

PACS numbers: 61.72.Lk, 74.72.Bk, 74.76.Bz, 81.15.Cd, 81.15.Fg, 81.40.Rs, 85.25.-j

Фізико-технологічні основи осадження тонких ВТНП-плівок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

В. С. Фліс, В. М. Пан, В. А. Комашко, В. О. Москалюк, І. І. Пешко *

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*
* *Институт фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ-28, Україна*

Виконано ретельні теоретичні й експериментальні дослідження та модернізацію окремих процесів лазерної та магнетронної метод осадження з метою створення $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плівок та бар'єрних шарів CeO_2 з контрольованою кристалічною структурою і високими надпровідними властивостями плівок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. У результаті роботи розроблено фізико-технологічні основи процесу одержання надпровідних плівок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на діелектричних (сапфірових) підложжях із використанням бар'єрного шару CeO_2 , як методом двопроменевого лазерного осадження, так і магнетронного розпорошення. Виконано оптимізацію технологічних режимів осадження плівок обома методами. Показано, що за оптимальних умов осадження можна одержувати епітаксійні плівки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з контрольованою наноструктурою, як методом імпульсного лазерного осадження, так і методом магнетронного розпорошення. При цьому можливо контролювати надпровідні властивості ВТНП-плівок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, як за струмонесною спроможністю, так і за поверхневим імпедансом на надвисоких частотах. Густина критичного струму надпровідних плівок в залежності від кількості лінійних дефектів (крайових дислокацій) може коливатися від $7 \cdot 10^6$ А/см² при 77 К у нульовому магнетному полі для густини лінійних дефектів близько 10^{11} см⁻² до $\times 10^5$ А/см² у таких самих умовах міряння для густини лінійних дефектів близько 10^{10} см⁻². В той же час поверхневий опір для тих самих плівок, міряний при 77 К на частоті 135 ГГц, в залежності від густини лінійних дефектів змінюється від 160 мОм до 115 мОм, відповідно. Розроблені технології надалі можуть використовуватися для виготовлення плівкових НВЧ-фільтрів у мобільному, стільниковому та супутниковому зв'язку, а також для створення довгомірних, так названих покритих провідників із високою струмонесною здатністю в сильних магнетних полях для електротехнічних застосувань та у мережах електропередач.

Проведены тщательные теоретические и экспериментальные исследования и модернизация отдельных процессов лазерного и магнетронного методов осаждения с целью создания $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок и барьерных слоев CeO_2 с контролируемой кристаллической структурой и высокими сверхпроводящими свойствами пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В результате работы разработаны физико-технологические основы получения сверхпроводящих пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на диэлектрических (сапфировых) подложках с использованием барьерного слоя CeO_2 , как методом двухлучевого лазерного осаждения, так и магнетронного распыления. Проведена оптимизация технологических режимов осаждения пленок обоими методами. Показано, что при оптимальных условиях осаждения можно получать эпитаксиальные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с контролируемой наноструктурой, как методом импульсного лазерного осаждения, так и методом магнетронного распыления. При этом возможно контролируемо изменять сверхпроводящие свойства ВТСП-пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, как по токонесущей способности, так и по поверхностному импедансу на сверхвысоких частотах. Плотность критического тока сверхпроводящих пленок в зависимости от количества линейных дефектов (краевых дислокаций) может колебаться от $7 \cdot 10^6$ А/см² при 77 К в нулевом магнитном поле для плотности линейных дефектов около 10^{11} см⁻² до $\times 10^5$ А/см² в таких же условиях измерения для плотности линейных дефектов около 10^{10} см⁻². В то же время поверхностное сопротивление для тех же пленок, измеренное при 77 К на частоте 135 ГГц, в зависимости от плотности линейных дефектов изменяется от 160 мОм до 115 мОм, соответственно. Разработанные технологии в дальнейшем могут использоваться для изготовления пленочных СВЧ-фильтров в мобильной, сотовой и спутниковой связи, а также для создания длинномерных, так называемых покрытых проводников с высокой токонесущей способностью в сильных магнитных полях для электротехнических применений и в сетях электропередач.

The careful experimental and theoretical studies followed by a subsequent improvement of high- T_c superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films' and buffer CeO_2 layers' deposition technologies with a use of laser and magnetron deposition techniques are carried out in order to obtain CeO_2 -buffered high- T_c superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with a controllable crystalline structure and high superconducting properties. As a result of this work, the physical and technological backgrounds of the deposition processes of perfect $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on dielectric (sapphire) substrates with a use of buffer CeO_2 layers are developed for both two-beam laser and magnetron deposition techniques. The optimization of technological regimes is performed for both these deposition methods. As shown, at optimal conditions, it is possible to obtain epitaxial YBCO films with a controllable nanostructure by the use of both laser and magnetron deposition techniques. This gives in turn a possibility to change in a controllable way the main electro-dynamical characteristics of superconducting YBCO films such as critical-current density and microwave surface impedance. In particular, our experiments revealed that the critical-current density, J_c , of YBCO films (77 K) strongly depends on the density of linear defects (edge dislocations) and can vary within the range of 10^5 – $7 \cdot 10^6$ А/см² when the edge-dislocations' density varies within the range of 10^{10} – 10^{11} см⁻². The microwave surface resistance, $R_s(77 \text{ K}, 135 \text{ GHz})$, for this range of dislo-

cation densities varies within the interval of 115–160 mΩ, respectively. The elaborated technologies of epitaxial YBCO films' deposition can be used for production of HTSC-film microwave filters, which are of great interest for applications in the cellular and satellite telecommunication as well as for production of conducting elements with a large current-carrying capability for electrotechnical purposes.

Ключові слова: лазерне осадження, магнетронне розпорошення, YBCO-плівки, бар'єрні шари, структура, густина критичного струму, поверхневий опір.

(Отримано 19 квітня 2006 р.)

1. ВСТУП

Майже з самого початку відкриття в 1986 році високотемпературних надпровідників (ВТНП) багато наукових колективів у всьому світі почали використовувати відомі та розробляти різні нові методи створення ВТНП тонких плівок (молекулярна епітаксія, електронно-променеве випаровування, рідкофазна епітаксія, термічне випаровування, різні хемічні методи, лазерне осадження, магнетронне розпорошування та їх комбінації) та досліджувати їх надпровідні властивості. Однак, сьогодні можна стверджувати, що найбільш поширеного застосування при виробництві ВТНП тонких плівок для наукових і промислових застосувань набули методи лазерного осадження та магнетронного розпорошування. Незважаючи на те, що ці методи достатньо відомі, осадження високоякісних ВТНП тонких плівок сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, яка в теперішній час є найбільш цікавою в науковому і прикладному аспектах, потребує проведення подальших наукових та технологічних досліджень та модернізації технологічних процесів осадження.

В нашій роботі ми провели досконалі дослідження та модернізацію окремих процесів лазерної та магнетронної метод з метою створення тонких $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плівок та бар'єрних шарів CeO_2 з контрольованою кристалічною структурою та високими надпровідними властивостями.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОСАДЖЕННЯ ВТНП ПЛІВОК $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ТА БАР'ЄРНИХ ШАРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ДВОПРОМЕНЕВОЇ ІМПУЛЬСНО-ЛАЗЕРНОЇ ТЕХНІКИ

Ще на початку 70-х років були з'ясовані головні характерні особливості взаємодії твердого тіла з лазерним випромінюванням [1]. На той час технічно досяжними були лазерні імпульси з тривалістю до

$(2-5) \cdot 10^{-8}$ с і з енергією та розбіжністю, що дозволяли досягти густини потужності до 10^{11} Вт/см². Такі параметри імпульсів забезпечували збудження плазми до температур у кілька десятків тисяч градусів. Але головною проблемою залишилось створення плазми, особливо багатоконпонентної, з керованими параметрами, що б дозволило успішно використовувати лазери для синтезу тонкоплівкових надпровідникових матеріалів. Метода лазерного осадження плівок є рекордсменом з точки зору продуктивності і тому була перспективним кандидатом для промислового використання. Головною вадою методи була невідновлюваність параметрів одержаних плівок. Дослідження проведені у цій роботі дозволили ліквідувати цей суттєвий недолік.

2.1. Лазерна генерація високотемпературної плазми та лазерні параметри

Розглянемо спочатку оглядово головні процеси, що виникають під дією потужного лазерного випромінювання на тверду ціль, з точки зору успішного нанесення надпровідникових високотемпературних сполук. Не вдаючись до деталей, плазмовий факел, що виникає під дією такого світлового імпульсу можна описати наступним чином.

При опромінюванні твердої цілі потужним світловим імпульсом з досить коротким фронтом температура електронів може стати набагато вищою за температуру ґратниці. При густині потужності 10^{10} Вт/см² і вище різницю температур в 10^4 К можна досягнути за час, менший від 10^{-10} с. В таких умовах з поверхні цілі генерується хмара з негативним зарядом. При цьому, першою хвилею, що розповсюджується від поверхні цілі, є швидка (до 200 км/с) електронна хмара, за нею рухається більш повільна (60–100 км/с) збуджена йонна хмара, що світиться і, на завершення, густа, сильно вбираюча нейтральна плазмова хмара (10–40 км/с), яка практично повністю екранує поверхню цілі. Ця остання призводить до ефекту «самоузгодженості» системи «промінь–ціль». Розлітаючись, непрозоре середовище серцевини плазми зменшує свою густину і температуру. При цьому зменшується вбирання і нова порція світла досягає поверхні цілі. В результаті, нова хвиля матеріалу випаровується та виштовхується у напрямку лазерного променя. При тривалості імпульсу більше 2–3 нс та довжині хвилі випромінювання більше ніж 0,3 мкм, основна частина світлової енергії витрачається на розігрів та багатоступеневу йонізацію плазми, а не на випаровування матеріалу цілі. Але коефіцієнт вбирання сильно йонізованої плазми знову спадає, тобто настає просвітлення плазми. Оскільки розподіл енергії по частках, що витрачаються на випаровування матеріалу та його подальше збудження, залежить від довжини хвилі лазерного випромінювання, то звідси впливає важливий для техноло-

гічних процесів лазерного осадження плівок висновок: після певної густини потужности променя YAG-лазеру не можна суттєво збільшити швидкість осадження плівок. Можна тільки змінювати енергетичні параметри плазми і, відповідно, геометрію та температурні умови.

Другий цікавий результат впливає з залежності кінетичної енергії йонів E_c від інтенсивности лазерного променя. По-перше, E_c зростає пропорційно кореню квадратному з інтенсивности світлового імпульсу для легких атомів і пропорційно кореню кубічному для важких атомів [2]. По-друге, максимальна енергія йонів певного матеріалу однакова і взагалі не залежить від величини заряду [3]. Легкі атоми набувають більшої швидкості, і для багатокомпонентних систем спостерігаються хвилі густини певних атомів у плазмовому факелі [4]. Крім того, найбільш легкі атоми (вуглець, кисень, азот), абсорбовані поверхнею металу чи певної суміші (особливо пористої), з'являються у йоннім потоці при інтенсивности імпульсу, які навіть не викликають руйнування поверхні [5]. В результаті, сторонні «брудні» атоми першими досягають поверхні підкладки, що при осадженні надпровідникових плівок має дуже нег'ативні наслідки.

Ще в початкових роботах було помічено, що просторовий розподіл електрон-йонної хмари залежить від розподілу інтенсивности лазерного променя на поверхні цілі [3]. Звичайно, цілі які використовуються для лазерного осадження багатокомпонентних надпровідникових сполук, мають стехіометричний склад і готуються пресуванням з порошків. При опроміюванні такої цілі можливі два нег'ативних ефекти з точки зору осадження однорідних якісних плівок.

При швидкому нагріві тонкого шару матеріалу виникає кілька ефектів. Інтенсивне випаровування всередину мікропор призводить до розламу у слабких місцях і відриву досить значних уламків цілі. Сильна зміна температури викликає помітні варіації термофізичних констант, таких як теплопровідність та теплоємність. В результаті різкого зменшення теплопровідности тонкий поверхневий шар відносно повільно втрачає температуру і, навіть, можливі варіанти формування піка температури на деякій глибині у підповерхневій шарі [6]. З іншого боку, при високій густині світлового потоку поруч із електронною теплопровідністю у металі починає грати помітну роль променева теплопровідність. В результаті, перегрітий шар матеріалу стає помітно більшим за глибину скін-шару. Зрозуміло, що, окрім електронних властивостей матеріалу, вказані ефекти залежать від інтенсивности та довжини хвилі лазерного випромінювання. Відповідно до градієнтів температури зростають механічні напруження, які проявляються у відламуванні кількох мікронних фрагментів цілі, а також у генерації надзвукової хвилі. У хвилі розвантаження має місце випаровування матеріалу. Із за-

туханням хвилі починається топлення та механічне руйнування поверхні. Як з'ясувалось [7], масова швидкість вильоту рідкого металу та твердих фрагментів становить вже від кількох сот м/с до кількох км/с. Тобто, плазмова хмара має швидкість розповсюдження на один-два порядки вищу від твердої чи рідкої фази. Враховуючи, що осадження плівок проводиться у атмосфері кисню, то електрони і поодинокі йони швидко гальмуються внаслідок розсіювання на молекулах буферного газу, а макрофрагменти маючи значну кінетичну енергію та масу продовжують рухатись по інерції майже не змінюючи первісного напрямку. Тому, за наявності кисню слід очікувати зменшення різниці швидкостей плазми та важких фрагментів. Бомбардуючи поверхню підкладки, такі «боліди» руйнують структуру плівки та стають центрами утворення крапель, які мають низькі надпровідні властивості.

Слід зазначити, що описати теоретично процес взаємодії лазерного випромінювання з твердою ціллю досить складно внаслідок наявності великої кількості змінних і взаємозалежних параметрів. Тим більше, що у процесі взаємодії існують рухливі межі розмежування різних фазових станів речовини. Тому досить часто експериментатори вивчають теплообмінні процеси «по кінцевому результату». Тобто, враховуючи енергію лазерного імпульсу, оцінюють продукт взаємодії з ціллю, ігноруючи всі проміжні процеси. Однак, при осадженні багатокомпонентних сполук за допомогою нових лазерних систем «сліпа метода» не дає бажаних результатів. І тому для початку нам довелося проаналізувати особливості процесу взаємодії лазерного випромінювання з твердою ціллю та плазмовим факелом з точки зору осадження надпровідникової плівки $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ на різного роду підкладки та буферні шари.

Треба зазначити, що початкові роботи по одержанню високотемпературних надпровідникових сполук (кінець вісімдесятих і початок дев'яностих років), можливо через пошуковий характер, дуже часто мають висновки, що не відповідають один одному і не дозволяють порівнювати результати через великі відмінності експериментальних параметрів. Звичайно, лазерний імпульс має певний розподіл інтенсивності в часі та на поверхні цілі. Процеси, які мають місце у певній точці цілі, пов'язані з інтенсивністю світла у певний момент часу та з передісторією взаємодії твердого тіла з випромінюванням. Так, на периферійній частині світлової лазерної плями параметри плазми, що генерується, будуть суттєво відмінні від центральної частини. Незважаючи на реальний розподіл інтенсивності лазерного імпульсу, загалом можна виділити чотири етапи розвитку плазмового факелу [8].

- а) При швидкому поверхневому випаровуванні виникає ударна хвиля біля поверхні цілі. Ця хвиля спричинює розбризкування рідкої фази, що знаходиться під фронтом фази, що випарову-

ється. Ударна хвиля виникає при інтенсивності лазерного променя 10^8 – 10^{10} Вт/см².

- б) Швидке випаровування охолоджує поверхню і підповерхневий шар стає більш гарячим, ніж поверхня. Коли внутрішня температура і тиск перевершують відповідні параметри пари, виникає ефект пульверизатора, коли має місце вибух з направленими викидами рідкої і твердої фаз. Ці фрагменти досягають підкладки, і на її поверхні можна спостерігати тверді уламки неправильної форми.
- в) Комп'ютерним моделюванням показана можливість появи лазерно-стимульованої реабсорбції біля поверхні цілі, коли густина атомів ще достатня для зіткнень з колишніми найближчими сусідами по ґратниці. Біля поверхні формується так званий Кнудсенів шар, де атоми реконденсуються, а потім знов вилітають, але з явним гострим направленням вильоту, пропорційним до $\cos^4\theta$. Показник степеня зростає з ростом енергії вильоту часток.
- г) Тиск у шарі плазми, який щойно утворився при дії початку світлового імпульсу, подавляє тиск з наступних шарів, що випаровуються. Наступна частина імпульсу створює перегріту пару, тому що плазма розширюється вже не у вакуум. Таким чином утворюється новий, вторинний, і більш потужний фронт хвилі випаровування.

У будь-якому випадку більш важкі елементи летять повільніше і мають розподіл швидкостей ближчий до Максвелового [9]. Сильно йонізовані атоми летять швидше за нейтральні. В результаті, наприклад, Cu та Ba^{2+} мають практично однакові максимуми у розподілі швидкостей, але Cu має суттєво немаксвелів розподіл. За рахунок зіткнень має місце охолодження і, відповідно, значне звуження розподілу швидкостей.

Існує кілька метод уникнення появи макрофрагментів на поверхні плівки. Цікавою є «off-axis» (неспіввісна) методика [10, 11]. Підкладку розташовують вздовж осі плазмового факелу. При цьому на підкладку попадають атоми, що розсіюються і мають компоненту швидкості, нормальну до поверхні. Таке розташування автоматично дає можливість уникати появи важких фрагментів, що рухаються вздовж поверхні плівки та від неї. З аналізу складу плівки було показано, що при густині енергії лазерного імпульсу $1,7$ Дж/см² стехіометричний склад плівки зберігається на відстанях від $1,5$ до 6 см від поверхні цілі.

У другій методі використовується різниця швидкостей важких фрагментів та окремих атомів та йонів [12]. Диск з отвором обертається синхронно до частоти роботи лазера. У момент, коли швидкі частки пролітають повз диск, отвір пропускає їх до підкладки, і навпаки, важкі повільні фрагменти осідають на диску і не проходять

до плівки.

Третьою, принципово відмінною є метода схрещених плазмових факелів [13]. Промені від двох лазерів перехрещувались та направлялись на дві цілі. Плазмові факели розповсюджувались назустріч променям, зустрічались і розсіювались один на одному. Результуючий факел піднімався вдовж бісектриси кута між променями і зустрічався з підкладкою. Важкі фрагменти, маючи значну інерцію, продовжували прямолінійний рух і пролітали мимо підкладки.

