

02,13

## Исследование изолирующей области планарных сверхпроводниковых YBCO-структур, формируемых методом задающей маски

© Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин<sup>¶</sup>, Е.В. Скороходов, П.А. Юнин

Институт физики микроструктур РАН,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: parafin@ipmras.ru

Рассмотрено развитие нового способа формирования планарных структур на основе высокотемпературного сверхпроводника YBCO — метода „задающей маски“. Суть метода заключается в том, что на исходной подложке создается маска, а после осаждения YBCO сверхпроводящие элементы оказываются сформированными в заданных локальных окнах маски, а между ними образуются разделительные области. Такие условия роста позволяют получать сверхпроводящие элементы микронного размера с высокими электрофизическими параметрами и гладкой поверхностью.

Исследовано влияние параметров задающей маски из аморфного оксида церия на изолирующие свойства получаемых разделительных областей при изготовлении планарных структур на подложках из сапфира и фианита с эпитаксиальными подслоями оксида церия.

Работа поддержана РНФ, проект № 16-19-10478. Использовано оборудование ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46646.29NN

Формирование топологии схемы является критически важным этапом при изготовлении планарных структур на основе пленок высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (YBCO), который существенно влияет на их конечные параметры. Это связано с высокой чувствительностью свойств YBCO-пленок к внешним воздействиям. Топологию структур на основе пленок YBCO формируют различными способами: ионным травлением [1,2], ионной имплантацией [3,4], химическим травлением. Общим во всех указанных методах, несмотря на большое количество модификаций, является то, что сначала на всю поверхность подложки осаждается сверхпроводящая пленка YBCO, а затем формируется топология сверхпроводящего устройства. Нами предложен и развивается новый способ формирования топологии планарных структур на основе высокотемпературного сверхпроводника YBCO — метод „задающей маски“ (ЗМ). Принципиальное отличие метода ЗМ от указанных выше методов заключается в том, что на исходной подложке создается маска, и после осаждения YBCO сверхпроводящие элементы оказываются сформированными в заданных окнах (локальных областях) маски, а между ними образуются разделительные области.

Таким образом, метод ЗМ позволяет формировать сверхпроводящие устройства [5] минуя процесс травления пленок YBCO, которые очень чувствительны к внешним воздействиям.

Пленки YBCO с наилучшими электрофизическими характеристиками получаются при отклонении интегрального катионного состава от стехиометрии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  в сторону его обогащения медью. В этой ситуации

„лишняя“ медь образует преципитаты  $\text{CuO}_x$  с высокой плотностью, которые могут достигать микронных размеров. В этой связи формирование структур на основе джозефсоновских контактов и структур с малыми размерами осуществляется на гладких пленках, которые имеют пониженные электрофизические параметры [6]. Нами обнаружен следующий эффект — в условиях роста, когда обеспечиваются высокие электрофизические параметры YBCO и на больших, открытых для роста областях в задающей маске плотность преципитатов велика, в локальных областях микронных размеров может вырасти гладкая пленка полностью свободная от преципитатов [7]. Этот эффект открывает возможность получения сверхпроводящих элементов микронного размера не содержащих преципитаты и в то же время обладающих высокими электрофизическими параметрами, что очень важно при изготовлении структур с большим числом элементов [8]. Также этот эффект может быть использован для изготовления многослойных структур и структур для изучения поперечного (вдоль оси  $c$ ) транспорта тока в YBCO-пленках [9].

