

05;11;12

## 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

Институт физики микроструктур РАН,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: SVG@ipm.sci-nnov.ru

(Поступило в Редакцию 24 января 2008 г.)

Исследованы временные зависимости напряжения разряда и скорости роста эпитаксиальных пленок Y–Ba–Cu–O в магнетронной напылительной системе *on-axis* конфигурации. Установлено, что при распылении керамической мишени Y–Ba–Cu–O напряжение разряда и скорость осаждения сверхпроводящей фазы уменьшаются со временем и выходят на „квазистационарный“ режим по экспоненциальной зависимости. При давлении 100 Па уменьшение значения индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени с 1200 G до 600 G приводит к увеличению напряжения разряда на 25–30%, а скорость осаждения пленок возрастает более чем в два раза. Полученные пленки имеют высокие электрофизические параметры, что продемонстрировано на примере высокочастотного контура: собственная добротность контура на частоте 64.5 МГц составила  $2.7 \cdot 10^5$ .

PACS: 74.78.Bz, 85.40.Sz.

### Введение

Получение тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) методами магнетронного распыления проводят, как правило, при повышенных давлениях рабочей смеси — в десятки и сотни паскалей [1–3]. Столь высокие давления необходимы для термализации частиц плазмы тлеющего разряда и отраженных нейтралов [4]. Бомбардировка растущей пленки высокоэнергетичными частицами приводит к изменению ее элементарного („катионного“) состава вследствие селективной десорбции адатомов. Катионный состав определяет все основные структурные и электрофизические характеристики пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Это обстоятельство наиболее критично для магнетронных напылительных систем (MPC) *on-axis* конфигурации — когда подложка располагается на оси, перпендикулярной поверхности мишени. Для современных MPC такой конструкции, привлекательной с точки зрения простоты и надежности, приводимые значения скорости осаждения YBCO-пленок составляют  $\sim 90 \text{ nm/h}$  [1,2]. Вопрос о физических механизмах, определяющих скорость роста YBCO-пленок и возможность ее увеличения, является очень важным с точки зрения применения пленок в высокочастотных приборах и „Large Scale“ приложений [5–7] — проводов, токовыводов, ограничителей тока.

Помимо параметров MPC (тока разряда, рабочего давления и расстояния мишень-подложка) скорость осаждения YBCO-пленок может определяться и физическим состоянием мишени. В работе [8] указывалось на долговременные существенные изменения скорости осаждения, связанные с изменением свойств мишени, было также обнаружено, что в начальных циклах напыления получают YBCO-пленки, обогащенные медью (до 65 at.%) и иттрием (до 30 at.%). В последующих

циклах напыления содержание Cu и Y в пленках уменьшалось и достигало стехиометрических значений за  $\sim 40 \text{ h}$  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 [9]. 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 h распыления мишени. В работе [10] исследовался катионный состав YBCO-пленок, полученных *on-axis* магнетронным распылением мишени состава  $\text{Y}_{1.0}\text{Ba}_{6.6}\text{Cu}_{8.3}\text{O}_x$ . Было установлено, что даже при таком смещении состава мишени относительно стехиометрии 1–2–3, YBCO-пленки стехиометрического 1–2–3 состава получают только после 50 h предварительного распыления мишени.

В работе [11] нами была представлена планарная MPC, позволяющая получать YBCO-пленки высокого качества, пригодные для высокочастотных (ВЧ) применений. В настоящей работе подробно прослежена динамика изменений скорости осаждения пленок и напряжения магнетронного разряда в зависимости от общего времени распыления мишени. Кроме того, исследовано влияние величины индукции магнитного поля у поверхности мишени на напряжение разряда, скорость роста и свойства получаемых пленок.