У [14] були використані тіньові маски, які запобігали заповненню частками, які розповсюджувались прямо від цілі до підкладки. В цьому випадку розподіл плівки по товщині був обернений до звичайного, а саме, мінімальний у центрі підкладки. Крім того, неоднорідність товщини була значно меншою. Якщо звичайно цю залежність можна оцінити як $(\cos\theta)^{14}$, то у цьому випадку вона була близькою до $(\cos\theta)^7$.

При порівнянні складу плазми, що утворена під дією ексимерного лазера [15–17] та YAG-лазера [18, 19], помічаються суттєві відмінності. Якщо загальна густина енергії одного порядку, то спектр плазми, збудженої ексимерним лазером, багатший та інтенсивніший, за винятком лінії Va^{2+} біля 455 нм [18]. Дивно, але лінії, притаманні однократно йонізованому атому міді, відсутні або дуже слабкі у обох випадках. Йонізаційний потенціал міді (7,726 еВ) більший за енергію кванта ексимерного лазера (6,42 еВ), і набагато більший за енергію кванта неодимового лазера (1 еВ). Було визначено, що спектр плазми, збудженої ексимерним лазером, має переважно лінії, притаманні збудженим атомам, а не йонам [20].

Треба відмітити, що ексимерним лазерам теж притаманні певні вади. По-перше, це великі розміри і вага на одиницю випромінюваної енергії, використання агресивних газів та необхідність їх періодичної заміни. Прямокутний просторовий розподіл інтенсивності утруднює фокусування випромінювання. По-друге, вікна вакуумної камери та інші оптичні елементи повинні бути виконані з УФ-кварцу, інакше вони руйнуються внаслідок вбирання енергії та протікання фотохімічних реакцій. Для певних ексимерів непрозорою є атмосфера кисню у вакуумній камері. Не дивлячись на вказані недоліки, саме ексимерні лазери виграли змагання у сфері осадження надпровідникових плівок. Щоправда, останнім часом стали доступними твердотільні лазери, які у третій гармоніці (0,35 мкм) забезпечують 100–200 мДж, що при фокусуванні без проблем забезпечує 5–10 Дж/см², але при цьому вони є, приблизно, у п'ять разів дешевшими та меншими за ексимерні лазери, що забезпечують аналогічну густину енергії.

Незважаючи на певні переваги твердотільних лазерів, успішного та відновлювального осадження надпровідникових плівок за допомогою таких лазерів не було реалізовано. Результати ріжних авто-

рів мали досить різнорідний характер, що не давало можливості зробити якісь узагальнення і розробити надійну процедуру запорошення. Тому, враховуючи сильну нелінійну залежність параметрів лазерної плазми від характеристик лазерного імпульсу, необхідно більш детально з'ясувати процеси, що мають місце на всіх етапах ланцюга «Nd:YAG-лазер–оптичний імпульс–ціль–плазма–плівка» з огляду на успішний відновлювальний результат.

2.1.1. Схема експерименту та характеристики оптичного імпульсу

Із загальних міркувань зрозуміло, що для успішного нанесення плівки із певними параметрами, необхідно донести від цілі до підкладки суміш стехіометричного складу із певним спектром енергій та імпульсів атомів, що утворюють кристалічну ґратницю. Особливо критичним є значення цих параметрів для утворення перших шарів кристалічної ґратниці. При розповсюдженні плазмового факелу має місце загальне охолодження плазми за рахунок випромінювання та дейонізації при зіткненнях з іншими частками. Тому бажаний набір параметрів плазмової хмари може існувати у певній області над поверхнею цілі або не існувати взагалі. При зміні енергії лазерних імпульсів та характеру розподілу інтенсивності на поверхні цілі, необхідно змінювати положення підкладки над ціллю, яке б було найбільш сприятливим для осадження плівки з необхідними властивостями.

Таким чином, параметри плазмового факелу і, відповідно, надпровідникової плівки, суттєво залежать від параметрів лазерного імпульсу. І тому зрозуміло, що першим кроком до одержання відновлювальних параметрів плівки є отримання стабільних параметрів лазера. Слід зазначити, що у звичайних умовах вихідна енергія імпульсного лазера може коливатись у межах до $\pm 25\%$ від середнього значення, особливо при невеликих перевищеннях енергії накачки над пороговим значенням. Серед причин, що обумовлюють таку нестабільність, є вібрації резонатора лазера, спричинені роботою систем охолодження. Далі, нестабільність роботи розрядних ламп, що призводить до появи термічних, спектральних флуктуацій та флуктуацій інтенсивності випромінювання світлового потоку, що накачується. Нестабільності роботи електричних схем живлення призводять до хаотичних змін електричної енергії імпульсів накачки. Нарешті, зміни температури та тиску у контурі водяного охолодження проявляються у змінах середньої температури активних елементів лазерів і підсилювачів та рефракційної сили термічної лінзи в цих елементах.

Щоб мінімізувати вказані негативні явища, були здійснені наступні заходи.

- а) Для схем живлення було відібрано тиристори з близькими параметрами (у межах наявних).
- б) Первинний контур охолодження було виконано автономним із місткістю бака 400 л. Це давало змогу зберігати постійну температуру з точністю до 1°C протягом часу осадження плівки (10–40 хвилин).
- в) Систему охолодження було встановлено на антивібраційні підставки та віднесено на кілька метрів від лазера. Таким чином, було мінімізовано вплив механічних вібрацій. Велика довжина (до 10 м) гумових приєднувальних шлангів суттєво зменшувала пульсації тиску води, що передавалися безпосередньо через воду.

В результаті, нестабільність енергії лазерних імпульсів була зменшена приблизно на порядок і становила $\pm 2\%$ від імпульсу до імпульсу та 4% на протязі однієї години роботи системи. Така стабільність дозволила отримувати цілком відновлювальні параметри плівок. Так, наприклад, варіації температури середини надпровідникового переходу (при вимірах магнетної сприйнятливості) для ріжних зразків плівок, заповнених в однакових умовах, не перевершували 1 K при температурі переходу 90 K .

На рис. 1 наведено схему експериментальної установки для осадження плівок. Як базову, було вибрано схему із схрещеними плазмовими факелами [13]. Як відомо, вказана схема ефективно запобігає утворенню крапель на поверхні плівки. Таким чином, використовувалось дві конструктивно ідентичні оптичні лінії, які складались з Q-модульованих Nd:YAG-лазерів (1) та оптичних підсилювачів (2), на виході яких забезпечувалось до 250 мДж в імпульсі при частоті роботи 25 Гц .

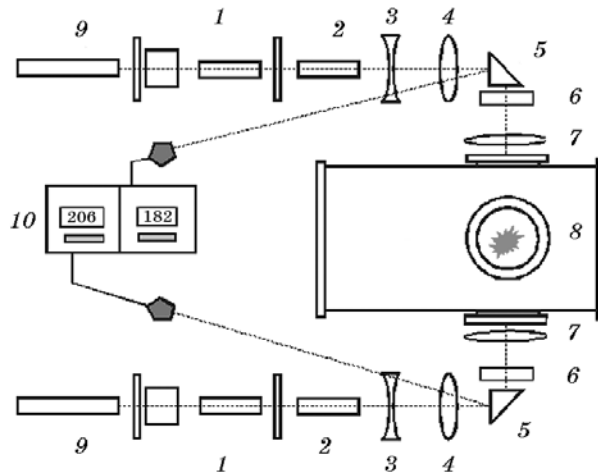


Рис. 1. Схема обладнання для лазерного осадження плівок.

Негативна (3) та позитивна (4) лінзи утворювали телескоп, який використовувався з потрійною метою. По-перше, він знижував вихідну розбіжність лазерного випромінювання, що давало змогу при необхідності фокусувати випромінювання на цілі у пляму меншого розміру і досягти, тим самим, вищої інтенсивності. По-друге, оскільки лазери мали при однаковій енергії накачки різню вихідну енергію та розбіжність, та ріжний закон зміни вихідної енергії від накачки, то можна було врівноважувати інтенсивність на різних цілях шляхом незначного пересування однієї із лінз. Нарешті, при такому пересуванні можна було зсувати площину перетяжки в область до чи після поверхні цілі та змінювати розподіл інтенсивності в межах освітленої плями на цілі. За допомогою призми (5) промені направлялись на цілі у вакуумну камеру (8). Сферичні лінзи (7) фокусували промені на цілі, а циліндричні лінзи (6) використовувались для формування видовженої плями. Система юстувалась за допомогою He-Ne-лазерів (9). Середня вихідна потужність у частотному режимі або енергія у моноімпульсному режимі контролювались калориметрами (10).

На рис. 2 показано взаємне розташування елементів всередині вакуумної камери. Лазерні промені (1) спрямовувались на циліндричні цілі (2), які обертались та пересувались вздовж осі обертання. Плазмові факели (3) розповсюджувались назустріч променям, зустрічались в області перетину променів, розсіювались один на одному, і спільний факел (4) здіймався по бісектрисі кута між проме-

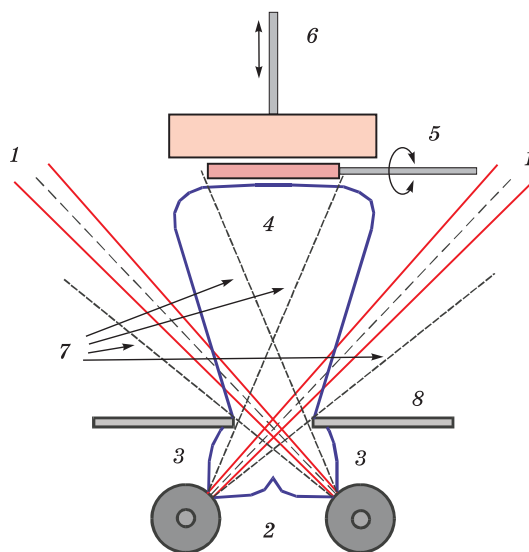


Рис. 2. Схема взаємного розташування елементів у робочій зоні вакуумної камери.

нями у бік підкладки (5) та підігрівача (6). Важкі фрагменти (7) пролітали вздовж початкової траєкторії і осідали на сепараторі (8), або пролітали мимо підкладки.

Звичайно, YAG-лазер має розбіжність, що залежить від енергії накачки та частоти повторення імпульсів. Цей ефект пов'язаний з виникненням термічної лінзи в активних елементах. Зрозуміло, що енергія імпульсу теж збільшується при збільшенні енергії накачки. Але при великих рівнях збудження крива енергії має тенденцію до насичення. При цьому розбіжність продовжує збільшуватись, причому навіть із збільшеною швидкістю. В результаті, при великих рівнях накачки відношення енергії імпульсу до площини плями на цілі, тобто інтегральна інтенсивність випромінювання, починає зменшуватись, не дивлячись на збільшення енергії імпульсу. Але саме інтенсивність і її розподіл на поверхні опромінюваної цілі визначають характер процесів утворення плазми та значення її стартових параметрів.

На рис. 3 наведено графіки зміни енергії та розбіжності в залежності від енергії накачки, вираженої у відносних одиницях порогу для Nd:YAG-лазера, який використовувався в експериментах по лазерному осадженню.

Наступний рис. 4 демонструє залежність $I(E_{\text{імп}})$. Видно, що крива має максимум. Цікаво, що криві віддачі, які демонструють реакцію цілі на імпульс певної інтенсивності [1] теж мають максимум при аналогічній інтенсивності лазерного імпульсу. Отже, ефект може бути пов'язаний з некоректною постановкою експерименту та невдалою інтерпретацією результатів.

Наявність термічної лінзи призводить до появи поляризаційно залежних циліндричних аберацій. У [21] було показано, що для абераційних в'язок має місце перерозподіл інтенсивності всередині

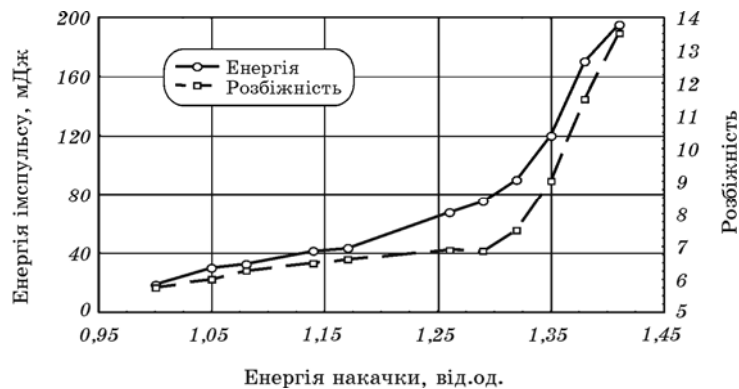


Рис. 3. Залежність вихідної енергії імпульсу та кута розбіжності від енергії накачки.

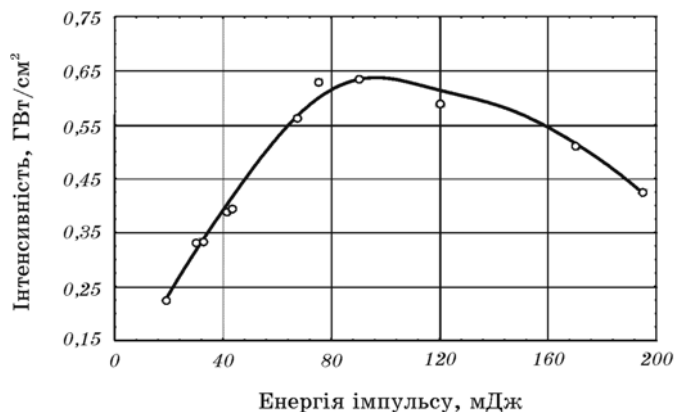


Рис. 4. Залежність інтенсивності на цілі від енергії імпульсу при фокусуванні лінзою з 20 см фокусом.

в'язки. Відомо, що супергавсів розподіл перед фокальною площиною перетворюється на субгавсів після означеної площини.

На рис. 5 приведено приклади розподілів таких функцій *a*) $[\exp(-|x|)]^2$, *б*) $[\exp(-x^2)]^2$ та *в*) $[\exp(-x^4)]^2$ з нормованими на одиницю площинами, тобто, такі розподіли імітують імпульси з однаковою енергією. Треба відмітити, що інтенсивність на рівні, відзначенім стрілками, теж однакова. Таким чином, при використанні простих оціночних метод вимірів ширини плями, як, наприклад, візуалізатором чи фотопапером, та при вимірах енергії калориметром з досить широкою входною апертурою (ИМО-2), такі в'язки вигляда-

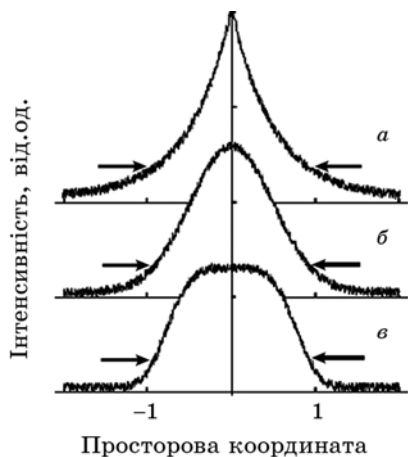


Рис. 5. Можливі варіанти розподілу інтенсивності у межах лазерної в'язки: *a*) субгавсів; *б*) Гавсів; *в*) супергавсів.

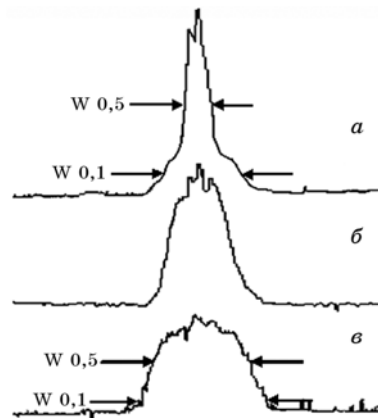


Рис. 6. Розподіл інтенсивності абераційної лазерної в'язки після фокальної площини (*a*), на фокальній площині (*б*), до фокальної площини (*в*).

ють, як абсолютно ідентичні. При цьому вони спричиняють появу плазмових потоків із суттєво відмінними характеристиками. Можливі причини цього розглянемо у наступному підрозділі.

На рис. 6 наведено експериментальні розподіли інтенсивності лазерної в'язки, зафіксовані за допомогою ПЗЗ-лінійки на відстані 1 мм до фокальної площини (*в*), на фокальній площині (*б*) та 1 мм після фокальної площини (*a*) лінзи з 20 мм фокусною відстанню. Приведені криві подібні до наведених на рис. 5 розрахункових залежностей. Аналогічні зміни мають місце при відносному пересуванні лінзи з $f = 40$ см, або цілі в камері у межах ± 2 см. При зйомках розподілів, зображених на рис. 6 ослаблення променя досягалось за допомогою діелектричних дзеркал, аби запобігти викривленню реального розподілу.

З рис. 6 видно, що на половині висоти профіль (*a*) в 3,5 рази вужчий за профіль (*в*). Хоча на рівні 0,1 від максимальної інтенсивності ця різниця складає вже тільки 1,5 рази. З подальшого викладу буде зрозуміло, що розподіли (*a*) та (*в*) дають цілком різні за просторово-кутовим спектром потоки йонів. Тобто, для абераційної в'язки зовсім ріжний результат, з точки зору властивостей плазмової хмари, буде при розміщенні цілі до та після фокальної площини лінзи. Більше того, для розподілу (*a*) форма плазмової хмари буде суттєво змінюватись при варіаціях енергії імпульсу. При цьому, в залежності від частини імпульсу, яка йде на випаровування та генерацію плазми (наприклад, рівень $1/20$ чи $1/2$ від I_{max}), будуть суттєво змінюватись розміри ефективно збудженої плями на поверхні цілі, а, отже, й параметри плазмової хмари.