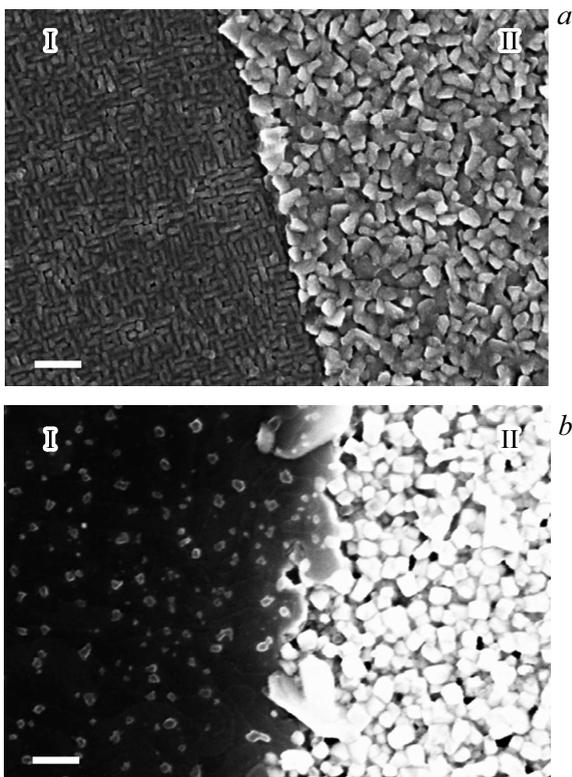
Последовательность формирования сверхпроводниковых структур методом ЗМ следующая:

— на подложке формируется маска из фоторезиста, после чего при комнатной температуре на подложку напыляется слой аморфного оксида церия ( $\text{coldCeO}_2$ );

— фоторезист вместе с напыленной на него пленкой  $\text{coldCeO}_2$  удаляется с подложки в ацетоне в ультразвуковой ванне (lift-off). Таким образом, на подложке образуется ЗМ из аморфной пленки оксида церия, в которой вскрыты окна для последующего формирования в них сверхпроводящих элементов;

— в завершении на подложку осаждается YBCO при температуре эпитаксиального роста. В результате, в окнах маски, на поверхности исходной подложки, получаются сверхпроводящие элементы заданного рисунка, а между ними — разделительные области.

В работе [10] метод ЗМ был нами опробован на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а в качестве материала ЗМ использовался аморфный оксид церия. Пленки YBCO, осажденные в используемых нами режимах магнетронного напыления непосредственно на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , представляют собой изолятор. Поэтому после формирования ЗМ на подложку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осаждался оксид церия при температуре  $T_d = 900^\circ\text{C}$  ( $\text{hotCeO}_2$ ). В результате этого в окнах маски формировался подслоя эпитаксиального оксида церия ( $\text{epiCeO}_2$ ) с характерной величиной полуширины кривой качания рентгеновского отражения  $\Delta\omega = 0.25\text{--}0.50^\circ$ , а в областях, где на подложке осталась пленка  $\text{coldCeO}_2$  — нетекстурированный поликристалл  $\text{CeO}_2$ . Для создания задающей маски на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовался слой  $\text{coldCeO}_2$  толщиной 50–100 nm. Толщина подслоя  $\text{epiCeO}_2$  в окнах маски составляла 40–50 nm. На рис. 1, *a* показана область границы между окном в маске для формирования сверхпроводящего



**Рис. 1.** SEM-изображения поверхности образцов на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *a* — образец после осаждения слоя  $\text{hotCeO}_2$ : область I — эпитаксиальный подслоя  $\text{CeO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , область II — поликристаллический  $\text{CeO}_2$ . *b* — тот же образец после осаждения YBCO: область I — сверхпроводящая пленка YBCO, область II — изолятор. Увеличение — 300 000 раз, метка — 100 nm.

**Таблица 1.** Характеристики YBCO-мостиков, полученных на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2\text{-coldCeO}_2$  при различной толщине слоя аморфного оксида церия. ( $\rho$  — удельное сопротивление при комнатной температуре,  $T_c$  — критическая температура,  $J_c$  — плотность критического тока при  $T = 77\text{ K}$ ,  $\gamma$  — отношение удельных сопротивлений при комнатной температуре и при  $T = 100\text{ K}$ )

Толщина слоя $\text{coldCeO}_2$ , nm	0	20	100
$\rho$ , $\mu\text{, Ohm} \cdot \text{cm}$	360	390	720
$T_c$ , K	90.5	90.5	89.0
$J_c$ , MA/cm <sup>2</sup>	3.1	2.9	0.63
$\gamma = \rho_{300\text{ K}}/\rho_{100\text{ K}}$	3.19	3.18	2.84

элемента и разделительной областью. Та же область подложки после осаждения YBCO показана на рис. 1, *b*.