### Методика эксперимента

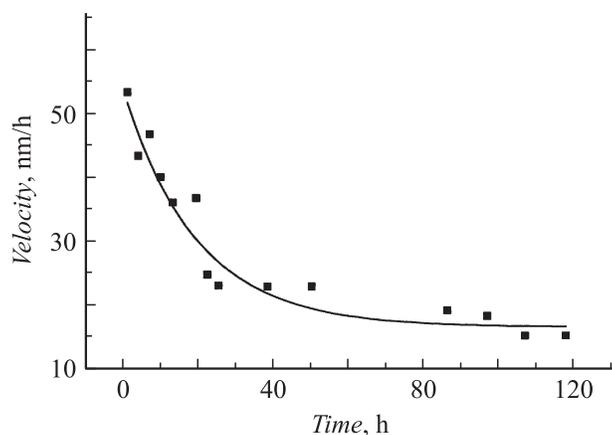
Экспериментальная установка — MPC на постоянном токе *on-axis* конфигурации была подробно описана в [11]. Для напыления пленок использовались дисковые

Y–Ba–Cu–O мишени стехиометрического (1–2–3) состава толщиной 4 mm. Диаметр зоны эрозии, определяемой по месту наиболее сильной выработки мишени, имел величину  $\sim 25$  mm, ток магнетронного разряда — 400 mA.

Исследуемые пленки выращивались в рабочей смеси  $\text{Ar}(50\%)/\text{O}_2$  на подложках  $\text{LaAlO}_3$ . Рабочие давления составляли от 40 до 110 Pa. Анализ микроструктуры YBCO-пленок был проведен 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 ступени на интерферометре белого света „Talysurf CCI 2000“, а также на атомно-силовом микроскопе „Solver-P4“. Измерение критической температуры проводилось четырехзондовым методом.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость скорости роста эпитаксиальных YBCO-пленок от времени распыления мишени. Видно значительное, примерно в 3.3 раза, уменьшение скорости относительно исходного значения. Причем наиболее существенные изменения происходят за первые 20–25 h работы. Временные масштабы изменений, на наш взгляд, свидетельствуют о наличии диффузионных процессов в мишени. По-видимому, здесь реализуется ситуация, обратная той, что описана в [8], где мишень распылялась в чистом аргоне. При этом напряжение разряда и скорость осаждения возрастали до стационарного значения за период  $\sim 25$  h, 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 [12], имеют



**Рис. 1.** Зависимость скорости осаждения YBCO пленок от общего времени распыления магнетронной мишени. Линия — аппроксимирующая экспоненциальная зависимость.

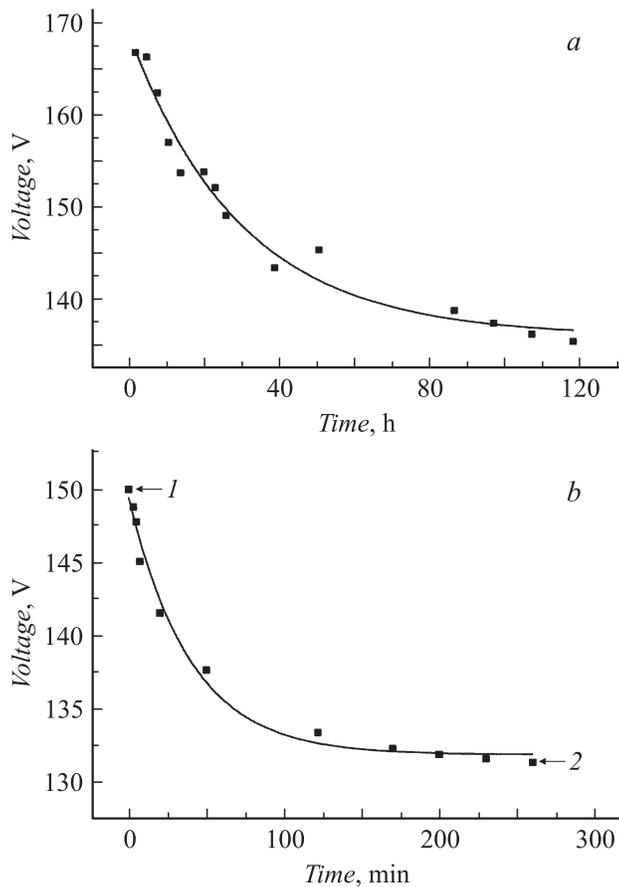
более низкие коэффициенты распыления по сравнению с неокисленным („metallic-like“) состоянием.