Існує ще одна особливість, властива дволазерній схемі. Значення порога та швидкість збільшення енергії імпульсу при збільшенні

енергії накачки залежить від параметрів активного елемента та резонатора. Як правило, лазер, який має більш високий поріг, швидше набирає вихідну енергію. Тому, якщо обидва лазери мають спільний бльок живлення, то існує єдине значення енергії помпування, при якій енергії імпульсів від двох лазерів мають однакове значення. При цьому, промені можуть мати ріжну розбіжність і, відповідно, середня інтенсивність на цілях буде ріжною. Цей ефект призводить до деформації спільного плазмового факелу і до нахилу його відносно вісі симетрії системи. При цьому, величина і нахил нахилу змінюються при зміні потужности накачки. Ці явища практично унеможливають вивчення залежностей процесу осадження плівки від енергії лазерних імпульсів при простій зміні енергії накачки або просторовому зсуві лінзи, що фокусує імпульс на поверхні цілі. До певної міри нейтралізувати ці нег'ативні явища було можливо за допомогою телескопу (3–4 на рис. 1).

Таким чином, використана оптична схема дозволяє вирівняти інтенсивність двох незалежних лазерних в'язок на поверхнях цілей. Завдяки взаємному розсіянню двох факелів автоматично здійснювалась селекція по ширині більш вузького факела. «Зайва» частина більш широкого факелу продовжувала рух і пролітала мимо підкладки. Так вдалося отримати стабільні і відновлювальні параметри лазерного плазмового факела.

2.1.2. Взаємодія імпульсу лазерного випромінювання з ціллю

Для з'ясування властивостей цілі, з якою взаємодіє лазерне випромінювання, перш за все виберемо фізичні та теплові параметри компонентів, що складають ціль (табл. 1) та характеризують оптичний імпульс (табл. 2) і які знадобляться у подальшому для моделювання процесів взаємодії. Дані до табл. 1 переважно були вибрані з [22].

Як вже згадувалось, при використанні на практиці, замість детальних обчислень всіх стадій процесу осадження використовують прості оцінки, засновані на розгляді енергетичного балансу, а саме, вихідним параметром є енергія світлового імпульсу, а кінцевим — кількість нанесеного матеріалу. Але осадження багатокомпонентних сполук за допомогою лазерних в'язок із складною структурою не є однозначним.

Як відомо, напрям розповсюдження плазмового факелу не залежить від кута, під яким лазерний промінь опромінює ціль [4]. При рівномірному освітленні головна маса частинок починає рухатись нормально до поверхні цілі. В результаті, товщина плівки, що формується, має сильно неоднорідний розподіл на поверхні підкладки. В залежності від режимів та геометричної схеми осадження розподіл товщини може бути пропорційним від $(\cos(\theta))^4$ до $(\cos(\theta))^{14}$, де θ є кут

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри металічних компонентів надпровідникової плівки.

Параметер	Елемент		
	Cu	Y	Ba
Атомний номер	29	39	56
Атомна вага, 10^{-22} г	1,05	1,48	2,28
Атомна вага, г/моль	63,546	88,906	137,33
Концентрація, 10^{28} м ⁻³	8,5	3,02	1,57
Атомний об'єм, см ³ /моль	7,1	19,8	39
Питома вага, г/см ³	8,96	4,47	3,59
Температура кипіння, К	2840	3611	2079
Температура топлення, К	1356,6	1795	1002
Теплота випаровування, кДж/моль	300,5	393,3	140,2
Теплота топлення, кДж/моль	13,14	17,15	8,01
Тепломісткість, Дж/г·К	0,385	0,3	0,204
Теплопровідність, Вт/м·К	401	17,2	18,4
Перший йонізаційний потенціал, еВ	7,726	6,38	5,212
Питома вага цілі	рентгенівська — 6,4 г/см ³ , об'ємно-вагова — 5,2 г/см ³		

зору на підкладку з центру освітленої плями на цілі.

Як вже згадувалось, вузька опромінена смужка спричинює появу широкого плазмового факелу. Цей ефект можна пояснити якісно у такий спосіб (рис. 7). Лазерний імпульс має звичайно дзвіноподібний розподіл інтенсивності у часі та просторі. При гострому фокусуванні першою нагрівається та випаровується центральна частина плями. Йони з цієї області першими починають рух від поверхні цілі. Йони, які пізніше відриваються від поверхні з областей, що відповідають меншій освітленості, по-перше, одержують менший імпульс від поверхні і, по-друге, відчують Кульонове відштовхування йонів, що вже почали рух від поверхні. Результируючий вектор швидкості буде

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри оптичного лазерного імпульсу.

Параметер	Значення
Довжина хвилі променювання, мкм	1,064
Оптична частота, гц	$2,82 \cdot 10^{14}$
Енергія кванту, еВ (Дж)	1,165 ($1,867 \cdot 10^{-19}$)
Енергія імпульсу, мДж	до 250
Тривалість імпульсу, нс	8–10
Розбіжність, мрад	до 16
Частота повторення, гц	25

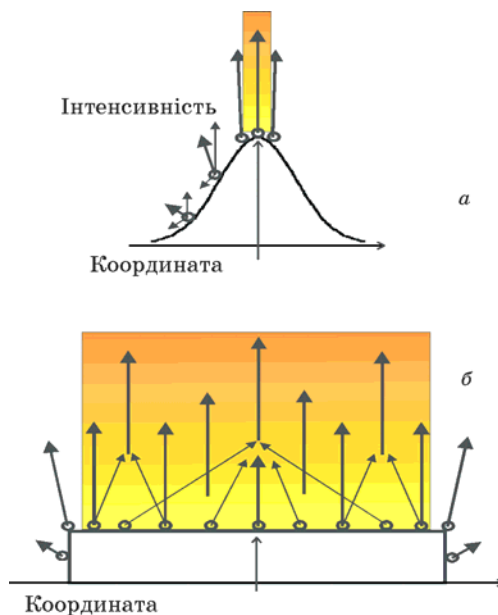


Рис. 7. Формування плазмового потоку при різних розподілах інтенсивності променя на поверхні цілі.

направлений вже не під прямим кутом до поверхні. Чим далі від центру плями, тим більшим є нахил початкової траєкторії. В результаті, формується широка діаграма розподілу руху йонів.

Приповерхневий шар йонів, частина з яких щойно розпочала рух, схематично зображено на рис. 8, де відповідно позначено: a_i — характерна відстань між йонами, яка приблизно дорівнює постійній ґратниці, $L_i = ia_i$, h — висота йонів, що почали рух, над поверхнею цілі. Потенціальна енергія Кульонової взаємодії йона, який починає рух з такими йонами, що вже відірвалися від поверхні, записується як:

$$\varphi = \sum_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{\sqrt{h^2 + (ia_i)^2}}, \quad (1.1)$$

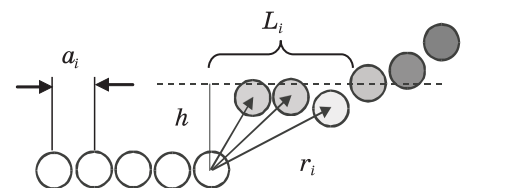


Рис. 8. Схема Кульонової взаємодії між йонами, які відриваються від поверхні цілі.

де $(1/4\pi\epsilon_0) = 9 \cdot 10^9 \text{ н} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}^2$, q_i — заряд йона, h покладалось рівним 5 нм або 10 постійних ґратниці (тобто кристал вже напевно був зруйнований), $a_i \sim 0,5 \text{ нм}$. Якщо йони плазми вважати однозарядженими, то для $i \sim 10^2 - 10^3$ одержуємо $\varphi \sim 5,2 - 8,5 \text{ В}$. Оскільки потенціал спадає як $1/r$, то помітний вклад дають найближчі йони, і при збільшенні числа взятих до уваги, сумарний вклад суттєво не збільшується. В роботі [23] зазначалося, що при $I \geq 10^9 \text{ Вт/см}^2$ більшість атомів є двічі йонізованими. У такому випадку $\varphi \sim 10 - 15 \text{ еВ}$. Експериментальні виміри кінетичної енергії йонів при лазерному збудженні [1] демонстрували величини порядку 50–500 еВ. Таким чином, при неоднорідному освітленні плями на поверхні цілі на периферійних ділянках енергія Кульонового відштовхування є одного порядку з кінетичною енергією йонів, що розповсюджуються нормально до поверхні цілі. Тому запропоноване вище пояснення механізму формування факелу виглядає цілком правдоподібним.

В цілому, закон формування факелу схожий на дифракцію світла на отворі. Коли розмір отвору близький до довжини хвилі, то його можна представити, як елементарний випромінювач, який є джерелом вторинних сферичних хвиль. Аналогічно, при освітленні малої плями (долі мм) на поверхні цілі діаграма розповсюдження факелу є майже круговою ($\sim \pi$). Тому, внаслідок великої проекції вектора швидкості на поверхню цілі, має місце швидке збільшення поперечного розміру факелу. Доля йонів, що летять перпендикулярно до поверхні, при цьому незначна. Якщо освітлена широка пляма, то йони, що мають однакову енергію та вилетіли із симетрично розташованих «елементарних джерел», після розсіювання розповсюджуються по бісектрисі кута між початковими напрямками руху часток (рис. 7). При цьому формується потік однонаправлених часток з шириною, близькою до ширини опроміненої плями. Процент часток з великою горизонтальною проекцією швидкості, які вилітають з країв плями, в загальному балансі є незначним. Загальна ширина факелу в такому випадку збільшується відносно повільно.

Для визначення енергетичного балансу з'ясуємо, яка мінімальна частина оптичного імпульсу витрачається на розігрів матеріалу цілі до температури топлення, на розтоп, розігрів до кипіння та на випаровування. Враховуючи, що ціль виготовлялась пресуванням суміші стехіометричного складу, будемо використовувати теплофізичні параметри окремих компонентів, тим більше, що для суцільної цілі вони невідомі. Таким чином, використовуючи дані з табл. 1 та беручи до уваги маси Y, Ba та Cu, які знаходились у об'ємі матеріалу, що випаровувався під дією одного лазерного імпульсу ($1 \times 1 \times 0,0002 \text{ мм}^3$), знаходимо, що для цього необхідно 4,2 мДж енергії. Отже, при освітленні цілі імпульсом з енергією біля 180 мДж тільки 2,5% цієї енергії використовується на розтоп та випаровування матеріалу. Враховуючи, що у вказаному об'ємі знаходиться $8 \cdot 10^{15}$ атомів, а оптичний

імпульс складається з 10^{18} квантів, отримуємо, що в середньому на один атом припадає 125 оптичних квантів. Приблизно 3 кванта (2,5%) йде на нагрів, 6 квантів припадає на йонізацію. Отже 115 квантів або 135 еВ енергії витрачається на розігрів та розгін йона і відбивається від поверхні цілі та плазмової хмари. Враховуючи експериментальні дані [20], що мідь практично не йонізується, а вона представляє кожний другий атом, то в загальний баланс можна повернути ще 6 квантів на атом, тобто приблизно 120 квантів або 140 еВ залишається «на все про все».

2.1.3. Взаємодія плазми з лазерним випромінюванням

Плазмова хмара, що розлітається від поверхні цілі, продовжує взаємодіяти із світловим імпульсом, якщо він досить довгий. В момент, коли плазма щойно утворилася, відстань між йонами та електронами мінімальна, відповідна довжина електричних диполів теж мінімальна, а резонансна частота ω_p вбирання максимальна. З часом, при зменшенні густини хмари частота зменшується. За класичною формулою:

$$\omega_p = (Nq^2 / \epsilon_0 m)^{1/2}, \quad (1.2)$$

де N — концентрація електронів, q — заряд електрона та m — його маса, ϵ_0 — діелектрична константа ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$). Використовуючи табличні дані для концентрації атомів кожного елементу суміші, можна оцінити граничну плазмову частоту, яка відповідає стартовій щільності матеріялу перед початком розльоту. Ці значення, відповідно, такі: ν_Y — $1,56 \cdot 10^{15}$ Гц, ν_{Ba} — $1,12 \cdot 10^{15}$ Гц, ν_{Cu} — $2,6 \cdot 10^{15}$ Гц. Частота неодимового лазера становить ν_{Nd} — $2,83 \cdot 10^{14}$ Гц, а ексимерного ν_{ArF} , відповідно, $1,58 \cdot 10^{15}$ Гц. З урахуванням кількості атомів у см^3 цілі стехіометричного складу гранична плазмова частота дорівнює $\nu_{\text{YBaCu}} = 1,56 \cdot 10^{15}$ Гц. З початком розльоту частинок цілі плазмова частота одразу опускається нижче лазерної для ексимерного лазера, але залишається вище лазерної для неодимового лазера, поки густина плазми не зменшиться у $(1,56 \cdot 10^{15} / 2,83 \cdot 10^{14})^2 \approx 30$ разів. Врахуємо, що при середній швидкості 1 км/с (1 мкм/нс) та товщині випаруваного шару порядку 0,2 мкм 30-разове зменшення густини плазми відбудеться в середньому за 6 нс, що приблизно відповідає тривалості лазерного імпульсу (8 нс). Тобто, лазерна плазма екранує поверхню цілі на протязі дії всього імпульсу.

Як відомо, для більш короткої довжини хвилі лазерного випромінювання глибина абсорбції буде меншою. Це призводить до виникнення двох протилежних за результатом ефектів з точки зору осадження якісних плівок. Зростання коефіцієнта вбирання приз-

водить до збільшення об'ємної енергії, що йде на розігрів матеріялу та, відповідно, до збільшення початкової температури плазми. Отже, можливе ефективне запорошення на підкладках більшого діаметра. З іншого боку, надзвичайно коротка глибина вбирання означає появу сильних градієнтів температури і відповідних напружень, внаслідок яких руйнується поверхневий шар, і важкі фрагменти цілі з великою кінетичною енергією починають «бомбардувати» підкладку.

Головним механізмом вбирання у однорідній плазмі є електрон-йонні зіткнення. Цей механізм є аналогом активного опору у звичайних провідниках і проявляється у виділенні Джовлевого тепла. Коефіцієнт вбирання α можна записати у вигляді [24, 25]:

$$\alpha = \frac{\nu}{c} \frac{w_p^2}{w_l^2 \sqrt{1 - \frac{w_p^2}{w_l^2}}}, \quad (1.3)$$

де c — швидкість світла, w_l — кругова частота лазерного випромінювання, ν — частота електрон-йонних зіткнень, w_p — плазмова частота. Два останніх параметри представляються формулами:

$$w_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}, \quad \nu = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{m}} \frac{Z e^4 N}{(kT)^{3/2}} \ln \Lambda, \quad (1.4)$$

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{kT}{4\pi e^2} \right)^{3/2}, \quad e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2,3068 \cdot 10^{-28} \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Тут N , m , q_e — концентрація, маса та заряд електрона, відповідно. T — температура, k — Больцманова стала, Z — середнє йонне зарядове число.

Звідси видно, що α залежить від швидко змінних величин, а саме від йонної концентрації та температури плазми. Щоб оцінити динаміку коефіцієнта вбирання від моменту дії лазерного імпульсу, підставимо замість постійних значень концентрації та температури змінні, на основі даних з [4]. Запишемо зміни температури як $T = T_0 \exp(t/\tau)$ ($\tau = 200$ нс). Що стосується концентрації, то використаємо відомі рівняння газодинаміки для визначення змін концентрації плазми від часово-просторових координат (x, y, z, t) . У будь-який момент часу просторова залежність концентрації буде виражена Гавсовими залежностями [4]:

$$n(x, y, z, t) = \frac{N_T}{\sqrt{2\pi^3 X(t)Y(t)Z(t)}} \exp \left[-\frac{x^2}{2X(t)^2} - \frac{y^2}{2Y(t)^2} - \frac{z^2}{2Z(t)^2} \right], \quad (1.5)$$

де N_T — є загальна кількість часток, що були йонізовані на протязі дії лазерного імпульсу, $X(t)$, $Y(t)$, $Z(t)$ — є розмірами плазмової хмари у трьох ортогональних напрямках, на відстані яких концентрація зменшується до 60,65% відносно центру хмари. Значення $X(t)$, $Y(t)$, $Z(t)$ у кожний момент часу знайдемо з системи рівнянь:

$$X(t) \left[\frac{d^2 X}{dt^2} \right] = Y(t) \left[\frac{d^2 Y}{dt^2} \right] = Z(t) \left[\frac{d^2 Z}{dt^2} \right] = \frac{kT_0}{M} \left[\frac{X_0 Y_0 Z_0}{X(t) Y(t) Z(t)} \right]^{\gamma-1}, \quad (1.6)$$

де X_0 , Y_0 та Z_0 є початковими розмірами плазмової хмари, тобто $X_0 Y_0 Z_0$ репрезентує об'єм матеріалу, що був видалений з цілі одним лазерним імпульсом. На рис. 9 приведено зміни концентрації плазмових часток в центрі плазмової хмари в залежності від часу розповсюдження центру мас хмари. Початковий об'єм випарюваного матеріалу покладался рівним $1 \times 1 \times 0,0002 \text{ мм}^3$, що відповідало експериментальному значенню.

Тепер, підставляючи вирази для концентрації (1.5) та температури до виразу, що описує коефіцієнт плазмового вбирання (1.3), знаходимо часову залежність цього коефіцієнту. На рис. 10 продемонстровано зміну $\alpha(t)$ протягом перших 40 нс після закінчення дії імпульсу. Як з'ясувалось, за цей час коефіцієнт вбирання спадає на кілька порядків величини, і плазма стає практично прозорою для випромінювання Nd:YAG лазера. Але під час дії імпульсу плазма ще надто густа і повністю відбиває промінь. Тому для таких імпульсів збільшення енергії не призводить до збільшення швидкості осадження плівок. З рис. 10 видно, що врахування спаду температури плазмової хмари суттєво не впливає на значення коефіцієнту абсорбції, особливо на протязі перших 20 нс. Використання лазера

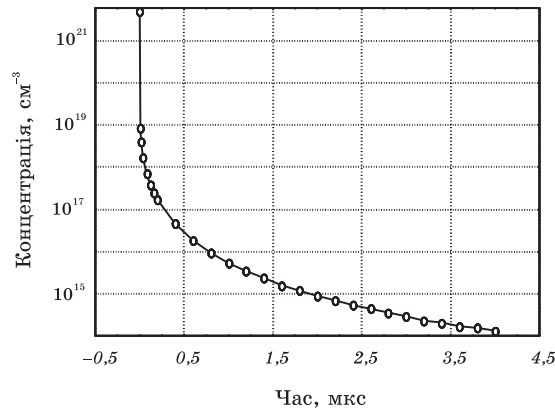


Рис. 9. Залежність густини плазмової хмари від часу розповсюдження над поверхнею цілі.