В настоящей работе рассмотрено влияние параметров ЗМ из аморфного оксида церия на свойства получаемых разделительных изолирующих областей на сапфировых и фианитовых подложках, на всю поверхность которых был предварительно нанесен подслоя эпитаксиального оксида церия ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  и  $\text{YSZ-epiCeO}_2$ ). На таких подложках, в отличие от подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без подслоя, в стандартных режимах магнетронного напыления растут высококачественные сверхпроводящие пленки.

Оксид церия наносился распылением керамической мишени состава  $\text{CeO}_2$  излучением эксимерного лазера LPX 200 (длина волны  $\lambda = 248\text{ nm}$ ) в атмосфере кислорода при давлении  $P = 20\text{ Pa}$ . Пленки YBCO осаждались методом магнетронного напыления в стандартных условиях для эпитаксиального роста YBCO [11] при температуре подложки  $T_d = 800\text{--}850^\circ\text{C}$  и давлении газовой смеси  $\text{Ar}(50\%)/\text{O}_2$   $P = 75\text{ Pa}$ . Рентгенодифракционный анализ полученных пленок проводился на дифрактометре Bruker D8 Discover. Поверхностная морфология образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Supra 50VP (изготовитель ZEISS, Германия). Для получения SEM-изображения диэлектрических поверхностей исследуемые образцы покрывались тонким (5–10 nm) слоем ванадия. Серебряные контакты к образцам наносились термическим испарением через металлическую маску. Электрические измерения проводились стандартным четырехзондовым методом.

Особенности, возникающие при формировании рисунка методом ЗМ на подложках, пригодных, в отличие от сапфира без подслоя, для эпитаксиального роста пленок YBCO, видны на следующем примере. На подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  описанным выше способом была сформирована задающая маска для получения мостиков шириной 4 и 10  $\mu\text{m}$ . После осаждения на поверхность образца слоя  $\text{hotCeO}_2$  в окнах маски образовалась подложка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  (см. рис. 1, *a*, область I). Далее, на третью часть подложки через маску была напылена

**Таблица 2.** Характеристики образцов с различной толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$ . ( $I_c$  — критический ток при  $T = 77$  К. Ширина тестового мостика  $4 \mu\text{m}$ )

№	Толщина слоя $\text{coldCeO}_2$ , nm	Эффективная толщина YBCO, nm	Сопротивление между чипами при $T = 300$ К, Ohm	Параметры областей между чипами	Параметры мостиков
1	100	80	$R = 8.7$	$T_c = 89$ К $I_c = 194$ mA	Чипы закорочены
2	200	80	$R = 41.0$	$T_c = 78$ К $I_c = 1$ mA	Чипы закорочены
3	1200	200	$R = 4 \cdot 10^6$	$R > 1.5 \cdot 10^8$ Ohm при $T = 77$ К	$T_c = 90.7$ К и $J_c = 3.0$ MA/cm <sup>2</sup> при 77 К

