

05.4

Распыляемые мишени из фторидных соединений для получения тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников

© В.М. Колешко, А.В. Гулай, А.А. Шевченко, С.А. Жгун

Белорусский национальный технический университет, Минск
E-mail: is@bntu.by

Поступило в Редакцию 28 сентября 2005 г.

Разработан способ формирования распыляемых мишеней из фторидных соединений элементов, входящих в состав тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Изучены физико-механические характеристики разработанных мишеней, параметры процесса их магнетронного распыления и электрофизические свойства получаемых ВТСП-пленок. Установлено, что пленки $YBaCuO$, полученные из мишеней YF_3-BaF_2-Cu , стабильно переходят в сверхпроводящее состояние при температуре 82 К, причем ширина перехода не превышает 3 градусов.

PACS: 74.81.Bd

Одним из традиционных способов формирования тонких пленок, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, является распыление в вакууме мишеней из материалов, которые содержат элементы, входящие в состав ВТСП-пленок. Однако в процессе распыления кислородосодержащих мишеней на основе оксидов или карбонатов элементов, образующих ВТСП-композицию, вследствие различных термодинамических свойств компонентов изменяется стехиометрический состав поверхностного слоя мишени: образуются промежуточные фазы, реакционные поверхности раздела, возникает сегрегация состава. Кроме того, при получении ВТСП-пленок путем распыления материалов, содержащих кислород, происходит бомбардировка подложки частицами с высокой энергией, производящими рераспыление осаждаемого слоя. Указанные факторы служат причиной непрогнозируемого и неконт-

ролируемого изменения химического состава и электрофизических характеристик получаемых ВТСП-пленок.

С учетом изложенного разработан способ формирования распыляемых мишеней из фторидов элементов, входящих в состав ВТСП-пленок, т.е. из смеси соединений, не содержащих кислород. Для получения сверхпроводящих тонких пленок состава $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R — редкоземельный элемент) выбирается следующее соотношение между ингредиентами материала мишени: $\text{RF}_3 : \text{BaF}_2 : \text{CuF}_2 = (0.354-0.565) : 0.848 : 1$, $\text{RF}_3 : \text{BaF}_2 : \text{Cu} = (0.766-1.218) : 1.837 : 1$, $R : \text{BaF}_2 : \text{CuF}_2 = (0.215-0.424) : 0.848 : 1$ (по массе) [1]. Приведенные составы характерны для случая получения мишеней, которые распыляются в условиях, обеспечивающих стехиометрическое соотношение между элементами в осаждаемой пленке. Например, при магнетронном распылении мишени стехиометрия соблюдается, когда подложка имеет достаточно низкую температуру, не превышающую 473 К, а также обеспечено относительно большое расстояние между мишенью и подложкой, исключаяющее процесс рераспыления пленки. В случае небольших расстояний между мишенью и подложкой или при увеличении температуры подложки до 673–1053 К происходит снижение содержания бария и меди в осаждаемой пленке, что требует соответствующего повышения концентрации их фторидных соединений в материале мишени. Аналогичные посылки были положены в основу определения концентрации фторидных соединений в материале мишеней для получения висмутовых ВТСП-пленок, имеющих сверхпроводящие фазы 2–2–1–2 и 2–2–2–3.

Изготавливались мишени диаметром 93 mm и толщиной 3 mm из смеси порошков YF_3 , BaF_2 , Cu в пропорции, обеспечивающей соотношение элементов $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$; $1 : 2.2 : 3.3$; $1 : 2.8 : 3.3$. Смеси порошков предварительно измельчались и гомогенизировались с помощью планетарной шаровой мельницы САНД-1 с халцедоновыми размольными шарами в течение 6–8 h в гексане при скорости вращения 340 1/min. Для удаления следов влаги смеси подсушивались в вакуумном сушильном шкафу при 423 К, выдерживались в течение 2–4 h и охлаждались до комнатной температуры. Прессовались мишени методом импульсного нагружения: исходная шихта засыпалась в контейнер из мягкой стали, закрывающийся плотно подогнанным пуансоном, а сверху устанавливался заряд взрывчатого вещества со средствами подрыва. При иницировании заряда взрывчатого вещества в течение ко-

роткого промежутка времени ($\sim 10^{-6}$ s) выделяется механическая энергия, достаточная для уплотнения композиции. В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит 6ЖВ (21% TNT + 79% NH_3NO_2). Давление и скорость детонации варьировались в пределах соответственно 2–4 ГПа и $2\text{--}5 \cdot 10^3$ m/s за счет изменения высоты заряда взрывчатого вещества.