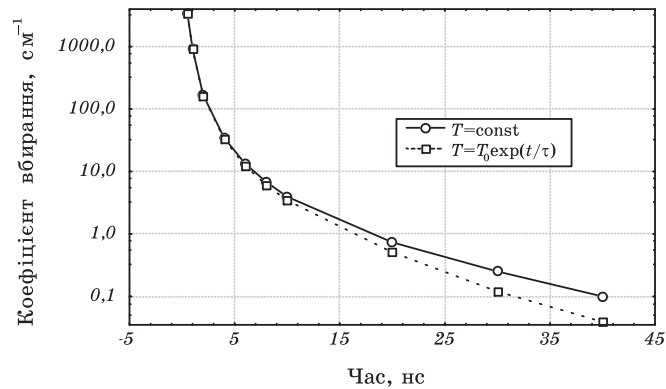


Рис. 10. Залежність коефіцієнту абсорбції плазмової хмари від часу розповсюдження.

із синхронізацією мод може дати певні переваги при опроміненні цугом імпульсів. Звичайно період повторення імпульсів таких лазерів складає біля 5–10 нс. Але для того, щоб уникнути ослаблення кожного наступного імпульсу, необхідно збільшити резонатор до аксіального періоду 20–25 нс, коли коефіцієнт абсорбції зменшиться до значень, менших, ніж 1 см^{-1} .

2.1.4. Розповсюдження плазмової хмари

Швидкісний розліт плазмової хмари у вакуум виникає внаслідок великих градієнтів температури та тиску. Така плазма може бути змодельована як газ, що знаходився у певній порожнині при великій температурі та тискові і раптом почав розповсюджуватись у вакуум. На початковій стадії розширення, коли щільність плазми висока (10^{19} – 10^{20} см^{-3}), середня довжина вільного пробігу часток мала, і плазма поводить як неперервна рідина. Але вже через 10^{-7} с концентрація спадає до 10^{15} – 10^{16} см^{-3} . Розглянемо спочатку, як буде розповсюджуватись плазмовий факел без урахування наявності буферного газу у камері.

У попередньому параграфі були наведені рівняння (1.6), що описують розповсюдження плазми у вакуум [4]. У якості початкового співвідношення, що описує стан плазми, яка адіабатично розширюється, було використано адіабатичне термодинамічне рівняння

$$T[X(t)Y(t)Z(t)]^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (1.7)$$

де γ — відношення теплоємностей при постійних тискові та об'ємі.

Як видно з загального вигляду рівнянь, при розширенні плазмо-

вої хмари і збільшенні лінійних розмірів $X(t)$, $Y(t)$, $Z(t)$ права частина загалом зменшується. При цьому один з множників лівої частини (лінійний розмір за координатою) збільшується. Значить, другий множник, який представляє прискорення (d^2X/dt^2), швидко зменшується з часом. Звідси ясно, що існує певна гранична швидкість, до якої прямують частинки плазми при заданих параметрах лазерного імпульсу. Оскільки об'ємна концентрація є тривимірним параметром за своєю суттю, то зрозуміло, що рівняння пов'язані між собою через добуток $X(t)Y(t)Z(t)$. Рух частинки за X -координатою автоматично впливає на кількість частинок по двом іншим координатам. Звідси випливає другий важливий висновок. Оскільки права частина всіх рівнянь однакова, то там, де початковий лінійний розмір є більшим, прискорення — менше. Врешті решт, коли початкові розміри збудженого об'єму цілі відрізняються на кілька порядків ($X, Y \sim 1-10$ мм, $Z \sim 10^{-4}-10^{-3}$ мм), то це призводить до величезної різниці між d^2X/dt^2 та d^2Z/dt^2 . Тому плазмова хмара набагато швидше збільшується у висоту порівняно з поперечними розмірами. Аналогічно, можна створити сильно неоднорідний розподіл інтенсивності на поверхні цілі у вигляді вузької смужки, але на деякій висоті над ціллю плазмова хмара набуде радіально симетричного вигляду, внаслідок різного темпу розширення по вузькому та широкому виміру освітленої плями. На рис. 11 наведено розрахунок XYZ -розмірів плазмової хмари при початкових розмірах $X = 10$ мм, $Y = 0,5$ мм, $Z = 100$ нм. З малюнку видно, що через 5 мкс розмір 10 мм збільшився на 20%, 0,5 мм — у сім разів, а 100 нм — у $2,5 \cdot 10^4$ рази.

Стрілками відзначено моменти часу, коли виконується $Y=Z$ та $X=Z$. На рис. 12 наведено комп'ютерну імітацію хмари через інтер-

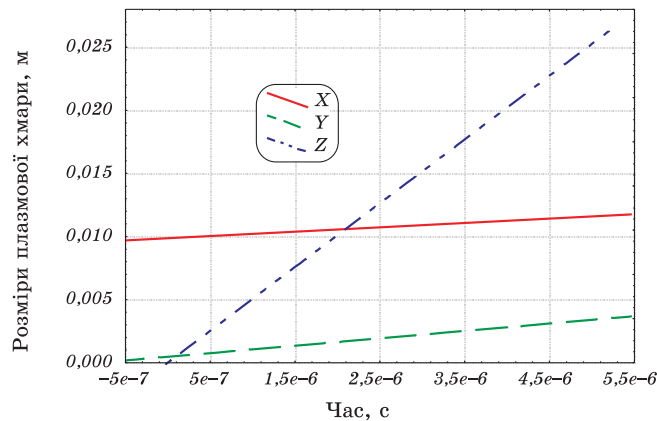


Рис. 11. Динаміка розширення плазмової хмари при початкових розмірах $X = 10$ мм, $Y = 0,5$ мм, $Z = 0,0001$ мм.

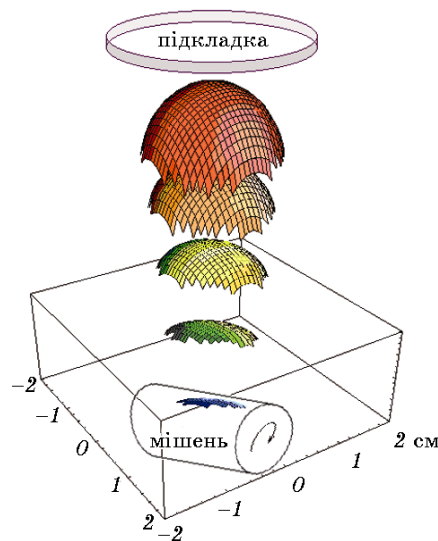


Рис. 12. Розрахунковий вигляд плазмової хмари через 1 мкс інтервали часу.

вали часу 1 мкс. Щоб уникнути накладання, зображували тільки верхню частину хмари. Стартові розміри були обрані наступними: $10\text{мм} \times 1\text{мм} \times 0,001\text{мм}$.

Таким чином, при нестачі загальної енергії імпульсу можна опромінювати вузьку смужку на цілі і досягти на певній висоті радіально-симетричного вигляду плазмової хмари.

Таку поведінку плазмової хмари при опромінюванні цілі вузькою смужкою замість круглої плями (вузьку смужку можна формувати за допомогою циліндричних лінз) можна використовувати, особливо при використанні методики схрещених променів, для керування плазмовою хмарою, змінюючи її геометричні розміри в процесі осадження плівок. Така методика повинна дозволити проводити рівномірне за товщиною осадження плівок на підкладки великого розміру.

3. ОСАДЖЕННЯ CeO_2 БАР'ЄРНИХ ШАРІВ

Сапфірові підкладки, особливо для створення елементів для надвисокочастотних застосувань, являються більш придатними у порівнянні з підкладками з LaAlO_3 завдяки відсутності двійникових меж та низького тангенса кута діелектричних втрат та значно меншій вартості. Але YBCO-плівки неможливо осаджувати безпосередньо на сапфірову підкладку тому, що виникає взаємодія між підкладкою та YBCO-плівкою в процесі осадження. Для плівок YBCO на підкладках з сапфіру (Al_2O_3) найбільш придатними для викорис-

тання вважаються буферні шари з CeO_2 [26–28].

Одержання високоякісних епітаксійних плівок YBCO , що мають високу густину критичного струму ($J_c(77\text{ К}) > 10^6\text{ А/см}^2$) з низьким поверхневим опором ($R_s(77\text{ К}) < 500\text{ мкОм}$ на частоті 10 ГГц) на сапфірових підкладках можливо лише за наявності гладких епітаксійних з орієнтацією (100) бар'єрних шарів. Ці бар'єрні шари, з одного боку, повинні перешкоджати взаємодії Al_2O_3 з YBCO , а, з іншого боку, сприяти утворенню епітаксійних плівок YBCO з визначеною кількістю і спрямованістю лінійних дефектів, що забезпечують необхідний комплекс надпровідних властивостей у залежності від умов використання надпровідних плівок.

3.1. Осадження CeO_2 бар'єрних шарів на сапфірі методом імпульсного лазерного осадження

В цьому розділі описано залежність структури та шорсткості CeO_2 бар'єрних шарів на сапфіровій підкладці, які одержувалися методом двопроменевого імпульсного лазерного осадження, від режиму осадження та допоміжної термічної обробки. Варіювалася температура нагрівання підкладки (780–900°C), відстань між ціллю і підкладкою (70–90 мм), тиск кисню в робочій камері (10^{-1} – $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.). Рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження показали, що найбільший вплив на структуру CeO_2 бар'єрних шарів робить температура підкладки.

Лазерне осадження CeO_2 бар'єрних шарів характеризується високою швидкістю подачі матеріалу і тим самим високою швидкістю наростання плівки, яка дорівнює 2–2,5 нм/хв. При таких швидкостях і помірній температурі підкладки (780–800°C) можливий колоноподібний ріст CeO_2 плівки з текстурою (111), яка не підходить для подальшого росту YBCO -плівок. Підвищення температури підкладки до 820°C приводить до виникнення текстури з орієнтацією (100). На рис. 13 показано бар'єрні шари CeO_2 товщиною 5–8 нм на сапфірі, які за даними рентгеноструктурних досліджень мають орієнтацію (100). Однак, як видно з рис. 13 бар'єрні шари мають окремі бляшки з великими кутами розорієнтації.

Подальше підвищення температури нагріву підкладки та збільшення товщини плівки CeO_2 не приводить до зникнення розорієнтованих бляшків (рис. 14). Навпаки розмір окремих бляшків збільшується. Крім того виникають бляшки чи зерна з орієнтацією (111). Мабуть це стає наслідком того, що при високій швидкості росту та недостатній рухливості атомів при температурі підкладки 850°C на поверхні плівки, яка росте, плівка втрачає епітаксійний зв'язок з підкладкою і росте острівцевою. Крім того поверхня таких плівок має дуже високий рівень шорсткості.

Лише при температурі нагріву підкладки 900°C бар'єрні шари

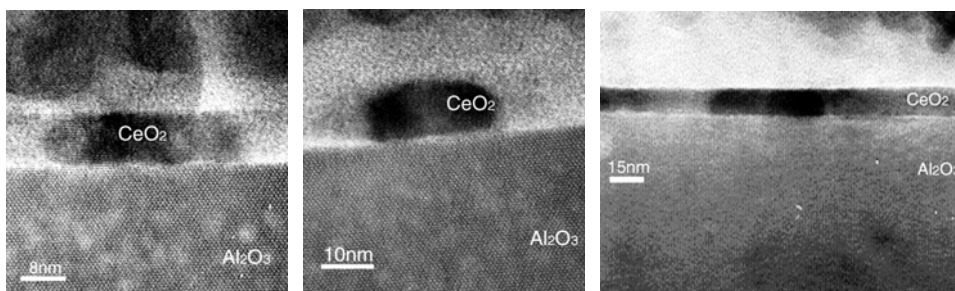


Рис. 13. Бар'єрні шари CeO_2 , температура підкладки 820°C .

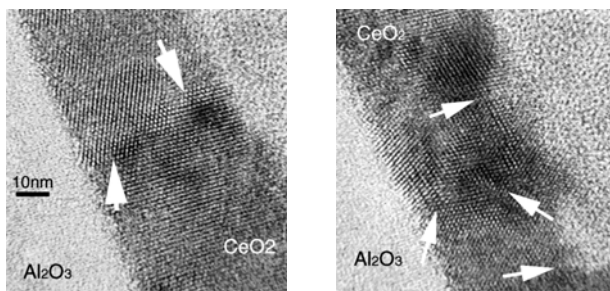


Рис. 14. Бар'єрні шари CeO_2 , температура підкладки 850°C .

CeO_2 незалежно від їх товщини мають тільки (100)-орієнтацію і не мають високорозорієнтованих блоків (рис. 15, рис. 16).

Однак, необхідно зауважити, що ступінь шорсткості бар'єрних шарів CeO_2 залежить також від товщини плівки. Це співвідноситься і з результатами інших дослідників [29–33]. Середній ступінь шорсткості досягнутий у цих роботах становив 10–20 нм.

У нашій роботі, як показали дослідження морфології поверхні бар'єрних шарів CeO_2 , виконані за допомогою атомно-силового мікроскопу (atomic force microscope—AFM), ступінь шорсткості сяга-

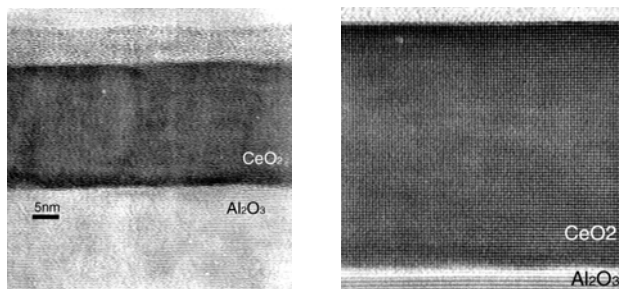


Рис. 15. Бар'єрні шари CeO_2 , температура підкладки 900°C .

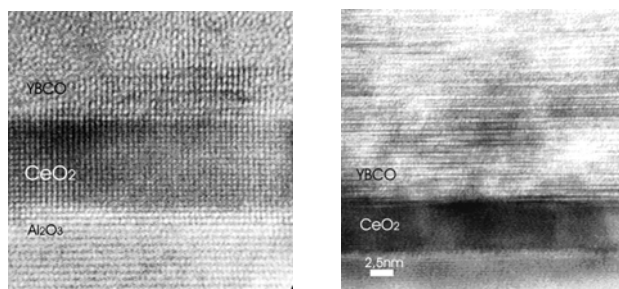


Рис. 16. Бар'єрні шари CeO_2 і YBCO плівки, температура підкладки для осадження CeO_2 900°C .

ли приблизно 5,1 нм та 2,5 нм для товщини плівки 300 нм та 8 нм, співвідносно (рис. 17 та рис. 18).

Як видно з рис. 17 поверхня CeO_2 плівки сильно текстурована. Відповідно до рентгеноструктурних досліджень підкладок сапфіра було виявлено, що вони мають асиметричний розподіл полів напруги в середині підкладки. При осадженні CeO_2 плівки на r-зріз сапфіра плівка при температурах підкладки $>850^\circ\text{C}$ росте епітаксію. Напруги, що знаходяться в сапфірі посилені напругами невідповідності ґратниць сапфіра та CeO_2 , приводять до утворення текстури,

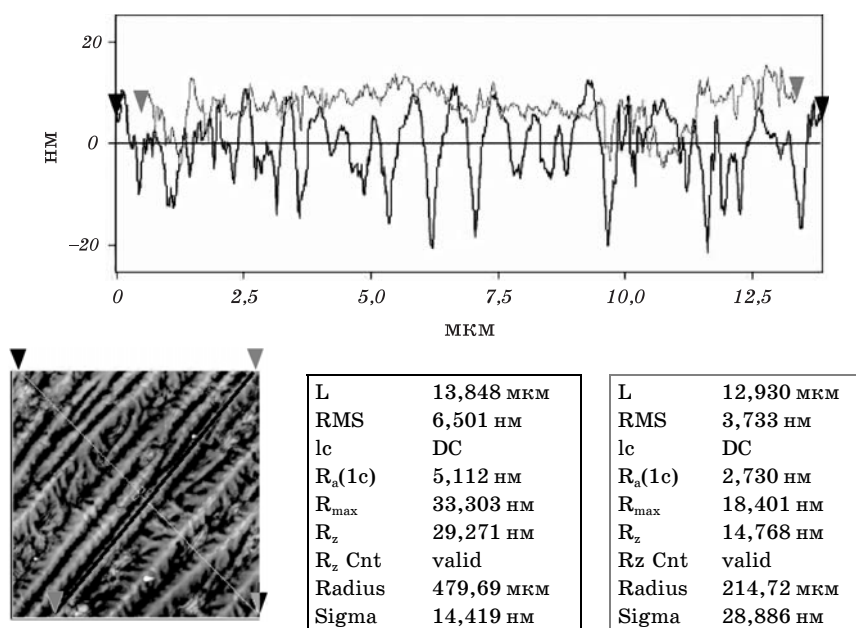


Рис. 17. AFM-дослідження CeO_2 плівки, яка має товщину 300 нм, осадженої на r-зрізі сапфіру при температурі нагріву підкладки 900°C .

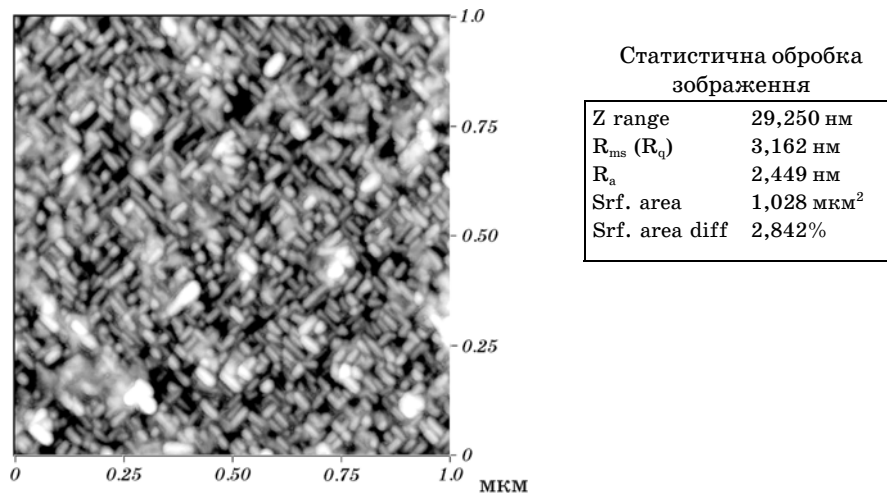


Рис. 18. AFM-дослідження CeO₂ плівки, яка має товщину 8 нм, осадженої на r-зрізі сапфіру при температурі нагріву підкладки 900°C.