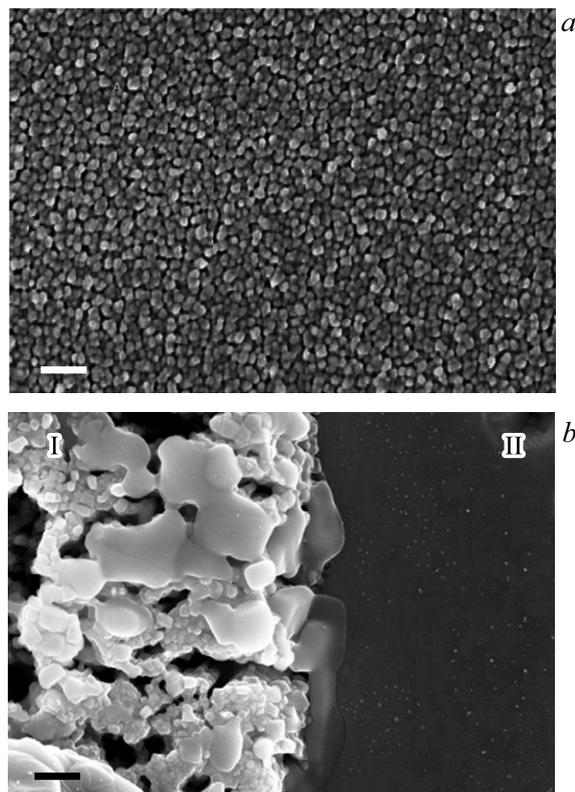
пленка  $\text{coldCeO}_2$  толщиной 100 nm, на другую треть — пленка  $\text{coldCeO}_2$  толщиной 20 nm, на оставшуюся треть пленка  $\text{coldCeO}_2$  не напылялась. Затем на всю подложку напылили слой YBCO. Объем осажденного материала ВТСП характеризуется толщиной эпитаксиальной сверхпроводящей пленки YBCO, выросшей на поверхности эпитаксиального оксида церия. В областях подложки, где присутствует  $\text{coldCeO}_2$ , осаждается такое же количество материала, и поэтому для характеристики количества материала, осажденного на всю подложку, мы введем эффективную осаждаемую толщину YBCO. В данном случае на всю подложку осаждался слой YBCO с эффективной толщиной 400 nm. Далее были сформированы серебряные контакты к мостикам. Характеристики полученных мостиков представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1., небольшая толщина  $\text{coldCeO}_2$  на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  не препятствует росту сверхпроводящей пленки YBCO. Следовательно, сформировать задающую маску на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  простым нанесением тонкого слоя  $\text{coldCeO}_2$  не удастся.

Поэтому нами были рассмотрены два варианта формирования ЗМ с высоким сопротивлением разделительной области: первый — увеличение толщины слоя  $\text{coldCeO}_2$ , второй — формирование ЗМ с помощью двухслойной структуры  $\text{coldCeO}_2 + \text{hotCeO}_2$ .

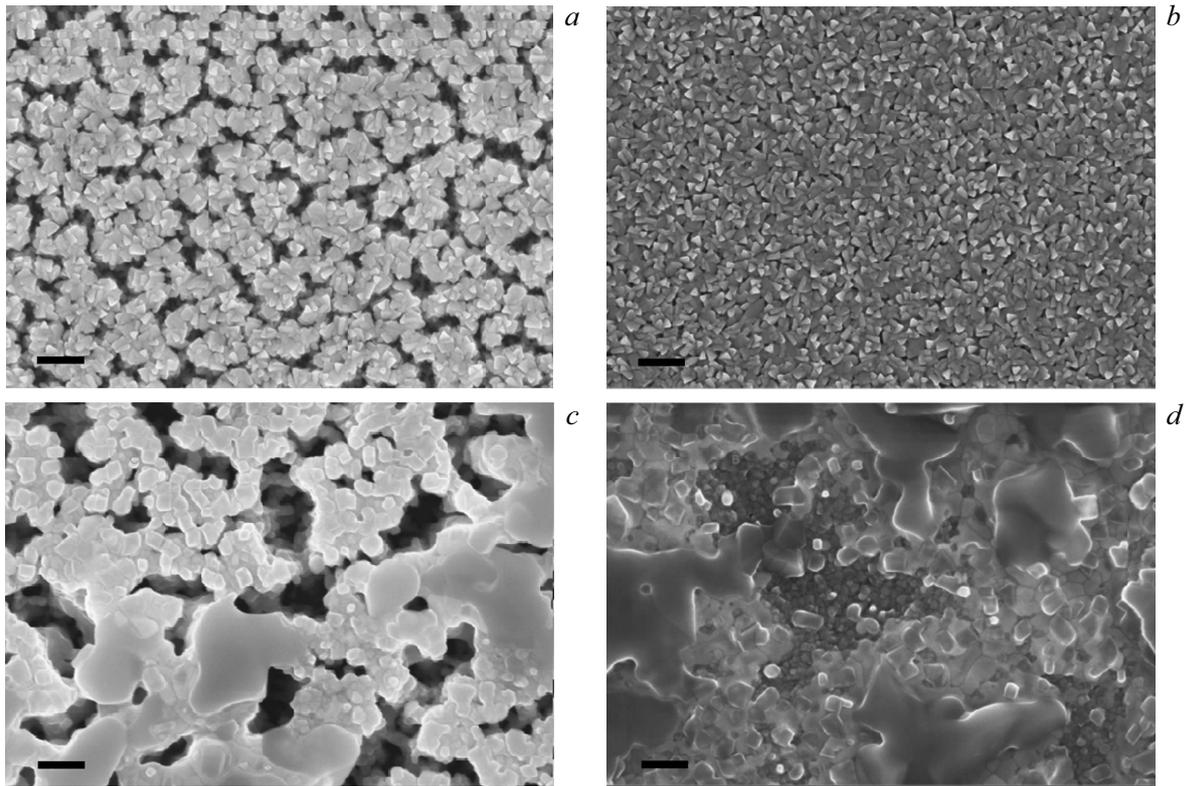
Для определения величины сопротивления разделительных областей с ЗМ различной толщины, на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  были изготовлены образцы с толщиной  $\text{coldCeO}_2$  100, 200 и 1200 nm. Затем на приготовленные образцы осаждали YBCO с эффективной толщиной 80, 80 и 250 nm, соответственно. Параметры изготовленных структур указаны в табл. 2. Сопротивление между чипами, содержащими тестовые мостки, характеризует изолирующие свойства разделительной области. Ширина сверхпроводящей области чипа равнялась  $800 \mu\text{m}$ , расстояние между соседними чипами —  $100 \mu\text{m}$ . В случае толщин  $\text{coldCeO}_2$  100 и 200 nm даже при небольшой эффективной толщине осаждаемого YBCO — 80 nm разделительная область обладает сверхпроводящими свойствами. Для образца с толщиной ЗМ 1200 nm при эффективной толщине YBCO