Рентгенофазовый анализ смесей до и после импульсного прессования показал, что их фазовый состав в процессе нагружения практически не изменяется. Особый интерес представляют исследования структуры материала, от которой зависит насыщение мишени газами, выделение их в вакуумной камере и, в конечном итоге, воспроизводимость параметров процесса распыления и качество ВТСП-пленок. Поэтому после выполнения операций механического шлифования и полирования образцов получаемого материала изучалась его микроструктура с использованием методов оптической и электронной микроскопии (рис. 1). Для изготовления металлографических шлифов применялся порошок Al_2O_3 со средними размерами частиц 1–2 μm . По данным оптической металлографии, проведенной на микроскопе „Polyvar“ (Австрия), образец $\text{YF}_3\text{--BaF}_2\text{--Cu}$ многофазный, причем распределение фаз по объему образца достаточно однородное. Измерения микротвердости H_μ на твердомере „Mikromet“ (Швейцария) при нагрузке 25 g позволили установить, что микротвердость матричной фазы материала существенно ниже значений, характерных для традиционных керамических материалов, и составляет 165 ± 26 kg/mm².

Для получения более полной информации о структуре материала мишени проводились исследования изломов образцов на сканирующем электронном микроскопе „CamScan“ (Англия). Отмечается высокая плотность спрессованного материала, картина изломов представляет собой беспорядочно сросшиеся кристаллы размером ~ 10 μm , напоминающие островки плавления. Если учесть большую скорость деформации при импульсном нагружении, кратковременное и значительное повышение температуры образца, высокий коэффициент трения между частицами порошка, то вполне допустимо предположение о сглаживании поверхности частиц, их измельчении и частичном оплавлении. Встречающиеся сферические полости, по-видимому, отрицательно влияют на механическую прочность материала, так как при разрушении образца поверхность излома часто проходит через эти полости. Изучение пористости материала мишени выполнялось с использованием

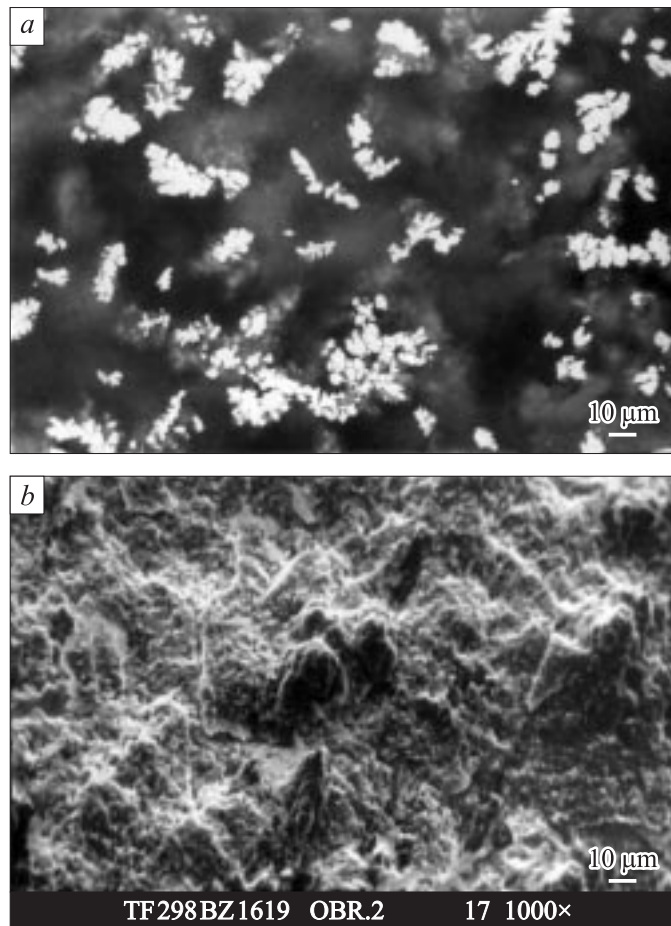


Рис. 1. Микроструктура материала мишени по данным оптической металлографии (а) и растровой электронной микроскопии (б).