що добре видна при товщині плівки ~300 нм. Початок утворення текстурі вже помітно при товщинах плівки 5–8 нм. Ступінь шорсткості впоперек гребенів складає 5,1 нм, а вздовж гребенів — 2,7 нм.

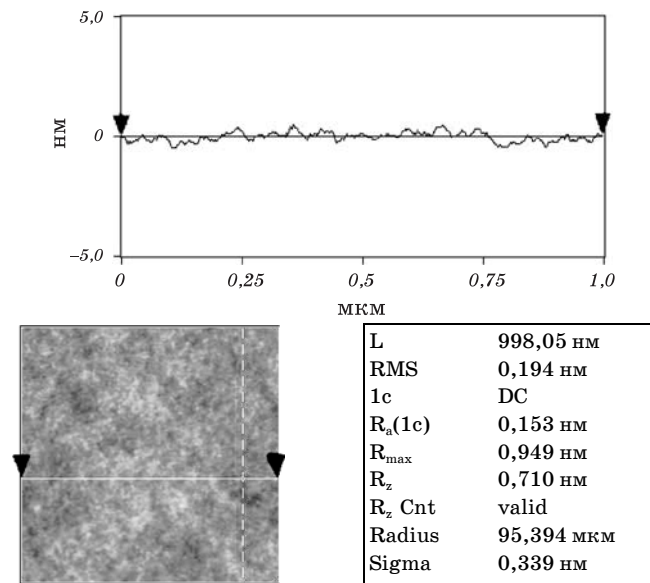


Рис. 19. AFM-дослідження CeO₂ плівки, яка має товщину 300 нм, осадженої на r-зрізі сапфіру при температурі нагріву підкладки 900°C після відпалу при температурі 1000°C впродовж однієї години.

Одержані величини шорсткості можна спробувати поліпшити додатковим відпалом осаджених плівок. При високій швидкості осадження 2–2,5 нм/хв. плівки CeO_2 виходять дуже напружені. У результаті наступного відпалу CeO_2 плівки, які осаджувались при температурі підкладки 900°C , при температурі 1000°C рекристалізуються і напруги в плівці релаксують. При цьому, як показали рентгеноструктурні дослідження, плівки не втрачають своєї кристалографічної спрямованості (площина (100) паралельна площині підкладки). Поверхня товстих плівок (300 нм) стає гладкою (рис. 19). Середня величина шорсткості не перевищує 0,153 нм.

В тонких CeO_2 плівках (товщина після осадження 5–8 нм), які певно мають ще більші внутрішні напруження, внаслідок впливу високої температури відпалу проходить не тільки рекристалізація, а й перекристалізація з утворенням нових центрів росту з яких виростають майже монокристалічні зерна оксиду церію. При цьому, як видно з рис. 20 плівка CeO_2 стає «дірявою». Тобто, на поверхні сапфірової підкладки виростають монокристалічні зерна CeO_2 , висота яких за даними АФМ сягає до 80 нм, і кожний з них відокремлений один від іншого.

Таким чином, тонкі плівки CeO_2 можна використовувати як бар'єрний шар без додаткового високотемпературного відпалу для подальшого осадження YBCO -плівок з великою кількістю дефектів (дисльокацій), які б забезпечували сильний пінінг вихорів на останніх і сприяли досягненню високої густини критичного струму. Для створення YBCO -плівок, які будуть використовуватись у високочастотних застосуваннях більше підходять бар'єрні шари товстих CeO_2 плівок, на яких проводився додатковий високотемперату-

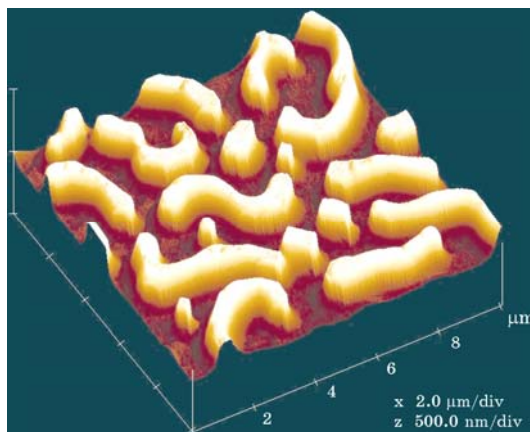


Рис. 20. АФМ-дослідження CeO_2 плівки, яка мала товщину 8 нм, осадженої на r-зрізі сапфіру при температурі нагріву підкладки 900°C , після відпалу при температурі 1000°C впродовж однієї години.

рний відпал. Такі підкладки забезпечують при певних умовах осадження YBCO-плівок мінімальну кількість дефектів та низьку шорсткість поверхні останніх, що є необхідною умовою досягнення низького поверхневого опору.

3.2. Осадження CeO_2 бар'єрних шарів методом височастотного магнетронного розпорошування

Головна мета цього підрозділу робіт складалась з розробки принципів поліпшення якості CeO_2 плівок. Для виготовлення буферних шарів з CeO_2 на підкладках з сапфіру використовували методу вісьового височастотного (RF) магнетронного розпорошування. Температура підкладки під час осадження плівки складала $750\text{--}860^\circ\text{C}$, відношення парціальних тисків кисню та аргону — 1:5, сумарний тиск суміші газів $70\text{--}80$ мТорр. Швидкість осадження плівок CeO_2 дорівнювала $0,3\text{--}0,5$ нм/хв.

Спочатку було розроблено нагрівач, який забезпечував можливість нагріву підкладки, що наклеювалась на термічний столик за допомогою срібної пасти, до температури 800°C . Ця температура не могла бути перевищеною тому, що завдяки використанню високодисперсного срібла в пасті, воно під час нагріву починає інтенсивно випаровуватись при більш низьких температурах ніж масивне срібло і тим самим забруднювати поверхню цілі та плівки CeO_2 .

Плівки CeO_2 , які осаджувались при температурах до 700°C , мали, поряд з орієнтацією (100), орієнтацію (111). При температурах осадження до 780°C орієнтація (111) зникала, але шорсткість CeO_2 плівок була на рівні 20 нм при товщині плівки 30 нм. Рентгенівські дослідження показали, що ширина рентгенівського піку (002) на половині висоти піку становить $0,25\text{--}0,3$ градуси. Для зменшення шорсткості таких плівок було необхідно проводити додатковий відпал у кисневій атмосфері при температурі 1000°C [34]. Більш низькі температури не приводили до зменшення шорсткості плівок, а при більш високих температурах мала місце взаємодія між плівкою CeO_2 та сапфіром. Оптимальний час відпалу при температурі 1000°C становив одну годину. Шорсткість плівки після оптимального відпалу за даними АФМ досліджень не перевищувала $0,3\text{--}0,4$ нм.

На підкладках з сапфіру (r-зріз) з епітаксійними буферними шарами CeO_2 після їх відпалу осаджували YBCO-плівки (в оптимальних умовах вказаних нижче) товщиною 300 нм. Для кращого теплового контакту між підкладкою та нагрівачем теж використовували срібну пасту.

Дані ТЕМ високого розрізнення показали, що всі плівки мають орієнтаційне співвідношення $[110]\text{YBCO}||[100]\text{CeO}_2||[2110]\text{Al}_2\text{O}_3$ (див. далі). Коли температура підкладки при осадженні YBCO-плівок була 720°C плівка має шорсткість не більше 1–2 шарів YBCO (< 2 нм),

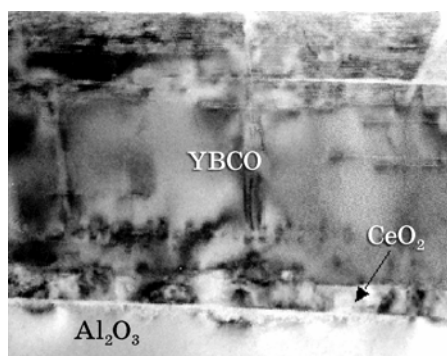


Рис. 21. Структура YBCO плівок при температурі нагріву підкладки 720°C , осаджених на сапфірі з буферним шаром CeO_2 .

а у структурі плівки присутні два типи дисльокацій — витягнуті перпендикулярно YBCO/ CeO_2 інтерфейсу (їх густина є невелика і складає 10^8 см^{-2}) і розташовані паралельно інтерфейсу на відстані приблизно 100 нм від нього (густина 10^9 см^{-2}). Також присутні плянарні дефекти структури YBCO у формі стовщених горизонтальних смуг рис. 21.

При підвищенні температури підкладки при осадженні YBCO-плівок до 740°C у структурі плівок YBCO та CeO_2 відбуваються зміни (рис. 22, а). Можна побачити порушення безперервності буферного шару, збільшення густини дисльокацій (до 10^{10} см^{-2}) і нерівності поверхні, що досягають 7 нм. Зображення цієї ж плівки при більшому збільшенні (рис. 22, б) показує появу додаткової фази (вірогідно BaCeO_3) поблизу зруйнованого буферного шару. Деяке огрубіння поверхні буферного шару CeO_2 можна пояснити впливом наростаючої плівки YBCO. На рис. 22, в показано структуру YBCO/ CeO_2 -інтерфейсу в районі мікроскопічної нерівності (до 6 нм) поверхні буферного шару. Детальна аналіза стиснутого і відфільтрованого зображення цього інтерфейсу (рис. 22, г) показала підвищену (10^{10} – 10^{11} см^{-2}) густину інтерфейсних дисльокацій у YBCO у районі нерівностей поверхні прошарку CeO_2 .

Одержані результати показують, що підвищення температури підкладки при осадженні YBCO-плівки на підкладку з вже нанесеним шаром CeO_2 вище деякої оптимальної температури (720 – 730°C) може приводити до деформації та місцевого порушення бар'єрного шару. Цей процес стимулює зростання числа дисльокацій у плівці YBCO і збільшує ступінь шорсткості її поверхні. При цьому рентгенівські дослідження показали ніби то відсутність бар'єрного шару, а ширина рентгенівського піку (005) для YBCO-плівки, міряного на половині його висоти, становить 0,25–0,27 градуса.

Для подальшого поліпшення структури плівок CeO_2 необхідно ще

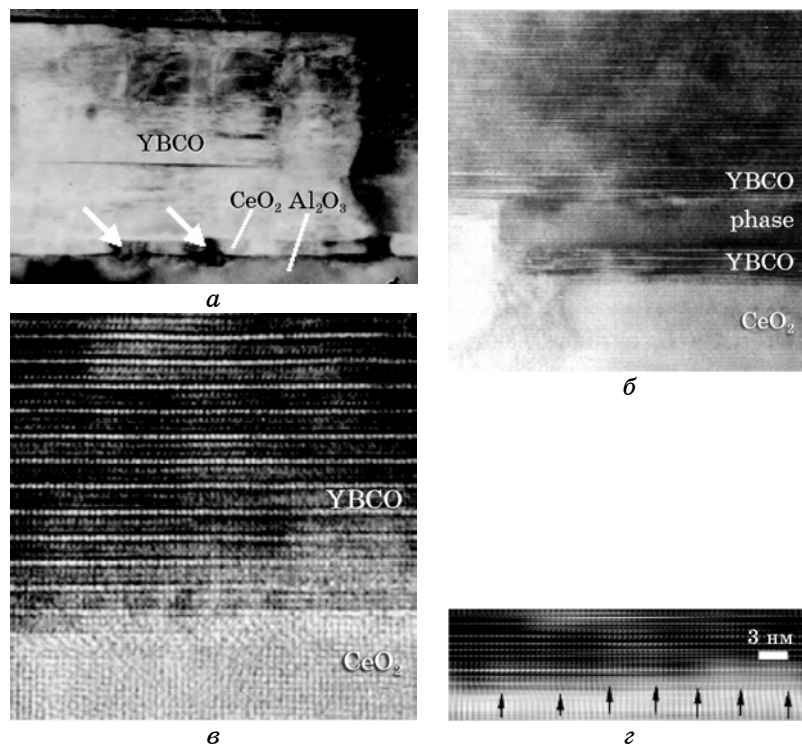


Рис. 22. *a* — загальний вид поперечного зрізу плівки YBCO; стрілки вказують порушені ділянки у буфернім шарі. *б* — вид YBCO/CeO₂/Al₂O₃-інтерфейсу поблизу порушеного буферного шару. Видно фазу, яка утворилася завдяки хемічній реакції плівки з сапфіром; *в* — вигляд інтерфейсу [110]YBCO//[100]CeO₂ на ділянці підвищеної шорсткості поверхні буферного шару; *г* — те саме зображення інтерфейсу [110]YBCO//[100]CeO₂ після фільтрації та стиснення. Стрілки вказують місця розташування дисльокацій.

підвищити температуру підкладки в процесі осадження. Але метода осадження з використанням срібної пасти не дозволяла цього зробити тому, що при температурах нагріву вище 780°C починається інтенсивне випаровування срібла. Щоб уникнути випаровування срібла ми застосували інший підхід.

Було розроблено новий нагрівач, який дозволяв змінювати температуру підкладки під час осадження плівок CeO₂ до 1000°C без застосування срібної пасти. Підкладка у цьому випадку встановлювалась в отвори рамкового столика, і нагрівання підкладки відбувалось безпосередньо за рахунок випромінювання від нагрівача.

Ми виконали дослідження швидкості осадження CeO₂ плівок, їх шорсткості та структури в залежності від температури підкладки. Було відмічено зменшення швидкості осадження плівок від 0,5

нм/хв. до 0,3 нм/хв. з ростом температури підкладки від 780°C до 880°C , відповідно. Рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження структури плівок показали, що оптимальною температурою осадження є температура 860°C . При цьому ширина рентгеновського піку (002) на половині висоти піку становить 0,18 градуса.

На рис. 23 показано залежність морфології CeO_2 плівок від їх товщини (15–30 нм), які осаджувались при температурі 860°C . Як можна бачити, плівки товщиною 15–20 нм (рис. 23, *a* і *б*) є острівцевими. Це пов'язано з особливостями механізму росту плівок при підвищеній температурі підкладки. При однаковій ступені пересиченості пару над підкладкою (яка задається швидкістю розпорошування цілі), температура підкладки визначає величину рухомості адатомів по її поверхні. При низькій температурі підкладки адатоми мають низьку рухомість, що приводить до виникнення великої кількості центрів зародження плівки і формуванню такої ж кількості острівків. Тому плівки CeO_2 , осаджені при відносно низьких температурах нагріву підкладки (750 – 780°C), виростають суцільними, тобто висока густина острівків передбачає формування безперервної плівки при меншій її товщині. При високій температурі підкладки більш енергетично вигідним є процес росту вже утворених острівків, ніж зародження нових центрів, завдяки високій рухомості адатомів. Крім того спостерігається процес коалесценції острівків, а також збільшення швидкості росту острівків у всіх напрямках (хоча у напрямку (111) він найбільший) і при інтегральній малій товщині плівки виникає нестача матеріалу для утворення суцільної плівки (рис. 23, *a* та *б*). З ростом товщини плівки (див. рис. 23, ряд від *a* до *г*) спостерігається поступове зрощування окремих острівків, і плівки товщиною 30 нм стають суцільними. Дослідження шорсткості цих плівок за допомогою АФМ показали,

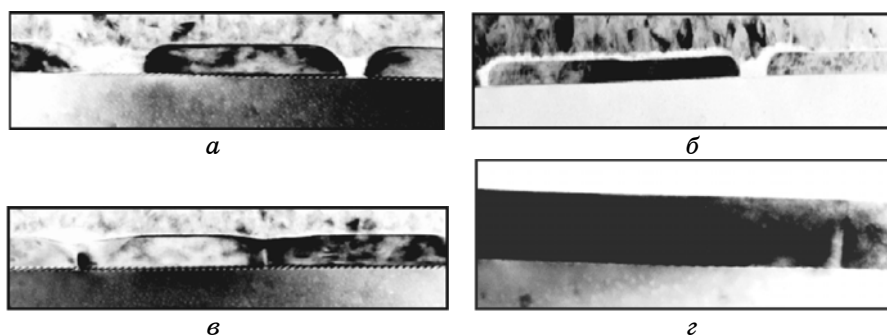


Рис. 23. Електронні мікрофотографії поперечного зрізу плівки CeO_2 осадженої на Al_2O_3 при температурі підкладки 860°C . Показані всі етапи росту плівки: *a* — зародження острівків; *б* — ріст острівків; *в* — зрощення острівків (коалесценція); *г* — формування безперервної плівки.

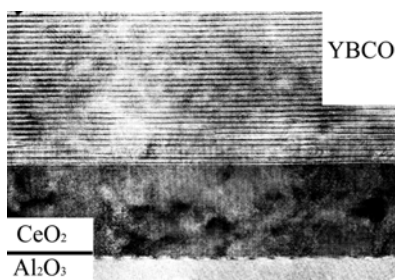


Рис. 24. Поперечний зріз $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{YBCO}$. Товщини епітаксійно вирощених плівок CeO_2 та YBCO дорівнюють 30 нм та 300 нм, відповідно. Температури осадження плівок CeO_2 та YBCO — 860°C та 730°C , відповідно.

що шорсткість не перевищує 0,3 нм.

Завдяки високій температурі нагріву підкладки (860°C), яка забезпечує високу рухомість адатомів, та низькій швидкості осадження CeO_2 плівок, останні виростають з мінімальними напруженнями в середині плівки. Тому дослідження з проведенням додаткового відпалу при температурі 1000°C показали, що відпал не приводить до зміни ні шорсткості поверхні, ні структури плівок CeO_2 . Далі всі експерименти по осадженню YBCO-плівок на підкладку з г-зрізом сапфіру, на який осаджували бар'єрні шари CeO_2 , проводили без додаткового відпалу плівок CeO_2 .

На інтерфейсі (рис. 24) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ видно ланцюг дислокацій невідповідності ґратниць Al_2O_3 та CeO_2 , а на інтерфейсі CeO_2/YBCO видно гладку поверхню розділу, на якій відсутня взаємодія між CeO_2 та YBCO-плівками.