250 nm — сопротивление между чипами при  $T = 77$  К составило величину  $R > 1.5 \cdot 10^8$  Ohm. Таким же оказалось сопротивление между чипами при  $T = 77$  К и толщине  $\text{coldCeO}_2$  1200 nm для аналогичных структур на подложках YSZ-epiCeO<sub>2</sub>.

На рис. 2, *a* показана морфология поверхности слоя  $\text{coldCeO}_2$  толщиной 1200 nm на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$ . Видно, что слой представляет собой



**Рис. 2.** SEM-изображения поверхности образцов. *a* — поверхность слоя  $\text{coldCeO}_2$  толщиной 1200 nm на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$ . Увеличение — 300 000 раз, метка — 100 nm. *b* — граница между сверхпроводящим мостиком (область II) и разделительной областью (область I) после осаждения YBCO. Увеличение — 150 000 раз, метка — 200 nm.



**Рис. 3.** SEM-изображения поверхности двухслойных структур  $\text{coldCeO}_2 + \text{hotCeO}_2$  с разными толщинами слоя  $\text{coldCeO}_2$  на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  до (*a, b*) и после (*c, d*) осаждения YBCO. (*a, c*) — толщина слоя  $\text{coldCeO}_2$  1200 nm. (*b, d*) — толщина слоя  $\text{coldCeO}_2$  100 nm. Увеличение — 150 000 раз, метка — 200 nm.

сплошную зернистую пленку из частиц размером 30–40 nm. На рис. 2, *b* показано SEM-изображение поверхности образца после осаждения YBCO на подложку с ЗМ-толщиной 1200 nm. Как можно видеть, морфология разделительной области (I) изменилась коренным образом: сформировалась очень развитая, содержащая разрывы поверхность. Поверхность образцов с меньшей толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  имеет сходную морфологию (SEM-фото не приведены).

Рентгенофазовый анализ структуры, полученной в условиях, аналогичных условиям формирования разделительной области в образце с ЗМ-толщиной 1200 nm и эффективной толщиной YBCO 200 nm (рис. 2, *b*, область I), показал наличие сверхпроводящей эпитаксиальной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  в количестве около десяти процентов от количества сверхпроводящей фазы, сформировавшейся на мостиках. По-видимому, даже при толщине слоя  $\text{coldCeO}_2$  1200 nm глубина части разрывов достигает подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$ , и там растет сверхпроводящая фаза YBCO, состоящая из отдельных островков. Такие островки могут закорачивать сверхпроводящие элементы при изготовлении схем с малыми расстояниями между ними. Отметим, что на пленке сверхпроводника вблизи границы с изолирующей областью преципитаты отсутствуют (см. рис. 2, *b*, область II) и она имеет совершенно гладкую поверхность.

