурирующих фаз и не вносят дополнительных СВЧ потерь.

Дефицит бария и меди в пленках YBCO может обеспечиваться "op-axis" режимом осаждения пленки при невысоком давлении рабочего

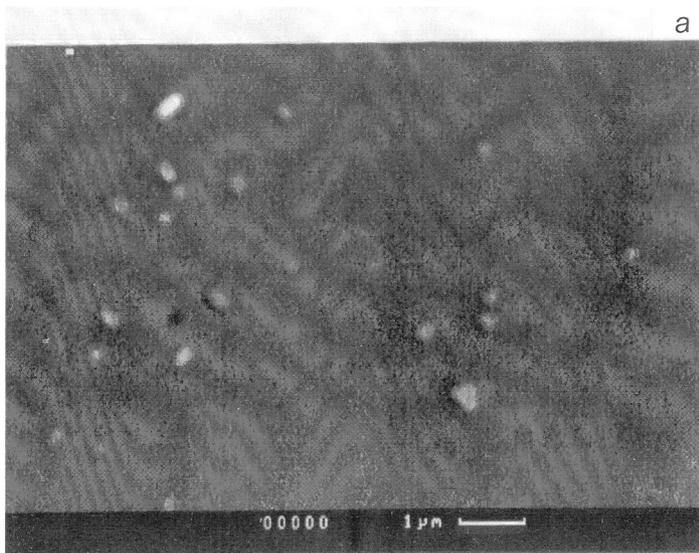


Рис. 3. Морфология поверхности пленок YBCO различной толщины: *a* — эпитаксиальная пленка толщиной ~ 500 nm; *b* — поверхностный высокоориентированный слой пленки толщиной $1.8 \mu\text{m}$ (№ 3118, см. рис. 1).

газа (смесь аргон–кислород) — 30–40 Pa. При расположении подложек в прямой проекции зоны эрозии мишени растущие пленки испытывают воздействие плазмы тлеющего разряда, в результате которого возникает слабый дефицит компонента, наиболее подверженного рераспылению, — бария. Избыточные атомы иттрия в кристаллической решетке занимают позиции бария, что приводит к образованию дефектов замещения типа Y_{Ba} , которые способствуют стабилизации c_{\perp} -ориентированной фазы. Проявляется и другой механизм саморегулирования состава пленок, связанный с выходом на поверхность пленки кристаллитов конкурирующей фазы (предположительно BaCuO_2), которая не содержит атомов иттрия и обладает диэлектрическими свойствами. Структурно-совершенная орторомбическая фаза вытесняет на поверхность зародыши конкурирующей фазы, размеры которых увеличиваются по мере роста пленки. Следует отметить, что кристаллиты конкурирующей фазы могут быть удалены с поверхности пленки почти полностью в результате

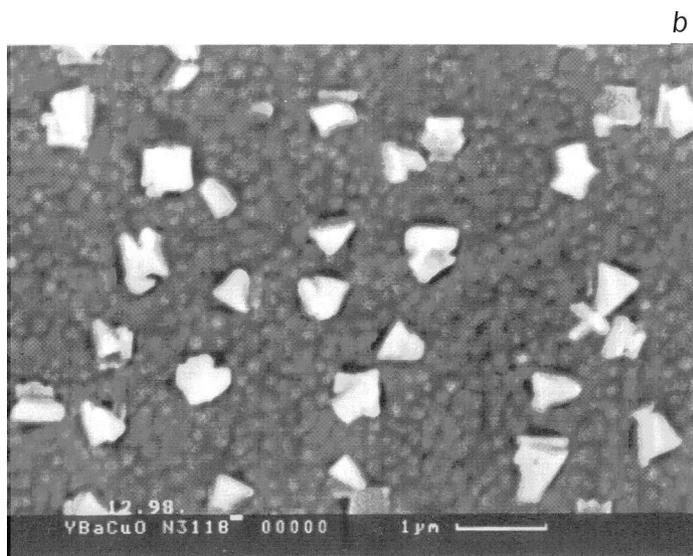


Рис. 3 (продолжение).