В нашей ситуации наличие кислорода в рабочей смеси приводит к дополнительному окислению поверхности: следует иметь в виду, что в условиях повышенного рабочего давления значительная часть распыленного вещества возвращается на мишень за счет обратный диффузии в газе и снова распыляется, находясь в адсорбированном состоянии, т.е. во время работы на поверхности мишени и вблизи нее присутствуют атомы металлов, которые могут легко взаимодействовать с кислородом. Далее, избыточный кислород, возможно, диффундирует внутрь мишени. Здесь необходимо учитывать особенности структуры YBCO-мишени, которая представляет собой спеченную керамику с плотностью  $\sim 4.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Расчетное значение плотности монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \sim 6.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Это указывает на то, что большая доля объема мишени приходится на поры и, следовательно, возможна диффузия по поверхностям кристаллитов. Процессам окисления и диффузии может способствовать значительный нагрев поверхности, так как средняя плотность выделяемой на мишень мощности в используемом режиме составляет до  $\sim 14 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . В [8] сообщалось о нагреве поверхности мишени до температуры  $\sim 500^\circ\text{C}$  после трехчасового распыления с плотностью мощности  $\sim 5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

На рис. 2, *a* показана зависимость напряжения магнетронного разряда от общего времени распыления мишени, на рис. 2, *b* — характерная временная зависимость напряжения в произвольно выбранном цикле напыления в данной MPC. Как видно, и в одном и в другом временном масштабе напряжение заметно меняется. Экспериментальные точки на рис. 2, *a* соответствуют окончанию очередного цикла напыления — точка 2 на рис. 2, *b*.

Как видно из сопоставления рис. 1 и рис. 2, *a*, скорость осаждения коррелирует с напряжением магнетронного разряда. Согласно [8], окисленная поверхность имеет, по сравнению с металлической, более высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии. Кроме того, на разрядном промежутке образуются отрицательные ионы кислорода. Таким образом, по мере повышения концентрации кислорода в мишени повышается и концентрация отрицательных носителей заряда в плазме, ее проводимость увеличивается. В результате при фиксированном токе источника напряжение разряда падает.

В начале нового цикла напыления напряжение всегда выше, чем в конце предыдущего. Причем разница между точками 1 и 2 (на примере рис. 2, *b*), а также „крутизна“ характеристики зависят от продолжительности рабочего цикла, но в большей степени — от продолжительности перерыва. Это свидетельствует об образовании в мишени достаточно протяженного приповерхностного слоя с измененными относительно объема свойствами. Можно полагать, что в отсутствие разряда происходит относительное обеднение кислородом поверхности, что характерно, именно для материала Y–Ba–Cu–O. Например, в работе [13] методом



**Рис. 2.** Зависимости напряжения разряда от общего времени распыления мишени — (а), от времени в одном из циклов напыления — (б). Линии — аппроксимирующие экспоненциальные зависимости.

электронной оже-спектроскопии установлено обеднение кислородом поверхности свежего скола объемного образца YBCO без каких-либо внешних воздействий в вакууме. В [14] наблюдались заметные, т.е. существенно изменяющие критическую температуру, вариации концентрации кислорода в YBCO-пленках при отжиге в атмосфере (10 Па) кислорода при температуре 180°C. Можно сказать, что положение точки 1 на оси напряжения определяется продолжительностью перерыва между циклами напыления, а положение точки 2 — общим временем распыления мишени, т.е. степенью ее оксидизации в процессе работы.