Нами также была рассмотрена возможность формирования ЗМ в виде двухслойной структуры:  $\text{coldCeO}_2 + \text{hotCeO}_2$ . (Разделительная область такой структуры (см. рис. 1, *a*, область II), образуется при использовании метода ЗМ для подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перед осаждением YBCO.) Для этого на подложку  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  последовательно, через маску, осаждали  $\text{coldCeO}_2$  таким образом, чтобы на ней образовались три области с толщинами слоя  $\text{coldCeO}_2$  100, 500 и 1200 nm. Затем на всю подложку был напылен слой  $\text{hotCeO}_2$  толщиной 50 nm, после чего подложка была разрезана на две части.

Одна половина подложки, после напыления ванадия, была использована для получения SEM-изображений. На рис. 3, *a* показана область с толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  1200 nm. Поверхность области с толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  500 nm имеет сходную морфологию (SEM-фото не приведено), но площадь разрывов больше. На рис. 3, *b* показана область с толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  100 nm. Морфология этой области подобна структуре поликристаллического  $\text{CeO}_2$  на сапфире (см. рис. 1, *a*, область II) и резко отличается от морфологии двух других областей. На SEM-фото видно достаточно плотное покрытие из гранулированных зерен. Размер видимых разрывов порядка 10–50 nm. Латеральный размер зерен пленки 40–80 nm.

**Таблица 3.** Сопротивление между контактами в образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2/(\text{coldCeO}_2 + \text{hotCeO}_2)/\text{YBCO}$  с различной толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  при комнатной ( $T = 300\text{ K}$ ) температуре и при  $T = 77\text{ K}$

Толщина слоя $\text{coldCeO}_2$ , nm	1200	500	100
$R(T = 300\text{ K}), \text{ Ohm}$	$1.5 \cdot 10^8$	145	$1.5 \cdot 10^4$
$R(T = 77\text{ K}), \text{ Ohm}$	$1.5 \cdot 10^8$	24	$1.5 \cdot 10^8$

На вторую половину подложки напылили слой YBCO с эффективной толщиной 160 nm. На рис. 3, *c, d* представлены SEM-изображения областей с толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  100 nm и 1200 nm после осаждения YBCO. В табл. 3. приведены результаты измерений сопротивления  $R$  между контактами, напыленными через маску на все три области подложки. Размеры контактов 400–600  $\mu\text{m}$ , расстояние между контактами 250  $\mu\text{m}$ .

Из сравнения данных табл. 3. и данных по сопротивлению разделительной области в случае однослойной ЗМ (табл. 2), а также сравнения структуры поверхностей, представленных на рис. 2, *b*, область I и рис. 3, *c*, можно заключить, что напыление тонкого (50 nm) слоя  $\text{hotCeO}_2$  слабо влияет на свойства разделительной области с толщиной слоя  $\text{coldCeO}_2$  1200 nm. В то же время, напыление  $\text{hotCeO}_2$  на слой  $\text{coldCeO}_2$  толщиной 100 nm приводит к образованию плотной, без разрывов, пленки поликристаллического  $\text{CeO}_2$  (рис. 3, *b*). В процессе осаждения YBCO разрывы в этой области также не образуются (рис. 3, *d*). В результате получается разделительная область с высоким сопротивлением (табл. 3.). Интересно отметить, что при промежуточной толщине слоя  $\text{coldCeO}_2$ , равной 500 nm, сопротивление разделительной области мало.

Далее, на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  методом двухслойной задающей маски были изготовлены мостики шириной 10  $\mu\text{m}$ . Толщина слоя  $\text{coldCeO}_2$  на двух образцах составляла 1200 и 100 nm, слоя  $\text{hotCeO}_2$  — 50 nm, пленки YBCO — 160 nm. Сопротивление между чипами при комнатной и азотной температурах для обоих образцов превысило  $1.5 \cdot 10^8\text{ Ohm}$ , плотность критического тока на сверхпроводящих мостиках составила  $3 \cdot 10^6\text{ A/cm}^2$ .

