

ВТСП-ПЛЕНКИ – ИЗ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Колешко В.М., Гулай А.В.

Белорусский национальный технический университет
Минск, пр. Ф.Скорины 65, 220013, Беларусь

Все более широкое применение в технологии сенсорных микросистем находят тонкие пленки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Традиционные способы получения таких пленок основаны на магнетронном распылении мишеней, например, из оксидов элементов, образующих ВТСП-композицию. Существенный недостаток мишеней, выполненных из кислородосодержащих компонентов, заключается в образовании высокоэнергетичных частиц в процессе распыления мишеней. Бомбардировка данными частицами осаждаемого слоя приводит к его рераспылению и является одной из причин изменения электрофизических свойств ВТСП-пленок как по площади подложки, так и от образца к образцу.

В связи с этим разработан процесс получения тонких ВТСП-пленок для сенсорных микросистем путем магнетронного распыления мишеней из кислородонесодержащих материалов – фторидов элементов, входящих в состав сверхпроводящих слоев [1]. Для получения сверхпроводящих пленок состава $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R – редкоземельный элемент) соотношение между ингредиентами материала мишени (по массе) выбирается следующим: $\text{RF}_3:\text{BaF}_2:\text{CuF}_2 = (0,354-0,565):0,848:1$, $\text{RF}_3:\text{BaF}_2:\text{Cu} = (0,766-1,218):1,837:1$, $\text{R}:\text{BaF}_2:\text{CuF}_2 = (0,215-0,424):0,848:1$. С целью предотвращения снижения концентрации бария и меди в ВТСП пленке возможно повышение содержания данных элементов в материале мишени.

Для исследования разработанного процесса изготавливались мишени диаметром 93 и толщиной 3 мм из смеси порошков YF_3 , BaF_2 , Cu в пропорции, обеспечивающей соотношение элементов $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$; $1:2,2:3,3$; $1:2,8:3,3$. Смеси порошков предварительно измельчались и гомогенизировались с помощью планетарной шаровой мельницы с халцедоновыми размольными шарами в течение 6–8 часов в гексане при скорости вращения 340 об/мин. Затем смеси подсушивались в вакуумном сушильном шкафу при 423 К и выдерживались в течение 2–4 часов. Прессовались мишени методом импульсного нагружения: исходная шихта засыпалась в контейнер из мягкой стали, закрывающийся плотно подогнанным пуансоном, а сверху устанавливался заряд взрывчатого вещества со средствами подрыва. В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит 6ЖВ (21 % TNT + 79 % NH_3NO_2). Давление и скорость детонации варьировались в пределах соответственно 2–4 ГПа и $(2-5) \cdot 10^3$ м/с за счет изменения высоты заряда.

Особый интерес представляют исследования структуры спрессованного материала, от которой зависит насыщение мишени газами и, в конечном итоге, качество ВТСП-пленок. Поэтому после механического полирования образцов изучалась микроструктура материала с использованием методов оптической и электронной микроскопии. Для изготовления металлографических шлифов применялся порошок Al_2O_3 со средним размером частиц 1–2 мкм. По данным оптической металлографии образец $\text{YF}_3\text{--BaF}_2\text{--Cu}$ многофазный, причем распределение разных фаз по объему образца достаточно однородное. Измерения микротвердости H_{μ} при нагрузке 25 г показали, что данный параметр существенно ниже значений, характерных для традиционных керамических материалов, и составляет 165 ± 26 кГ/мм².

При исследовании изломов образцов на сканирующем электронном микроскопе отмечается высокая плотность спрессованного материала, картина изломов представляет собой беспорядочно сросшиеся кристаллы размером ~10 мкм, напоминающие островки плавления. Если учесть большую скорость деформации при импульсном нагружении, кратковременное и значительное повышение температуры образца, высокий коэффициент

трения между частицами порошка, то вполне допустимо предположение о сглаживании поверхности частиц, их измельчении и частичном оплавлении. Встречающиеся сферические полости, по-видимому, отрицательно влияют на механическую прочность материала, так как при разрушении образца поверхность излома часто проходит через эти полости.