После длительного (~100 h) распыления мишени напряжение продолжает медленно снижаться (рис. 2, а). 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 при-

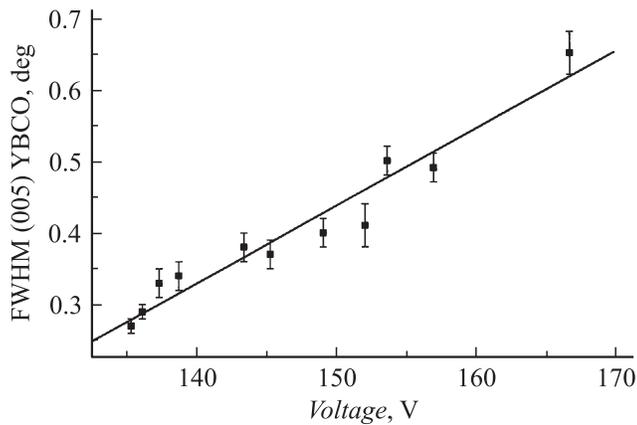
водят к сдвигу вольт-амперной характеристики разряда в область меньших рабочих напряжений [15].

Поскольку напряжение разряда определяет энергию частиц, бомбардирующих растущую пленку, т.е. фактически влияет на ее катионный состав, свойства YBCO-пленок, получаемых в простой (без дополнительных экранирующих электронов) системе *on-axis*, должны быть более чувствительными к устанавливаемым режимам напыления по сравнению с системами *off-axis* конфигураций. Опыт показывает, что пленки с требуемыми свойствами могут быть получены и на начальных стадиях распыления мишени — при более высоких напряжениях разряда и скоростях осаждения. В связи с этим напряжение разряда в используемой МРС было увеличено при неизменном токе разряда и рабочем давлении. Для этого было уменьшено значение индукции магнитного поля  $B$  вблизи мишени. При этом измеряемое на расстоянии  $\approx 3$  mm от поверхности зоны эрозии значение  $B$  уменьшилось приблизительно в два раза от первоначального значения 1200 G. В результате напряжение разряда на мишени, распылявшейся в течение 49 h, возросло на ~30%, а скорость осаждения увеличилась более чем в два раза и оставалась практически стабильной (по измерениям через 25 h работы).

Наблюдаемое увеличение скорости осаждения, как это уже отмечалось в [11], связано с потоковым механизмом: с повышением подводимой к магнетрону мощности термализации эмитированных мишенью энергетичных атомов приводит к нагреву и движению газовой среды как целого — возникает направленный газовый поток [16]. При этом важно заметить, что характеристики получаемых пленок не ухудшились. В частности, эффективная толщина YBCO-фазы, определяемая дифрактометрическим методом, практически совпадает с „металлургической“ толщиной, определяемая методами оптической интерферометрии и атомно-силовой микроскопии. Критическая температура пленок  $T_c$  — около 89 K, величина отношения сопротивления при температуре 300 K к сопротивлению при 100 K, характеризующая качество межгранульных связей,  $\gamma = 2.9-3.0$ , что соответствует высококачественным пленкам [17].

Как и в работе [11], для характеристики ВЧ-свойств пленок использовалась величина собственной добротности контура, представляющего собой планарную катушку индуктивности с межвитковой емкостью. Так, на пленке толщиной 170 nm собственная добротность ВЧ-контура на частоте  $f = 64.5$  MHz составила  $Q_0 = 270\,000$  при температуре жидкого азота. Для тонкой (50 nm) пленки получено  $Q_0 = 150\,000$ ,  $f = 66.15$  MHz. Эти результаты существенно (на порядок) выше приводимых литературных данных для этого диапазона частот [11].

Интересно также отметить, что важный структурный параметр — полуширина кривой качания FWHM(005)YBCO, характеризующая разориентацию оси  $c$  блоков мозаики в получаемых пленках, — линейно коррелирует с напряжением разряда в области



**Рис. 3.** Зависимость полуширины кривой качания FWHM рентгеновского отражения YBCO(005) в получаемых пленках от напряжения магнетронного разряда.

рабочих давлений 40–70 Па. Эта зависимость показана на рис. 3.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, 2, а и 3, получены на одних и тех же образцах, температура подложки при всех ростовых процессах была фиксирована. По-видимому, данная зависимость отражает степень энергетического воздействия на пленку, определяемого напряжением разряда. При напряжении на разрядном промежутке 135 В, рабочем давлении 60 Па и расстоянии мишень-подложка  $\approx 65$  мм получены пленки, имеющие значение FWHM менее 0.3 градуса.