обработки в органических жидкостях или ионной очистки (после которых целесообразно провести термообработку пленок в кислороде). На основе измерений электрических параметров пленок YBCO, проявляющих признаки фазы (235), было определено, что T_c образцов достигает 93.5 K, константа Хоуге имеет рекордно низкие значения: $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ при 93 K [12,17]; СВЧ поверхностное сопротивление, измеренное при 77 K на частоте 10 GHz, составляет $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\Omega$.

Таким образом, в работе показана возможность формирования пленок YBCO толщиной до $2 \mu\text{m}$ без увеличения СВЧ поверхностного сопротивления. Вместе с этим на эпитаксиальных, гладких YBCO/LAO структурах отмечено изменение механизма роста при толщине $\sim (1.0 - 1.2) \mu\text{m}$.

Работа выполнена в рамках проектов № 98055 и 98031 по программе "Сверхпроводимость".

Авторы выражают благодарность И.Б. Вендик и О.Г. Вендику за внимание к работе, поддержку и обсуждения, а также Р.Н. Ильину и М.Е. Гаевскому за участие в анализе результатов и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] *Вендик О.Г., Гайдуков М.М., Карманенко С.Ф.* и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 7. С. 69–72. *Vendik O.G., Gaidukov M.M., Karmanenko S.F.* et al. // Proc. Eur. Conf. on HTSC (Ustron, Poland, 1989). Singapore: World Scientific, 1990. P. 521–525.
- [2] *Vendik O.G., Likholetov Yu.V., Karmanenko S.F.* et al. // Physica C. 1991. V. 179. P. 91–95.
- [3] *Karmanenko S.F., Belousov M.V., Davydov V.Ju.* et al. // Supercond. Sci. Technol. 1993. V. 6. P. 23–29.
- [4] *Stork F.J.B., Beal J.A., Roshko A., DeGroot D.C.* et al. // IEEE Trans. on Applied Supercond. 1997. V. 7. P. 1921–1924.
- [5] *Wolf S.A., Krestin V.Z.* // IEEE Trans. on Magn. 1991. V. 27. P. 621–625.
- [6] *Schulz R., Simoneau M., Lanteigne J.* // Physica C. 1994. V. 233. P. 113–123.
- [7] *Карманенко С.Ф., Давыдов В.Ю., Митрофанов А.П., Семенов А.А.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 23. С. 69–74.
- [8] *Бельски М., Гайдуков М.М., Карманенко С.Ф.* и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 10. С. 2953–2958.
- [9] *Gaidukov M.M., Karmanenko S.F., Kozyrev A.B.* et al. // Supercond. Sci. Technol. 1994. V. 7. P. 721–726.
- [10] *Гольман Е.К., Плоткин Д.А., Разумов С.В., Тумаркин А.В.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 5. С. 39–43.
- [11] *Kogan Sh.* Electronic noise and fluctuations in solids. Cambridge: University press, 1996. 354 p.
- [12] *Bobyl A.V., Gaevski M.E., Karmanenko S.F.* et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 1274–1280.
- [13] *Taber R.C., Merchant P., Hiskes R.* et al. // J. Supercond. 1992. V. 5. P. 371–378.
- [14] *Афросимов В.В., Ильин Р.Н., Карманенко С.Ф.* и др. // ФТТ. 1999. Т. 14. В. 4. С. 588–596.
- [15] *Карманенко С.Ф.* // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 1999. № 1.
- [16] *Schneider P., Linker G., Schneider R.* // Physica C. 1996. V. 266. P. 271–277.
- [17] *Bobyl A.V., Karmanenko S.F., Leonov V.N., Suris R.A.* // Conference "Physics at the turn to the 21st century". St.Petersburg: Ioffe institute, 1998. P. 47.
- [18] *Nieh C.W., Anthony L., Josefowicz J.Y., Krajenbrink F.G.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 2138–2141.