С помощью анализатора изображения проводились исследования пористости материала мишени, которые позволили установить, что относительная пористость образца при скорости детонации $4 \cdot 10^3$ м/с равна 5 ± 2 % (плотность материала мишени составляет 95 % от теоретической). Средние значения размеров пор составили: площади – $0,272 \pm 0,038$ мкм²; длины – $0,500 \pm 0,040$ мкм; ширины – $0,280 \pm 0,024$ мкм. Максимумы распределения значений размеров пор приходятся: площади – на $0-1,0$ мкм² (90,05 % от общего количества пор на поверхности излома), длины – на $0-0,5$ мкм (78,53 %), ширины – на $0-0,4$ мкм (82,20 %).

Распыление мишеней из фторидных соединений осуществлялось высокочастотным магнетронным методом в среде аргона при давлении 0,13–2,66 Па и мощности колебаний 50–150 Вт. В качестве подложек при получении ВТСП-пленок использовались пластины титаната стронция, оптимальная температура которых равнялась 293 К. Длительность процесса осаждения пленок составляла 30 мин, толщина пленки достигала 0,2–0,3 мкм. Формирование сверхпроводящей фазы 1–2–3 проводилось путем отжига образцов в смеси азота с насыщенным водяным паром в течение 15–30 мин при температуре 973–1073 К и охлаждения в среде сухого кислорода. На основе тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ изготавливались фотоэлектрические преобразователи в виде меандра с шириной полосы 200 мкм и размерами активной зоны 3 x 3 мм (рис. 1, а).

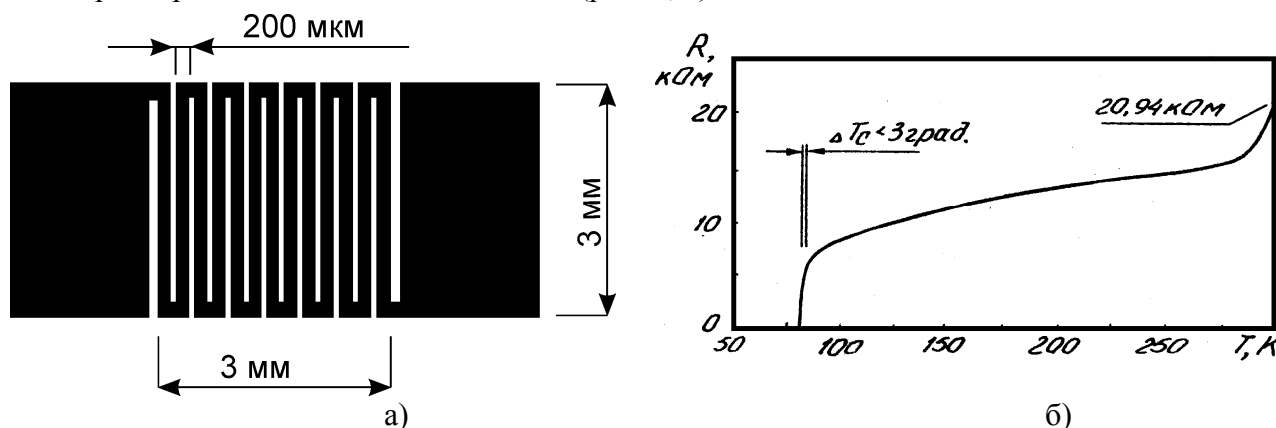


Рис. 1. Топология фотоэлектрического преобразователя (а) и зависимость его сопротивления от температуры (б).

Тонкие ВТСП-пленки, полученные при распылении фторидных мишеней, стабильно переходят в сверхпроводящее состояние при температуре 82 К (рис. 1, б). Это обусловлено, по-видимому тем, что в пленках относительно немного непрореагировавших компонентов, промежуточных и примесных фаз, сегрегирующихся на поверхности зерен. При этом устраняется одна из основных причин снижения электрофизических свойств ВТСП-пленок – ослабление сверхпроводимости в местах контактов отдельных зерен. Ширина перехода в сверхпроводящее состояние не превышает 3 градусов, критический ток при 77 К составляет не менее 10^5 А/см². Обнаружительная способность фотоэлектрического преобразователя, полученного на основе ВТСП-пленок, равна порядка 10^7 см²•Гц^{1/2}/Вт.

ЛИТЕРАТУРА

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