При более высоких рабочих давлениях ( $\sim 100$  Па) изменение напряжения разряда в наблюдаемых пределах уже не играет такой роли, что, по-видимому, 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  $\approx 60$  мм.

## Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. При магнетронном распылении мишени Y–Ba–Cu–O в смеси Ag–O<sub>2</sub> в приповерхностном слое происходят долговременные изменения, связанные с диффузией кислорода вглубь мишени. Оксидизация распыляемой поверхности мишени в атмосфере кислорода приводит к уменьшению парциальных коэффициентов распыления YBCO-компонентов и снижению напряжения разряда при постоянном токе источника. Вследствие действия указанных факторов скорость роста YBCO-пленок сильно (в несколько раз) уменьшается в течение первых 20–25 часов работы мишени.

2. Скорость осаждения может быть существенно увеличена без ухудшения свойства получаемых YBCO-пленок за счет уменьшения значения индукции

магнитного поля вблизи поверхности мишени и соответствующего повышения рабочего напряжения. Это свидетельствует о значительной роли потокового механизма переноса материала от мишени к подложке при рабочих давлениях  $\sim 100$  Па, а также о возможности оптимизации конфигурации магнитного поля в используемых катодных узлах.

3. Структурные характеристики получаемых YBCO-пленок коррелируют с напряжением разряда в МРС *on-axis* конфигурации при расстоянии мишень-подложка  $\sim 60$  мм при рабочем давлении до 70 Па. При более высоких давлениях ( $\sim 100$  Па) такая корреляция отсутствует.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФМ РАН Е.А. Вopilкину и Н.В. Востокову за проведение измерений толщины пленок методами оптической интерферометрии и атомно-силовой микроскопии.

## Список литературы

- [1] Moritakis E., Anagnostou M., Pissas M. et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 1998. Vol. 11. P. 686.
- [2] Iavarone M., Andreone A., Orgiani P. et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 2000. Vol. 13. P. 1441.
- [3] Rao R.A., Gan Q., Eon C.B. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69. N 25. P. 3911.
- [4] Rosznagel S.M. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1980. Vol. 7. N 3. P. 1025.
- [5] Scanlan R.M., Malozemoff A.P., Larbalester D.C. // *Proc. IEEE.* 2004. Vol. 92. N 10. P. 1639.
- [6] Villard C., Peroz C., Guinand B. et al. // *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 2005. Vol. 15. N 1. P. 11.
- [7] „Сверхпроводники для электроэнергетики“. Инф. бюлл. 2006. Т. 3. Вып. 3. 10 с.
- [8] Selinder T.I., Larsson G., Helmersson U. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. Vol. 52. N 22. P. 1907.
- [9] Kadin A.M., Ballentine P.H., Argana J. et al. // *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 1989. Vol. 25. N 2. P. 2437.
- [10] Morita H., Watanabe K., Murakami Y. et al. // *J. Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 28. N 4. P. L628.
- [11] Мастеров Д.В., Павлов С.А., Парафин А.Е. и др. // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 109.
- [12] Grishkowsky D., Yu M.L., Balant A.C. // *Surf. Sci.* 1983. Vol. 127. P. 315.
- [13] Kroeger D.M., Brynstad J., Padgett A. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. Vol. 52. N 15. P. 1256.
- [14] Дроздов Ю.Н., Павлов С.А., Парафин А.Е. // *Письма в ЖТФ.* 1998. Т. 24. Вып. 1. С. 55.
- [15] Данилин Б.С. // *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости.* 1992. Вып. 4(8). С. 101.
- [16] Знаменский А.Г., Марченко В.А. // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. Вып. 7. С. 24.
- [17] Cukauskas E.J., Allen L.H., Sherrill G.K. et al. // *Appl. Phys.* 1993. Vol. 74. N 11. P. 6780.