4. НАДПРОВІДНИКОВІ ПЛІВКИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

4.1. Осадження $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плівок за допомогою двопробеневої імпульсно-лазерної техніки

З попереднього викладу зрозуміло, що плазмова хмара має Гавсів розподіл густини вздовж кожної просторової координати. Аналогічний розподіл товщини повинна мати плівка, що наноситься на підкладку. Але історично перші дослідники для апроксимації використали функцію $\cos\theta$, піднесену до 4–14 степеня. Оскільки кут θ , під яким видно підкладку з точки опромінювання цілі, не дуже великий, то до функції $\exp(x/x_0)$, де $x = h \tan\theta$, а h — висота підкладки над ціллю, завжди можна вибрати таку $(\cos\theta)^n$, що обидві функції будуть співпадати в межах похибки виміру товщини плівки. При освітленні цілі плямою з некруговим розподілом інтенсивності розподіл товщини плівки на підкладці теж буде відрізнятися по різних координатах.

Частина плазмового факелу, що розповсюджується від поверхні з кутовими ортогональними ширинами θ_0 та ϕ_0 , відноситься до повної маси випарюваного матеріялу як:

$$F(n, m) = \frac{\int_{-\theta_0}^{\theta_0} \int_{-\phi_0}^{\phi_0} (\cos \theta)^n (\cos \phi)^m d\theta d\phi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (\cos \theta)^n (\cos \phi)^m d\theta d\phi}, \quad (1.8)$$

де n та m — формфактори ортогональних перерізів плазмового факелу. При симетричній розподілі $n = m$. Верхня крива на рис. 25 демонструє залежність $F(n)$ для $\theta_0 = \phi_0 = \pm\pi/8$, що відповідає куту зору на весь підігрівач з точки опромінювання цілі. Для того, щоб оцінити реальні експериментальні параметри при невідомому реальному розподілі товщини плівки $\sim (\cos\theta)^2$, виберемо підкладку, настільки малу за розміром, що різниця товщини при різних n буде несуттєвою.

Для діаметра підкладки ~ 1 см кут $\theta_0 \approx \pm\pi/32$. Приріст товщини плівки за один імпульс складав біля 0,017 нм, або 25,5 нм за хвилину. Якщо врахувати, що площа підкладки у 100 разів більша за освітлену пляму на цілі, то відповідна глибина кратеру на цілі повинна бути у 100 разів більшою за товщину плівки. З рис. 25 видно, що для $n = 8-10$ до 95% матеріялу розлітається поза підкладкою. Отже, глибина кратеру повинна додатково бути у двадцять разів більшою за товщину плівки, або приблизно 35 нм. Такий циліндр має об'єм $2,7 \cdot 10^{-8}$ см³ та вагу біля $1,6 \cdot 10^{-7}$ г. Прямі виміри ваги цілі до та після 15 хвилин опромінювання дали значення $1,15 \cdot 10^{-6}$ г/імпульс, тобто, у 7 разів більше за розрахункові. Оскільки в експерименті використовувались два лазери і дві цілі, то це означає, що ефективність переносу маси у

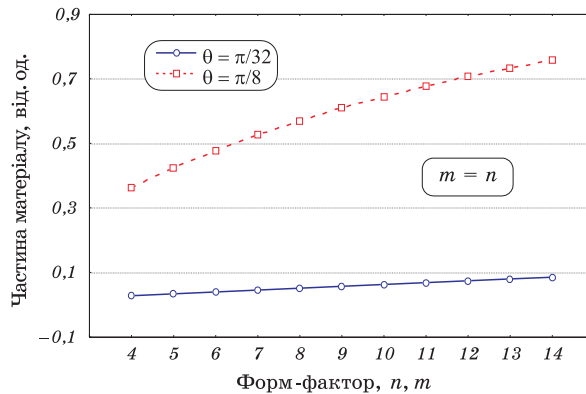


Рис. 25. Частина матеріялу, що розповсюджується у плазмовому факелі на певний кут при різних законах розподілу товщини плівки.

схемі схрещених плазмових факелів приблизно у 15 разів менша, порівняно з прямим осадженням за допомогою одного лазера, але цей недолік компенсується тим, що при використанні схрещених плазмових факелів у сукупності із сепаратором виникає можливість усунення попадання на підкладку уламків цілі. Річ у тому, що коли велика кількість уламків цілі потрапляють на підкладку, то вони, маючи свою кристалічну структуру, кристалографічні напрямки якої не співпадають з кристалографічними напрямками плівки, що росте, стають додатковими центрами кристалізації плівки, що, в свою чергу, веде до виникнення на плівці великої кількості висококутових меж. Висококутові межі у YBCO-плівках являють собою «слабкі місця» для протікання сильно зв'язаного надпровідного струму.

Всі ці міркування справедливі для плазмової хмари, що розповсюджується у вакуумі. Проте, в атмосфері буферного газу (O_2) легкі компоненти гальмуються швидше в порівнянні з важкими частками. На деякій відстані від цілі плазма повертається до початкового стехіометричного складу та дейонізується. Ця позиція — оптимальна для розміщення підкладки. Тиск кисню повинен бути таким, щоб забезпечувати успішне формування кристалічної ґратниці при деякій інтенсивності підльоту компонентів Y, Ba, Cu. Природно, ця швидкість залежить від тривалості лазерного імпульсу, енергії, і розподілу інтенсивності на цілі. Якщо тиск кисню не відповідає стехіометричному для деяких параметрів плазмового факелу, бажаний процес осаджування не буде реалізований. Як було показано в [35], для YBCO певний дефіцит кисню у кристалі відповідає певному зовнішньому тиску кисню. Перевищення концентрації кисню не може вплинути на фазову рівновагу, але дефіцит концентрації кисню біля поверхні підкладки призводить до утворення діелектричної плівки. З іншого боку, кисень високого тиску ефективно охолоджує плазмовий факел, і кінетична енергія атома може падати нижче, ніж це необхідно для успішного формування ґратниці *c*-орієнтованої плівки. Занадто високий темп підльоту атомів до підкладки, який перевищує швидкість кристалоутворення, теж призводить до небажаних наслідків, а саме: появи зародків інших фаз та інших модифікацій кристала. При низькому тискові температура газу зменшується від, приблизно, $800^{\circ}C$ біля нагрівача до $40\text{--}60^{\circ}C$ — на стінках камери. Льокальна концентрація молекул кисню є обернено пропорційною до розподілу температури. Отже, хмара плазми по траєкторії при розповсюдженні і розширенні входить у контакт з буферним газом концентрації, що також зменшується. Швидкості зниження обох концентрацій є різними і характерними для конкретних умов експерименту. Для моделювання розподілу температури і концентрації часток усередині камери нагрівач і стінки камери були імітовані як сфери діаметром 4 см і 40 см, відповідно. Теплова енергія розширювалася по конічному просторовому куту. Такі обчислення демонструють зменшення тем-

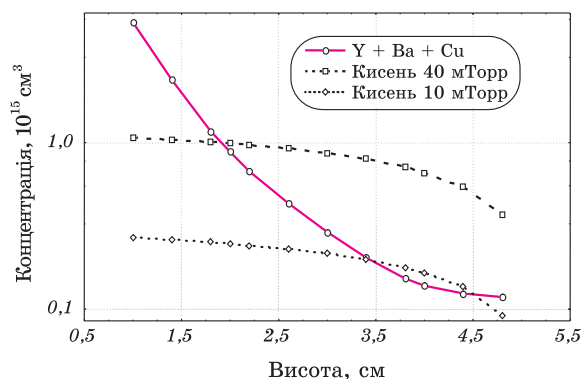


Рис. 26. Залежність сукупної концентрації атомів металів та кисню різного тиску над поверхнею циліндра.

ператюри кисню від 780°C біля підкладки до $40\text{--}45^\circ\text{C}$ — на стінках камери. У наших експериментах стінки мали температуру біля 50°C . В актуальному діапазоні від нагрівача до циліндра розподіл температури можна апроксимувати залежністю $T_0/R^{0,7}$, де T_0 — температура підкладки, і R — відстань від центра камери, нормована на радіус нагрівача. На рис. 26 приведено розрахункові концентрації YBaCu-компонентів і кисню в залежності від висоти над циліндром. Для 40 мТорр тиску кисню його концентрація перевищує концентрацію атомів металів, починаючи з висоти, більшої за 2 см. Для 10 мТорр тиску криві перетинаються тільки біля висоти 4 см. Отже, цей тиск кисню мінімально можливий для вищезгаданої плазмової концентрації (або відповідної енергії імпульсу лазерного випромінювання). За цих умов підкладка повинна розміщуватися приблизно на висоті 4 см над циліндром.

4.1.1. Властивості надпровідникових плівок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ осаджених за допомогою двопрменевої імпульсно-лазерної техніки

Для ілюстрації результатів прояву закономірностей і процесів, одержаних у попередніх підрозділах, обговоримо характеристики надпровідникових плівок та їх залежності від параметрів всього ланцюга «лазер–ціль–плазмовий факел–підкладка». YBCO-плівки наносились на підкладки з кристалів сапфіру, YSZ, $LaNbO_3$, $LaAlO_3$, а також з використанням проміжних прошарків SeO_2 . Вивчались параметри в такій послідовності:

- а) температурний режим в процесі запорошення;
- б) пошук оптимальної температури підкладки;
- в) пошук оптимальної висоти над циліндром.

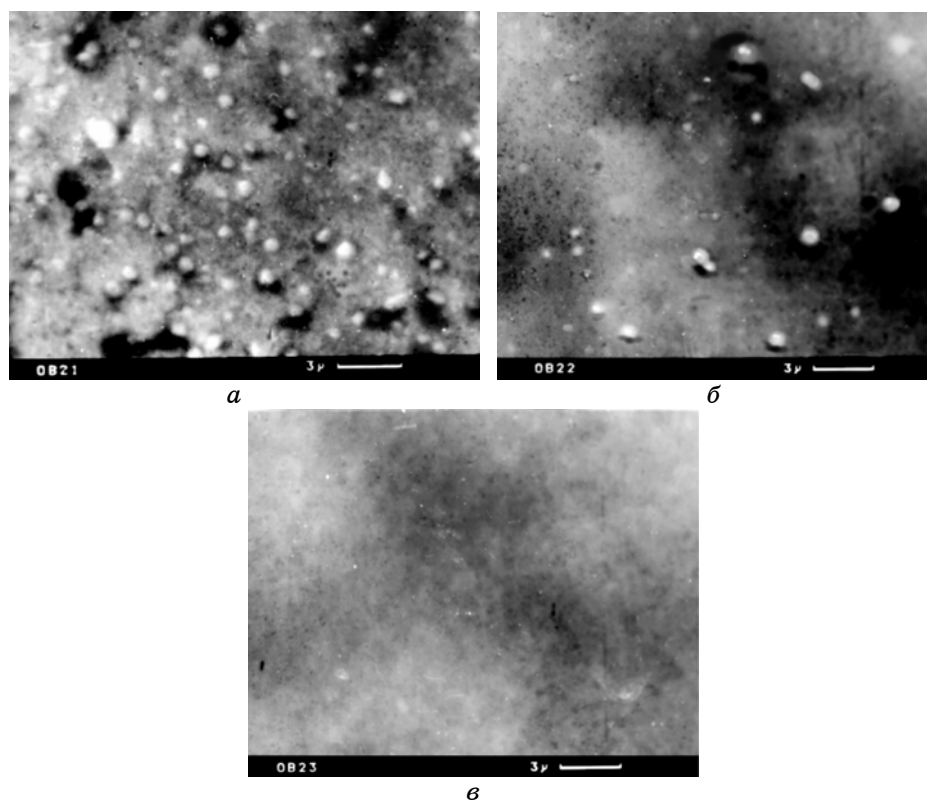


Рис. 27. Вигляд поверхні YBCO-плівки при інтенсивності лазерних імпульсів (а) 1.5 ГВт/см^2 , (б) 3 ГВт/см^2 та (в) 7 ГВт/см^2 при температурі підкладки (а) 750°C та (б, в) 780°C . Одиниця шкали — 3 мкм .

Характеристики надпровідникових плівок оцінювалися при вимірах критичної температури надпровідного переходу методом магнетної сприйнятливості та температурних залежностей критичного струму плівок, що вимірювався стандартною чотирозондовою методом при прямому пропусканні струму через місток, який виготовляли за допомогою мокрої фотолітографії. За допомогою електронної мікроскопії високого розподілу контролювалась поверхня плівки та її внутрішня структура. Повна висота підкладки над цілью була в діапазоні $4,5\text{--}6 \text{ см}$ в залежності від тиску кисню та енергії імпульсу лазерного випромінення. Головна вимога, яка повинна була задовольнятися при процесі осадження, це забезпечити деякий рівень енергії зв'язку атомів при формуванні кристалічної ґратниці на поверхні підкладки. Температура підкладки повинна бути вище, ніж точка роси при деякій густині енергії плазми. Інакше, краплі конденсуються на поверхні підкладки. Крім того, енергія зв'язку кристала

більш низька в ab -площині, що призводить до кращого росту небажаної орієнтації кристала при низькій температурі підкладки. З іншого боку, сильний перегрів веде до ревіпаровування, інтенсифікації дифузії, і врешті до порушення стехіометрії.

Як згадувалося вище, енергетична рівновага може бути встановлена як струмом нагрівача, так і енергією імпульсу лазерного випромінювання. Крім того, вище ми вказували, що при певній геометрії осадження та з використанням сепаратора вдається повністю позбутися уламків цілі на поверхні плівки, що росте. Тому ми вважаємо, що електронна мікрофотографія на рис. 27 демонструє концентрацію саме крапель біля 10^8 см^{-2} , які виникають внаслідок не достатнього енергетичного балансу при температурі підкладки приблизно 750°C і інтенсивності лазерного імпульсу на цілі приблизно $1,5 \text{ ГВт/см}^2$ (а). Для інтенсивності біля 7 ГВт/см^2 і температури підкладки 780°C (є) не зареєстровано жодних крапель на тій же самій області спостереження (90 мкм^2).

Залежності магнетної сприйнятливості YBCO-плівок від температури для чотирьох зразків показано на рис. 28. Перша із них (а) відповідає 7% збільшенню напруги підігрівача за 12 хвилин процесу осадження. Для другої (б) цей підйом складає 1,5%, для третьої (є) напруга зберігалася постійною, і для останньої (г) забезпечувалося 11% зменшення напруги. В перерахунку на потужність це означає 20% зниження розсіяної теплової потужності. Очевидно, що останній варіант демонструє найвищу температуру надпровідникового переходу, нижчу ширину переходу. Цей зразок продемонстрував найвище значення критичного струму. Необхідно відзначити, що будь-який контроль температури крізь вікно камери може призвести до помилок через спектральні і енергетичні зміни прозо-

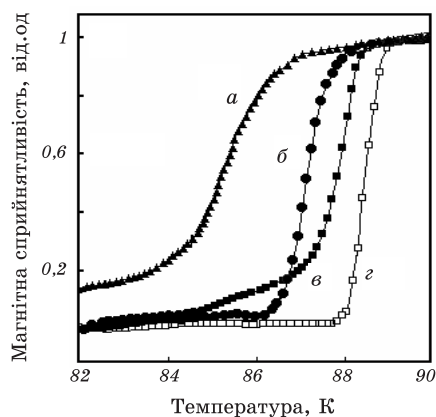


Рис. 28. Залежність магнетної сприйнятливості YBCO-плівок від температури при різних режимах нагріву підкладки.

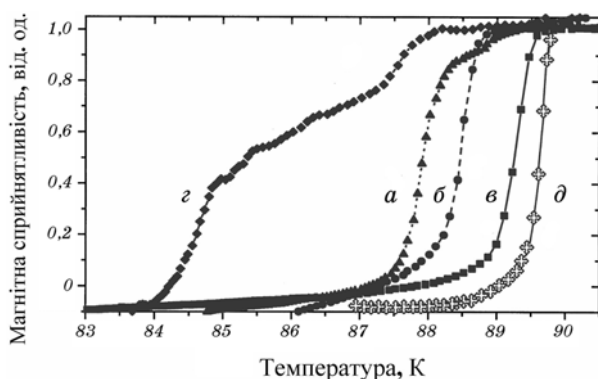


Рис. 29. Залежність магнетної сприйнятливості YBCO-плівок осаджених при різних температурах підкладки від температури при температурі нагріву підкладки: *a* — 720°C; *б* — 740°C; *в* — 760°C; *г* — 780°C; *д* — 780°C із зміненими умовами осадження.

рости вікна протягом процесу осадження.

Зараз відомо, що найвища густина критичного струму спостерігається в біорієнтованих YBCO-плівках ($J_c(77\text{ K}) = 10^6\text{ A/cm}^2$). Це пов'язано як із відсутністю високорозорієнтованих меж («слабкі зв'язки»), так і з присутністю великої кількості крайових дисльокацій ($\sim 10^{11}\text{ cm}^{-2}$) [36].

У цій роботі ми використовували для керування структурою плівки зміни температури підкладки протягом осадження. Плівки наносились на монокристалічних LaAlO_3 підкладках при температурі 720–780°C. На рис. 29 показані приклади надпровідникових переходів для зразків плівки, осаджених при різних температурах.

При підвищенні температури від 720°C до 760°C (криві *a–в*), ширина переходу ставала меншою. Проте, при 780°C (*г*) спостерігалася

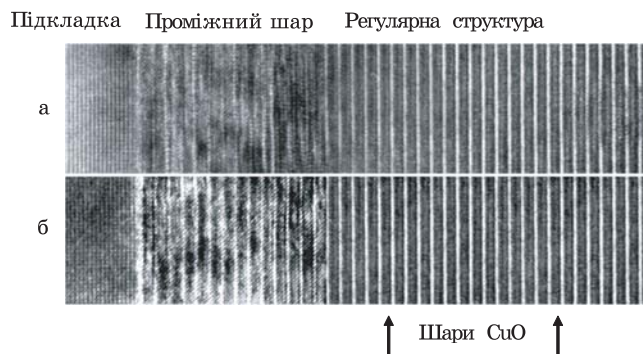


Рис. 30. Електронна мікрофотографія внутрішньої структури YBCO-плівки, що була нанесена при 740°C (*a*) та 780°C (*б*).