автоматического анализатора изображения „Minimagiscan“ (Англия). Установлено, что относительная пористость образца, формируемого при скорости детонации $4 \cdot 10^3$ m/s, равна $5 \pm 2\%$. Средние значения размеров пор в объеме материала составили: площади — $0.272 \pm 0.038 \mu\text{m}^2$; длины — $0.500 \pm 0.040 \mu\text{m}$; ширины — $0.280 \pm 0.024 \mu\text{m}$. Гистограмма

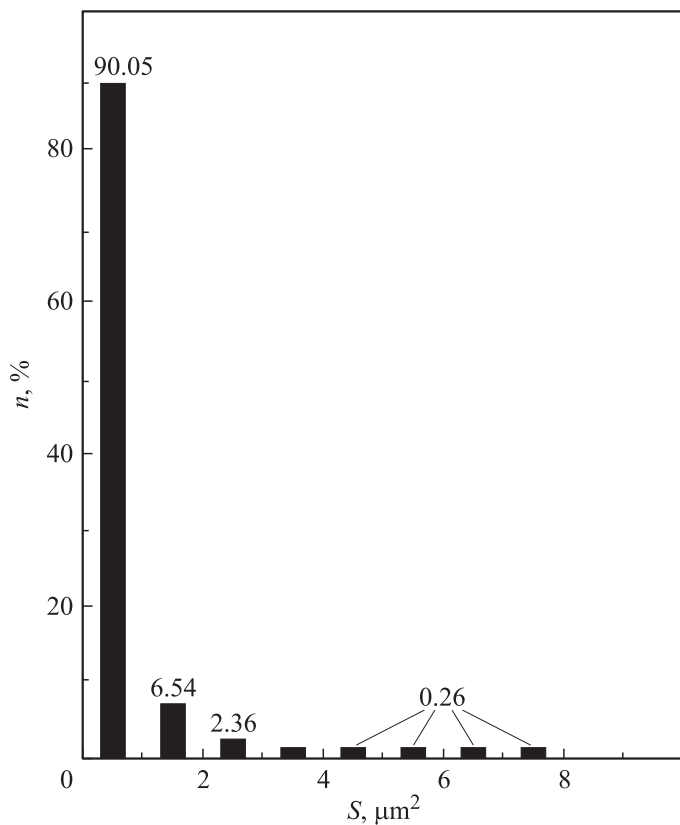


Рис. 2. Гистограмма распределения значений площади пор на поверхности излома мишени (S — площадь поры; n — количество пор).

распределения значений площади пор, выходящих на поверхность излома образца, приведена на рис. 2.

Распыление мишеней из фторидных соединений осуществлялось высокочастотным магнетронным методом в среде аргона при давлении 0.13–2.66 Pa и мощности высокочастотных колебаний 50–150 W. После распыления мишени в течение ~ 100 h в изломе образца наблюдается значительно большее количество пор, чем в исходном образце — 10–20%. Это связано, вероятно, с разогревом мишени в процес-

се распыления и, следовательно, с диффузионной коагуляцией пор (объединением мелких пор в более крупные). В процессе магнетронного распыления происходит, по-видимому, частичное спекание материала мишени, о чем свидетельствует сравнительно большая связность частиц материала. В качестве подложек при получении ВТСП-пленок использовались пластины титаната стронция, их оптимальная температура составляла 293 К. Формирование сверхпроводящей фазы 1–2–3 проводилось путем отжига образцов в смеси азота с насыщенным водяным паром при температуре 973–1073 К и охлаждения в среде сухого кислорода. Тонкие ВТСП-пленки, полученные при распылении мишеней из фторидных соединений, стабильно переходят в сверхпроводящее состояние при температуре 82 К. Ширина сверхпроводящего перехода не превышает 3 градусов, критический ток при 77 К составляет не менее 10^5 А/см².

Список литературы

- [1] *Колешко В.М., Гулай А.В.* и др. Способ получения мишеней для осаждения ВТСП-пленок. Патент РФ № 2064717.