Результаты проведенных экспериментов позволяют сделать следующие выводы. Метод задающей маски был успешно использован для изготовления тестовых структур на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  и  $\text{YSZ-epiCeO}_2$ , которые, в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пригодны для роста высококачественных эпитаксиальных пленок YBCO.

Высокое сопротивление разделительных областей на этих подложках было получено при толщине однослойной задающей маски (пленки  $\text{coldCeO}_2$ ) равной 1200 nm.

Формирование задающей маски на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-epiCeO}_2$  и  $\text{YSZ-epiCeO}_2$  в виде двухслойной структуры:  $\text{coldCeO}_2 + \text{hotCeO}_2$  показало, что ее

морфология существенным образом зависит от толщины слоя  $\text{coldCeO}_2$ . При толщинах этого слоя в 500 и 1200 nm морфология ЗМ характеризуется резкой неоднородностью и разрывами, и практически совпадает с морфологией однослойной задающей маски. В тоже время, при толщине слоя  $\text{coldCeO}_2$  100 nm, задающая маска представляет собой плотное покрытие из гранулированных зерен  $\text{CeO}_2$ . В результате, высокое сопротивление разделительных областей в тестовых структурах с двухслойной ЗМ было получено в случае толстого (1200 nm) и тонкого (100 nm) слоя  $\text{coldCeO}_2$ . При промежуточной (500 nm) толщине слоя  $\text{coldCeO}_2$  сопротивление разделительных областей оказалось на несколько порядков ниже, чем в двух других вариантах как при комнатной, так и при азотной температурах.

## Список литературы

- [1] E. Il'ichev, L. Dörrer, F. Schmidl, V. Zakosarenko, P. Seidel, G. Hildebrandt. Appl. Phys. Lett. **68**, 708, (1996).
- [2] M.I. Faley, U. Poppe, K. Urban, V.Yu. Slobodchikov, Yu.V. Maslennikov, A. Gapelyuk, B. Sawitzki, A. Schirdewan. Appl. Phys. Lett. **81**, 2406, (2002).
- [3] W. Lang, M. Marksteiner, M.A. Bodea, K. Siraj, J.D. Pedarnig, R. Kolarova, P. Bauer, K. Haselgrübler, C. Hasenfuss, I. Beinik, C. Teichert. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **272**, 300, (2012).
- [4] M. Malnou, C. Feuillet-Palma, C. Ulysse, G. Faini, P. Febvre, M. Sirena, L. Olanier, J. Lesueur, N. Bergeal. J. Appl. Phys. **116**, 074505 (2014)
- [5] D.V. Masterov, A.E. Parafin, L.S. Revin, A.V. Chiginev, E.V. Skorokhodov, P.A. Yunin, A.L. Pankratov. Supercond. Sci. Technol., **30**, 025007, (2017).
- [6] Ceraco ceramic coating GmbH. Data sheet HTS coatings. <http://www.ceraco.de/hts-films>.
- [7] L.S. Revin, A.L. Pankratov, A.V. Chiginev, D.V. Masterov, A.E. Parafin, S.A. Pavlov. Proc. of 16th (ISEC'2017) DOI: 10.1109/ISEC.2017.8314206.
- [8] A.M. Klushin, M. He, S.L. Yan, N. Klein. Appl. Phys. Lett. **89**, 232505, (2006).
- [9] P.V. Komissinski, E. Il'ichev, G.A. Ovsyannikov, S.A. Kovtonyuk, M. Grajcar, R. Hlubina, Z. Ivanov, Y. Tanaka, N. Yoshida, S. Kashiwaya. Europhys. Lett., **57**, 585 (2002).
- [10] Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, П.А. Юнин. ПЖТФ **42**, 82, (2016).
- [11] Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, П.А. Юнин. ЖТФ **85**, 109, (2015).

Редактор К.В. Емцев