різка деградація параметрів. Щоб відновити тепловий баланс, підкладка була піднята на 4 мм більше над цілью й енергія лазерного імпульсу була зменшена на 10%. Середня кінетична енергія атомів, що підлітають до підкладки стала менше і параметри переходу (крива d) були поліпшені навіть більше, ніж це мало місце для найкращих зразків, що були осаджені при температурі підкладки у 760°C . Ширина переходу при цьому становила навіть менше 1 К.

Рисунок 30 демонструє внутрішню структуру надпровідникових плівок, яку зафіксовано електронним мікроскопом Philips STEM SM30T. Як видно, є три шари з різною внутрішньою структурою. При температурі підкладки 740°C існує слабо структурована область біля поверхні підкладки. Ширина цієї перехідної смуги залежить від температури і складає на фото приблизно 10–15 Cu–O шарів. При 780°C ця перехідна зона стає більш вузькою. Наявні темні або світлі плями свідчать про ріжноманітні типи дисльокацій, що є присутніми у глибині зразка. Товщина зразків, що досліджувались за допомогою мікроскопу (на просвіт) була на рівні одного мікрону. При відстані між атомними шарами біля 1 нм на такій товщині зразка вміщується приблизно тисячі шарів. Тобто, якщо контраст зображення на фотографії близький до одиниці, це означає, що кристалічна ґратниця на товщині зразка близька до ідеальної.

Щоб контролювати транспортні властивості зразків, вимірювалася густина критичного струму. Результати вимірів J_c у магнетних полях демонструються на рис. 31. Виміри здійснювалися за стандартною чотирозондовою методикою при 3 мм довжині і 0,2 мм ширині містка, що був зроблений методом мокрої фотолітографії. Максимальна густина критичного струму складала $7 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ при 77 К у нульовому магнетному полі і біля $2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ у магнетному

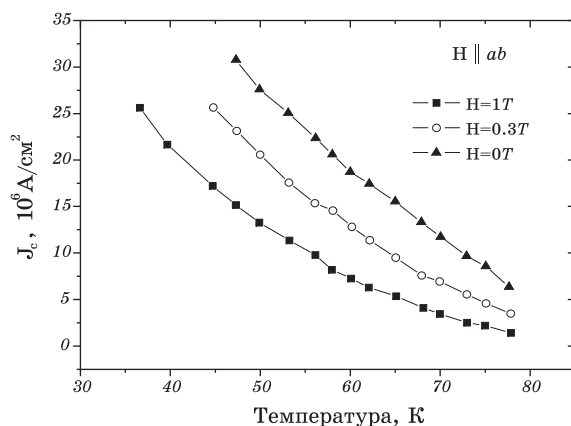


Рис. 31. Залежність густини критичного струму від температури у різних магнетних полях.

полі 1 Тл. Цей зразок осаджували при температурі підкладки 760°C , при 160 мТорр тиску кисню, при енергії лазерного імпульсу 180 мДж, які слідували з частотою 25 Гц і з наступним 1,5-годинним охолодженням і насиченням киснем. Плівка, що мала схожі параметри була нанесена при середній температурі підкладки 760°C , але при 40 мТорр тиску кисню і підкладкою, розміщеною на 25 мм вище над ціллю.

Певна неузгодженість елементарної ґратниці підкладки та YBCO-плівки призводить до виникнення напружень та, відповідно, до появи різноманітних дисльокацій. Оскільки коефіцієнт термічного розширення у матеріалів підкладки та плівки ріжний, а термодифузійні процеси теж протікають з різною швидкістю то концентрація дисльокацій є різною для різних температур осадження плівок.

На рис. 32 продемонстровані мікрофотографії поперечного розрізу YBCO-плівки з концентрацією дисльокацій $\sim 10^{11}\text{ см}^{-2}$ (а) та $\sim 10^{10}\text{ см}^{-2}$ (б). Ріжна поверхнева та об'ємна концентрація дисльокацій призводить до змін таких важливих характеристик надпровідникових плівок, як критичний струм та опір у високочастотних полях.

На рис. 33 продемонстровано температурні залежності поверхневого опору для різних температур підкладки та швидкостей охолодження плівки після осадження. Порівнюючи з попередніми даними, можна зробити висновок, що найнижчий опір 115 мОм при частоті 134 ГГц спостерігався при 77 К у плівки, яка осаджувалась при

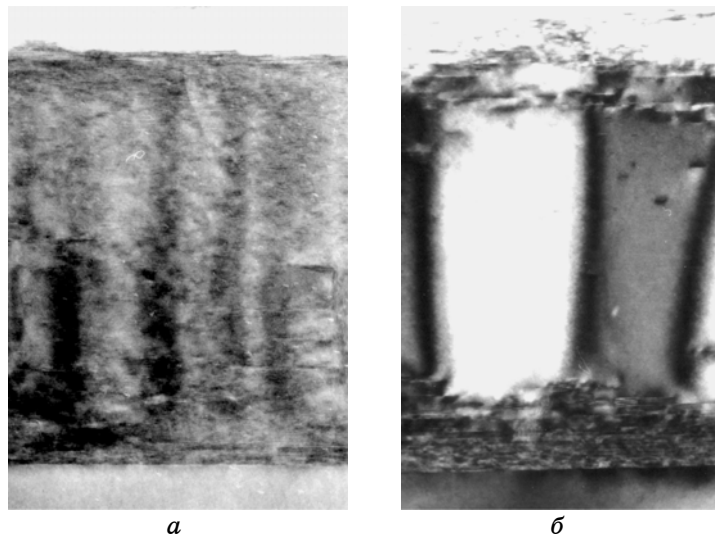


Рис. 32. Електронні мікрофотографії поперечного розрізу YBCO-плівки з концентрацією дисльокацій $\sim 10^{11}\text{ см}^{-2}$ (а) та $\sim 10^{10}\text{ см}^{-2}$ (б).

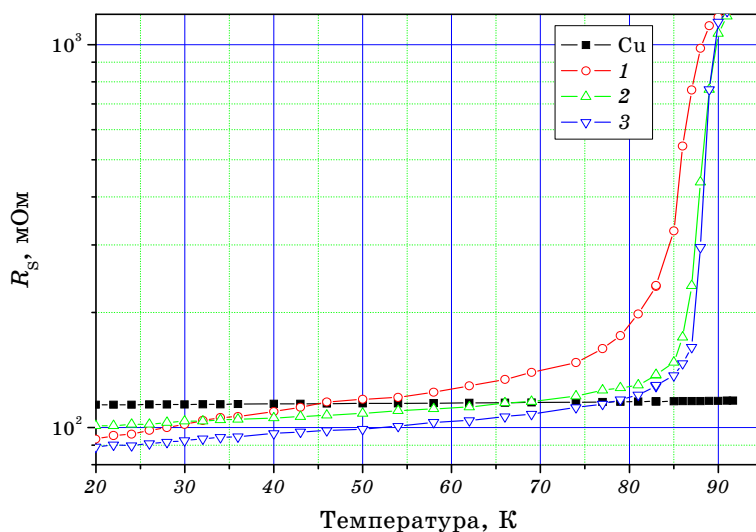


Рис. 33. Температурні залежності поверхневого опору ($f = 134$ ГГц) для YBCO-плівок, які осаджувались при температурі підкладки: 1) 750°C ; 2) 780°C , охолодження із швидкістю 10 градусів/хвилину; 3) 780°C , охолодження 3 градуса/хвилину та для чистої міді.

температурі нагріву підкладки 780°C і мала поверхневу концентрацію дисльокцій 10^{10} см^{-2} . Відповідно, плівка осаджена при 750°C демонструвала 160 мОм і мала на порядок вищу концентрацію дисльокцій — 10^{11} см^{-2} . Незначне зменшення поверхневого опору спостерігається також при більш повільному охолодженні плівок (рис. 33, криві 2 і 3), що можна пояснити, за даними рентгеноструктурної аналізи, зменшенням кисневого індексу δ .

4.2. Осадження $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плівок за допомогою магнетронного розпорошування

Для осадження $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плівок використовують дві методи магнетронного розпорошування за допомогою магнетрона постійного струму — вісьове та невісьове. У першій методі використовують великий тиск робочої суміші газів для того, щоб зменшити вплив негативно заряджених йонів кисню, які прискорені електричним полем, набувають великої кінетичної енергії і потрапляючи на підкладку призводять до часткового розпорошування легких компонентів плівки, що, в свою чергу, веде до порушення стехіометричного складу та підвищення поверхневої шорсткості ВТНП-плівок. Однак, високий тиск одночасно приводить до суттєвого зменшення швидкості росту плівки, що потребує великого часу для осадження плівок. Тому ми

вибрали схему невісьового магнетронного розпорошування, яка дає можливість уникнути дії негативно заряджених йонів кисню при значно більшій швидкості росту плівок. Треба зауважити, що ця метода не дає можливості одержувати плівки великого розміру з однорідним розподілом товщини та властивостей плівок. Цей розмір залежить від геометрії розташування підкладки та цілі, розміру цілі та умов осадження (тиск робочої суміші газів та співвідношення парціальних тисків кисню та аргону в реакційній камері).

Схему магнетронного невісьового розпорошування наведено на рис. 34.

В результаті досліджень впливу умов осадження на властивості $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -плівок були вибрані оптимальні парціальні співвідношення тисків кисню та аргону — 1:3 при сумарному тискові робочої суміші газів $9 \cdot 10^{-2}$ Торр, температура нагріву підкладки $720-730^\circ\text{C}$, відстань від центру цілі до центру підкладки дорівнює 7 см при розмірі підкладки $1 \times 1 \text{ см}^2$. Для кращого теплового контакту між підкладкою та нагрівачем використовували срібну пасту. Для осадження $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -плівок застосовувалась стехіометрична ціль діаметром 75 мм, товщиною 5 мм. Швидкість осадження складала 1,1 нм/хв.

Як було сказано вище, така метода не дозволяє осаджувати плівки великого розміру необхідних для створення НІЧ-пристроїв. Тому ми розробили методику, що дозволяє в такій геометрії осадження отримувати однорідні за товщиною та властивостями плівки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ діаметром до двох дюймів. Схему осадження для плівок великого розміру представлено на рис. 35.

Для досягнення рівномірності товщини плівки великого розмі-

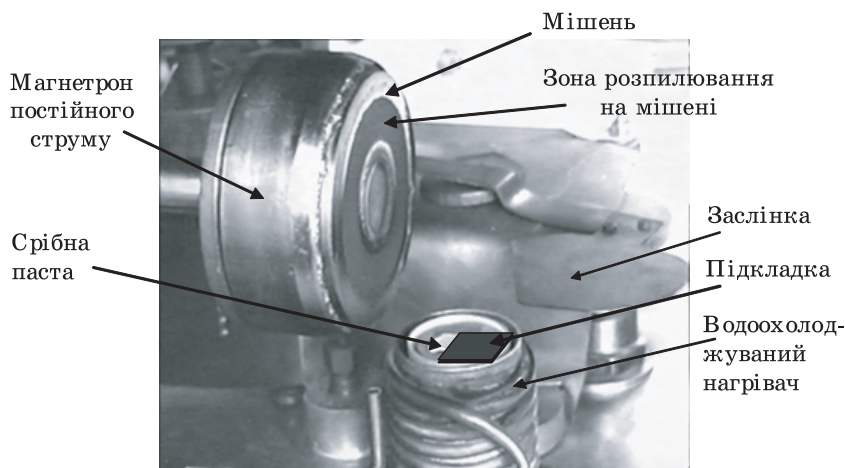


Рис. 34. Схема магнетронного невісьового розпорошування.

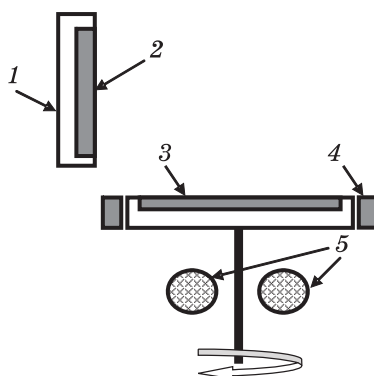


Рис. 35. Схема осадження $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плівок великого розміру: 1 — магнетрон; 2 — ціль; 3 — підкладка; 4 — допоміжний нагрівач; 5 — основний нагрівач з кварцових ламп.

ру та її оптимальних властивостей по всій площі плівки ми провели ряд досліджень, які визначили необхідну геометрію осадження та застосували обертання підкладки під час осадження. Відстань від центру цілі до центру обертання складала 8,4 см. Швидкість обертання підкладки була 55–60 об/хв. При такій геометрії та при вище згаданих оптимальних умовах осадження розкид товщини плівки товщиною 300 нм уздовж діаметра підкладки не перевищував 5%. Швидкість осадження для плівок великого розміру дорівнювала 0,5 нм/хв. Надпровідні властивості таких плівок не відрізнялись від плівок $1 \times 1 \text{ см}^2$.

4.2.1. Властивості $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плівок, осаджених магнетронним розпорощуванням

В цій роботі були одержані $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -плівки товщиною до 300 нм на підкладках товщиною 0,5 мм з LaAlO_3 та Al_2O_3 (сапфіру) з CeO_2 буферним шаром. Температура переходу у надпровідний стан, визначена за допомогою міряння температурної залежності магнетної сприйнятливості та стандартної чотирозондової методи міряння температурної залежності електричного опору, складала 87,5 К при ширині переходу 0,3–1 К (наприклад, рис. 36). Густина критичного струму при 77 К у нульовому магнетному полі, яка вимірювалась по стандартній чотирозондовій методиці на літографованих містках шириною 0,2 мм при довжині містка 3 мм, дорівнювала $(1-3,5) \cdot 10^6 \text{ А/см}^2$.

Приклади кутових залежностей густини критичного струму YBCO плівок товщиною 300 нм, осаджених при різних температурах нагріву підкладки на сапфірі з бар'єрним шаром CeO_2 , з на-

клеюю сапфірових підкладок при осадженні, як YBCO-плівок так і CeO_2 бар'єрних шарів, за допомогою срібної пасту, та без наклейки підкладок на срібну пасту при осадженні CeO_2 бар'єрних шарів приведені на рис. 37 [37].

Демонстрацію поведінки поверхневого опору, який вимірювали

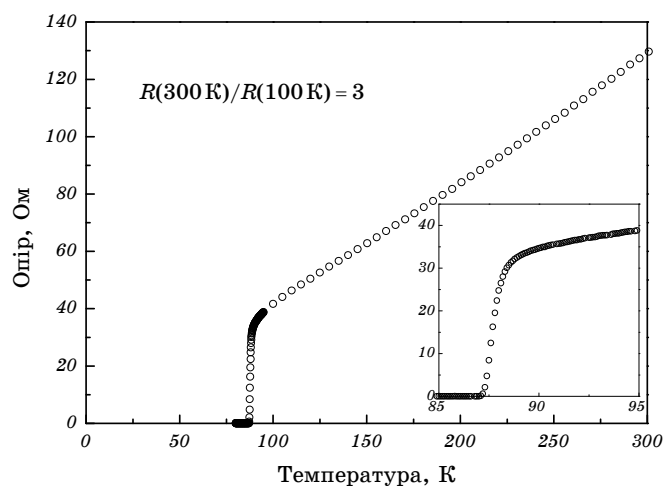


Рис. 36. Температурна залежність електричного опору YBCO-плівок товщиною 270 нм, осаджених на г-зрізі сапфіру з бар'єрним шаром CeO_2 товщиною 30 нм, осадженим при температурі підкладки 860°C .

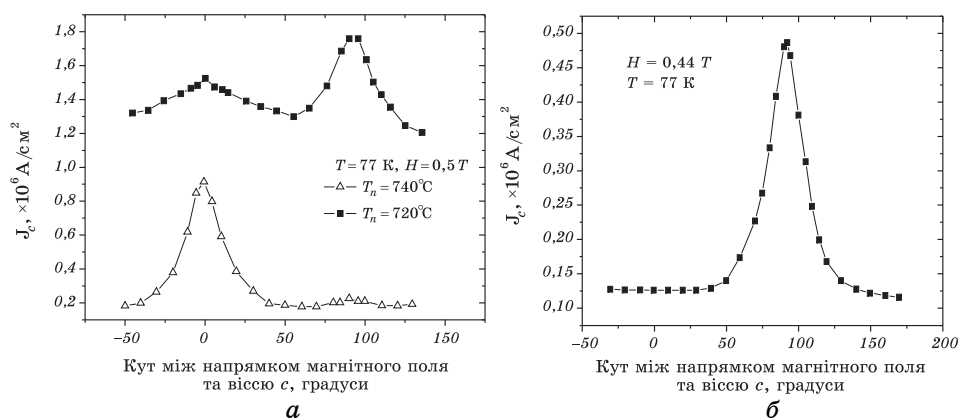


Рис. 37. Кутові залежності густини критичного струму YBCO-плівок: *a* — осаджених при різних температурах підкладки на сапфірі з бар'єрним шаром CeO_2 при наклейці підкладки на срібну пасту; *б* — осаджених при температурі підкладки 730°C на сапфірі з бар'єрним шаром CeO_2 , який осаджувався при температурі 860°C без використання срібної пасту.

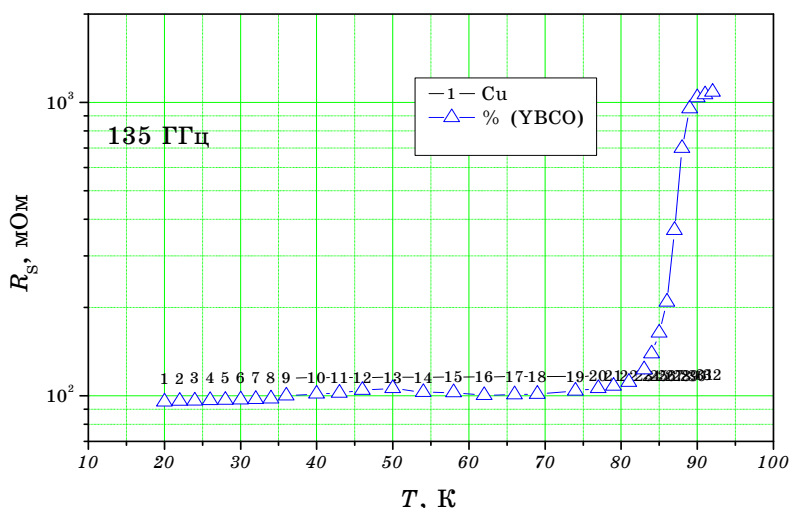


Рис. 38. Температурна залежність поверхневого опору для YBCO-плівок.

на частоті 135 ГГц, від температури для YBCO-плівок товщиною 300 нм, осаджених при температурі 730°C на підкладці з сапфіру з бар'єрним шаром CeO_2 , вирощеним при температурі 860°C, показано на рис. 38.

5. ОСОБЛИВОСТІ ОСАДЖЕННЯ ВТНП-ПЛІВОК ТА CeO_2 БАР'ЄРНИХ ШАРІВ НА ПІДКЛАДКУ ВЕЛИКОГО РОЗМІРУ МЕТОДОЮ ДВОПРОМЕНЕВОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАДЖЕННЯ

Використання YBCO-плівок при виготовленні високочастотних пристроїв вимагає їхнього одержання на підкладках великої площі, наприклад, діаметром два дюйми. Осадження двосторонніх YBCO-плівок діаметром два дюйми методом двопробеневого імпульсного лазерного осадження сполучено з технологічними труднощами, тому що при осадженні необхідно забезпечити високу однорідність, як надпровідних властивостей (густина критичного струму, поверхневий опір при високих частотах, температура надпровідного переходу), так і товщини осаджених YBCO-плівок по всій площі підкладки, на яку осаджуються плівки, по обидва боки підкладки.

Надпровідні властивості YBCO-плівок сильно залежать від режиму осадження (температури нагрівання підкладки, тиску кисню у вакуумній камері, потужності лазерного випромінювання, геометрії осадження). При осадженні YBCO-плівок на підкладки великого розміру відразу виникають труднощі із забезпеченням рівномірної температури по всій підкладці. Крім того, у разі потреби осадження двосторонніх YBCO-плівок, тобто з однієї і з іншої сто-

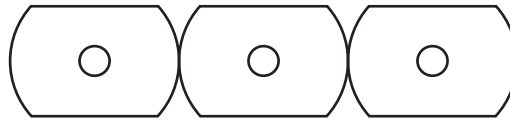


Рис. 39. Вид перетину і розташування трубок з окису алюмінію, що вдягаються на нагрівальну спіраль і утворюють нагрівальний стіл.

рони підкладки, ці труднощі значно зростають.

При осадженні односторонньої плівки підкладка може бути наклеєна за допомогою теплопровідної срібної пасту на «безградієнтний» нагрівальний стіл, що і забезпечує рівномірність нагрівання підкладки, а, отже, і температуру осадження YBCO-плівки. Для двостороннього YBCO-плівок такий спосіб не придатний, тому що застосування теплопровідних паст призводить до забруднення зворотної сторони підкладки й унеможлиблює осадження високо якісної YBCO-плівки на цій стороні підкладки.

Тому для рішення питання про рівномірне нагрівання великих (діаметром два дюйми) підкладок нами був розроблений і виготовлений спеціальний нагрівач із системою теплових екранів і вузлом кріплення підкладки. Власне нагрівання здійснювалося плоскою змієподібною спіраллю зі ступу Кантал-1400 діаметром 1 мм, що дозволяє робити нагрівання в кисневій атмосфері, створюваної в осаджувальній камері, необхідної для осадження YBCO-плівок. На спіраль були одягнені керамічні трубки довжиною 80 мм і діаметром 4 мм з окису алюмінію (Al_2O_3). Ці трубки були попередньо прошліфовані з двох сторін і мали вид у перетині, показаний на рис. 39.

Підготовлена таким способом спіраль згиналася відповідним чином і кріпилась за допомогою ступу Кантал діаметром 0,45 мм на шліфовані аналогічно трубкам керамічні стержні, що кріпилися до

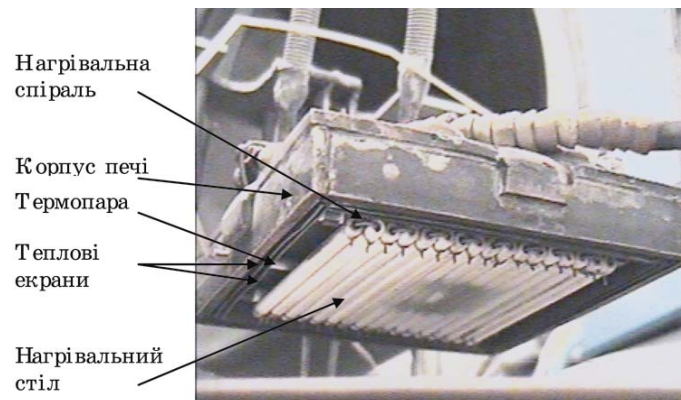


Рис. 40. Загальний вид печі для нагрівання підкладок.

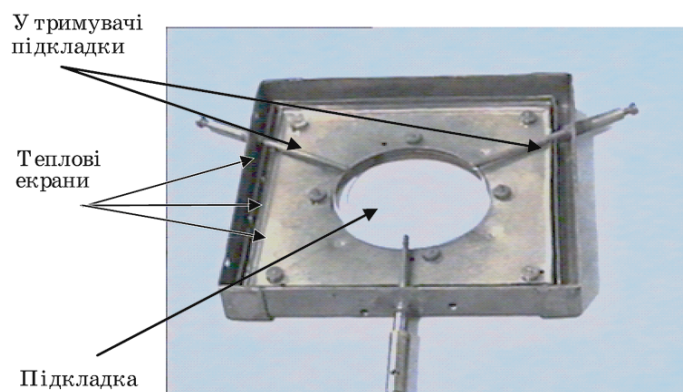


Рис. 41. Вузол кріплення підкладки.

мідного водоохолоджуваного корпусу печі спеціальними стійками. Загальний вид печі представлений на рис. 40.

Таким чином, ми одержали рівний нагрівальний стіл, під яким могли розташовувати підкладку, що нагрівається, на строго фіксованій відстані від останнього. Для кращого вирівнювання температури столу між корпусом печі і нагрівачем розташовувалися два теплових екрани (рис. 40). Нижня відбортовка екранів розташовувалася в одній площині з нижнім зрізом столу.

Вузол кріплення підкладки сполучений із системою трьох теплових екранів представлено на рис. 41. Зовнішній екран є корпусом, на якому укріплені два інших екрани й упори для утримання підкладки в процесі осадження. Всі екрани мають отвір у центрі трохи більший за діаметр підкладки, через який на підкладку надходить матеріал, що осаджується. Вузол кріплення підкладки разом із встановленою в нього підкладкою пристиковується до корпусу печі. При цьому підкладка розташовується під нагрівальним столом на відстані порядку 1–1,5 мм. Внутрішні теплові екрани вузла кріплення підкладки стуляються своїми відбортовками з відповідними частинами теплових екранів печі. У такий спосіб підкладка виявляється у квазізамкненому просторі, у якому створюються умови, які забезпечують рівномірність нагрівання підкладки до температури осадження.

Для зменшення тепловтрат через отвір у теплових екранах вузла кріплення підкладки і подальшого поліпшення рівномірності нагрівання підкладки знизу пристиковували вузол заслінки із системою кільцевих екранів і розсікачем рис. 42.

Керування нагріванням і охолодженням печі з заданою швидкістю і підтримка температури в процесі осадження здійснювалось електронним задавачем температури і високоточним регулятором температури. Температура контролювалася за допомогою термопари

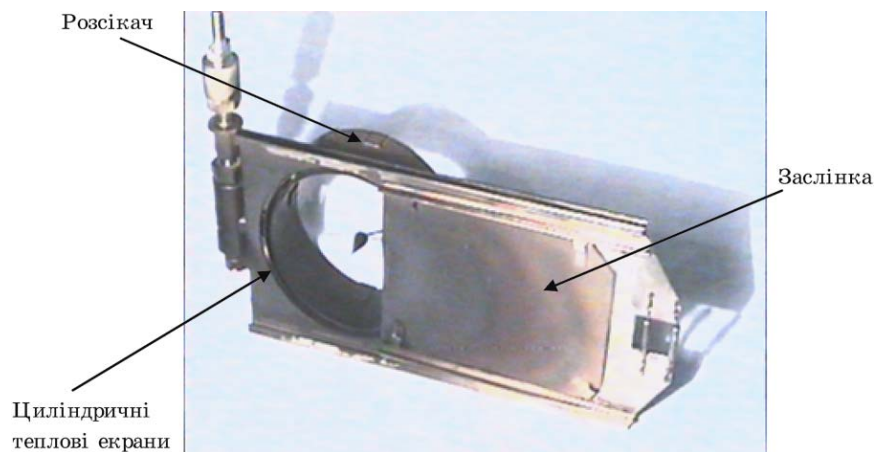


Рис. 42. Вузол заслінки.

хромель–алюмель. Точність підтримки температури складала $\pm 1^\circ\text{C}$.

Під час іспитів нагрівача було виявлено, що температура підкладки при відкриванні заслінки досить швидко зменшувалася приблизно на $100\text{--}110^\circ\text{C}$. Таке зниження температури в процесі осадження не дозволяло одержувати якісні YBCO-плівки. Тому нами був розроблений і виготовлений електронний блок керування заслінкою. Цей блок був синхронізований з частотою слідування імпульсів лазерного випромінювання. У процесі осадження заслінка відкривалася на короткий час і, через отвір у теплових екранах вузла кріплення підкладки, плазмовий факел матеріалу, що випаровується, досягав підкладки. За цей час температура підкладки зменшувалася не більше ніж на 5°C . У наступний момент заслінка закривалася, осадження припинялось, і температура підкладки відновлювалася до заданої величини. Після чого процес автоматично повторювався. У такий спосіб нам вдалось досягти необхідних теплових режимів для одержання високоякісних YBCO-плівок.

Однак з однорідністю товщини YBCO-плівок уздовж діаметра підкладки були істотні проблеми. Товщина YBCO-плівки у центрі підкладки складала 300 нм , а по краях 180 нм . Така висока різниця (120 нм) товщини плівки не дозволяє використовувати їх для виготовлення НВЧ-пристроїв. Для зменшення різнотовщинності YBCO-плівок нам довелося доробити вузол заслінки, як показано на рис. 42.

Діаметер та висота кільцевих екранів та кут нахилу конуса розсікача, його висота та місце розташування було важко розрахувати теоретично. Тому ці параметри вибирались експериментальним шляхом при проведенні ряду експериментів по осадженню YBCO-плівок (із зміною геометрії екранів і розсікача у кожному експерименті) з подальшим мірванням їх товщини уздовж діаметра підкладки.

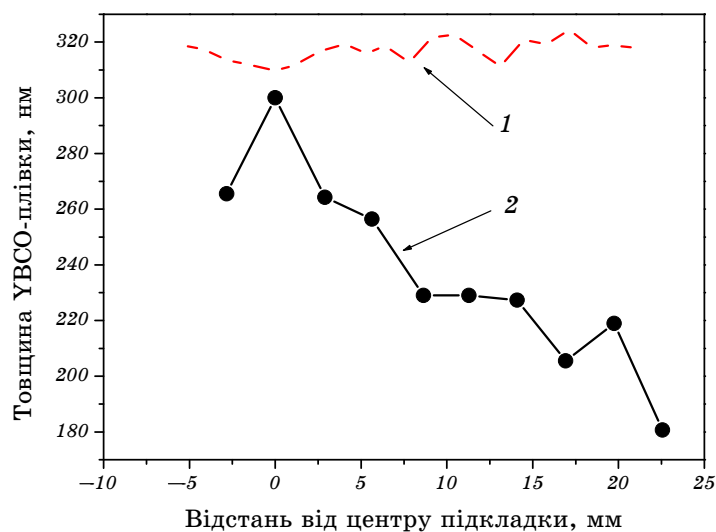


Рис. 43. Зміна товщини YBCO-плівок: 1 — із застосуванням розсікача і кільцевих екранів; 2 — без застосування розсікача і кільцевих екранів.

В результаті проведених експериментів нам вдалося знайти таку геометрію застосування кільцевих екранів і центрального конічного розсікача, яка дозволила одержувати YBCO-плівки з однорідним розподілом товщини плівок по всій поверхні підкладок діаметром два дюйми (рис. 43). Як видно з рис. 43 (крива 1), різниця у товщині YBCO-плівки загальною товщиною 300 нм не перевищує ± 4 нм.

Ту ж саму методику ми застосували для осадження CeO_2 бар'єрних шарів на підкладки великого розміру. Відмінність становили тільки температурні режими осадження, які потребували для отримання певної оптимальної структури і шорсткості плівки нагріву підкладки до 900°C .

6. ВИСНОВКИ

У результаті роботи розроблені фізико-технологічні основи технологій одержання надпровідних плівок YBCO на діелектричних (сапфірових) підкладках з використанням бар'єрного шару CeO_2 , як методом двопроменевого лазерного осадження, так і магнетронного розпорошування.

Виконано оптимізацію технологічних режимів осадження плівок обома методами. Показано, що при оптимальних умовах осадження можна одержувати епітаксійні плівки YBCO з контрольованою кількістю дефектів кристалічної будови як методом імпульсного лазерного осадження, так і методом магнетронного розпорошування.

Розроблені технології надалі можуть використовуватись для виготовлення плівкових НВЧ-фільтрів у мобільному, стільниковому та супутниковому зв'язку.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку всім колегам, які зробили внесок в цю роботу. Автори також вдячні НАН України за підтримку цієї роботи за темою 037 Інституту металофізики, Українському науково-технологічному центру за підтримку по проекту УНТЦ № 3022 та МОН України за підтримку по договору № М/251-2004.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. И. Анисимов, Я. А. Имас, Г. С. Романов, Ю. В. Ходыко, *Действие излучения большой мощности на металлы* (Ред. А. М. Бонч-Бруевич, М. А. Ельяшевич) (Москва: Наука: 1970), с. 272.
2. D. W. Gregg and S. J. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **37**, No. 12: 4313 (1966).
3. P. Langer, G. Tonon, F. Floux, and A. Ducauze, *IEEE J.*, **QE-2**, No. 9: 499 (1966).
4. R. K. Singh and J. Narayan, *Phys. Rev. B*, **41**, No. 13: 8843 (1990).
5. E. Bernal, J. F. Ready, and L. P. Levine, *Phys. Letts.*, **19**, No. 8: 645 (1966).
6. R. F. Wood and G. E. Giles, *Phys. Rev. B*, **23**, No. 6: 2923 (1981).
7. A. E. Bell, *RCA Review*, **40**: 295 (1979).
8. T. Venkateson, X. D. Wu, A. Inam, and J. B. Wachtman, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, No. 14: 1193 (1988).
9. J. P. Zheng, Z. Q. Huang, D. T. Shaw, and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, No. 3: 280 (1989).
10. Z. Trajanovic, L. Senapati, R. P. Sharma, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, No. 18: 2418 (1995).
11. B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**, No. 26: 3178 (1992).
12. E. V. Peshen, A. V. Varlashkin, S. I. Krasnosvobodtsev, B. Brunner et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**, No. 17: 2292 (1995).
13. M. D. Strikovskiy, E. B. Klyuenkov, S. V. Gaponov, J. Schubert et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, No. 8: 1146 (1993).
14. Z. Trajanovic, S. Choopun, R.P. Sharma, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, No. 25: 3461 (1997).
15. F. Müller, K. Mann, P. Simon et al., *Proc. SPIE*, **OEL'93**: 1858 (1993).
16. H. S. Kwok, *Thin Solid Films*, **218**: 177 (1992).
17. M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **7**, No. 2: 1240 (1997).
18. H. S. Kwok, P. Mattocks, L. Shi, X. W. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **52**, No. 21: 1825 (1988).
19. L. Lynds, B. R. Weinberger, G. G. Peterson, and H. A. Krasinski, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, No. 4: 320 (1988).
20. Q. Y. Ying, D. T. Shaw, and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, No. 18: 1762 (1988).
21. G. Piquero, P. M. Mejias, and R. Martinez-Herrero, *Opt. Commun.*, **107**: 179

- (1994).
22. *BK Periodic library: CD CHIP*, No. 12 (1998).
 23. Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай, *Физика мощного лазерного излучения* (Москва: Наука: 1991), с. 310.
 24. E. G. Erichson, *Laser Focus*, No. 4: 16 (1970).
 25. А. А. Каминский, Г. Р. Вердун, В. Коешнер, Ф. А. Кузнецов и др., *Кв. электроника*, **19**, № 10: 941 (1992).
 26. M. W. Denhoff and J. P. McCaffrey, *J. Appl. Phys.*, **70**: 3986 (1991).
 27. X. D. Wu, R. C. Dye, R. E. Münchhausen, S. R. Foltyn et al., *Appl. Phys. Lett.*, **58**: 2165 (1991).
 28. P. Merchant, R. D. Jacowitz, K. Tibbs, R. C. Taber, and S. S. Laderman, *Appl. Phys. Lett.*, **60**: 763 (1992).
 29. R. Wördenweber, J. Einfeld, R. Kutzner, A. G. Zaitsev et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**: 2486 (1999).
 30. R. K. Hollmann, O. G. Vendik, A. G. Zaitsev, and B. T. Melekh, *Supercond. Sci. Technol.*, **7**: 609 (1994).
 31. A. G. Zaitsev, R. Wördenweber, G. Ockenfuß, R. Kutoier et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7**: 1482 (1997).
 32. K. D. Develos, M. Kusunoki, and S. Ohshima, *Jap. J. Appl. Phys.*, **37**: 6161 (1998).
 33. R.-J. Lin, L.-J. Chen, L.-J. Lin, Y.-C. Yu, W. Wang, and E. K. Lin, *Jap. J. Appl. Phys.*, **35**: 5805 (1996).
 34. J. H. Lee, W. I. Yang, H. J. Kwon, V. A. Komashko, and S. Y. Lee, *Supercond. Sci. Technol.*, **13**: 989 (2000).
 35. K. Conder, J. Karpinski, E. Kaldis et al., *Physica C.*, **196**: 164 (1992).
 36. V. M. Pan, V. S. Flis, O. P. Karasevska, V. I. Matsui et al., *J. Supercond. Inc. Novel Magn.*, **14**: 109 (2001).
 37. V. A. Komashko, A. G. Popov, V. L. Svetchnikov, A. V. Pronin et al., *Supercond. Sci. Technol.*, **12**: 1 (1999).