

LABORATORNÍ ZAŘÍZENÍ PRO PŘÍPRAVU TENKÝCH VRSTEV VYSOKOTEPLNÍCH SUPRAVODIČŮ NA BÁZI SMĚSNÝCH OXIDŮ METODOU CHEMICKÉ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE

JOSEF STEJSKAL

^aÚstav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Josef.Stejskal@vscht.cz

Došlo dne 5.II.1998

Úvod

Studium přípravy a vlastností vysokoteplotních oxidických supravodičů s kritickou teplotou vyšší než 77 K představuje v současné době jednu z nejvýznamnějších problematik materiálového výzkumu v oblasti anorganických nekovových materiálů. Mezi intenzivně studované chemické systémy patří Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O a Hg-Ba-Ca-Cu-O. Při některých aplikacích těchto supravodičů, např. v mikroelektronice (pasivní i aktivní mikrovlnné součástky), lékařství (magnetická encefalografie), výpočetní technice, fyzice plazmatu a astrofyzice (detekce dalekého infračerveného záření $\lambda > 20 \mu\text{m}$) je nezbytná příprava těchto materiálů v podobě tenkých vrstev na vhodně volených podložkách. Nejčastěji používanou, metodou přípravy tenkých vrstev s vysoce orientovanou, nejlépe epitaxní strukturou je depozice z plynné fáze. Byla aplikována řada čistě fyzikálních metod¹ depozice (PVD Physical Vapour Deposition), např. molekulární epitaxe, laserové ablace, napařování, magnetronové napařování a další, kde prekurzory jsou většinou příslušné kovové prvky v podobě jednoduchých nebo komplexních terčů a depozice probíhá v prostředí kyslíku. I když tyto metody umožňují přípravu materiálů s vysokými hodnotami kritických parametrů (kritická teplota $T_C > 77 \text{ K}$, kritická proudová hustota $I_C > 10^5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), jsou limitovány především depoziční plochou a kapacitou cca $(1 \times 1) \text{ cm}^2/\text{cykl}$. Nevýhodou je rovněž požadavek vysokého vakua (10^{-2} – 10^{-7} Pa) v depoziční komoře technologických zařízení. Jinou metodou, která tyto nevýhody částečně překonává je depozice z plynné fáze s účastí chemických reakcí, tzv. metoda

CVD² (Chemical Vapour Deposition). Nejčastěji používanými prekurzory jsou v tomto případě transportabilní P-diketonáty příslušných prvků; odtud ne zcela přesný název MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition). V České republice, s vysokou úrovní studia objemových materiálů vysokoteplotních supravodičů na bázi směsných oxidů, zařízení typu MOCVD pro přípravu a studium tenkých vrstev zatím zcela chybělo. Protože se jedná o speciální a cenově těžko dostupné zařízení, volili jsme, tak jako řada pracovišť v zahraničí³⁻⁵, cestu vlastní konstrukce a realizace.

Experimentální část

1. Popis laboratorního zařízení MOCVD

Vlastní experimentální zařízení (obr. 1 a 2) se skládá ze tří hlavních částí:

Rozvody a dávkování nosných a reaktivních plynů

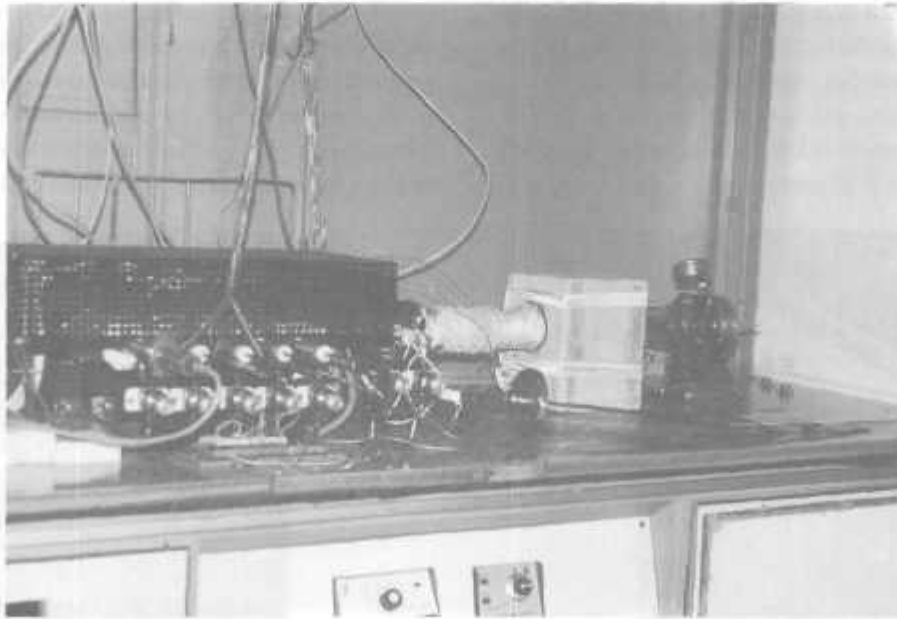
Prekurzory jsou ze zdrojové do depoziční zóny zařízení transportovány vysoce čistým argonem, reaktivním plynem je vysoce čistý kyslík. Oba plyny v tlakových lahvích (6N, Linde-Technoplyn a.s., 200 atm) jsou umístěny mimo skříň depozičního zařízení a požadované dávkování (průtok v $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) je nastaveno a stabilizováno pomocí hmotových regulačních průtokoměrů typu 306 KA/RO (Tesla Rožnov) s přesností $\pm 1 \%$ z rozsahu stupnice. Průtoky plynů se pohybují v rozmezí 10^1 až $10^3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Zdrojová zóna zařízení

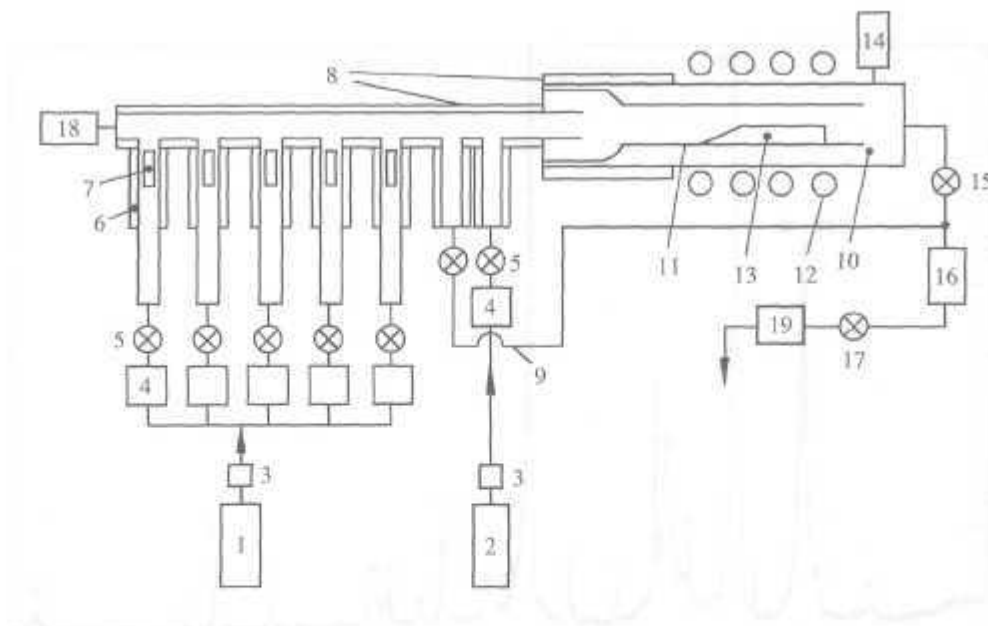
V této části jsou v odporových kanthalových píčkách umístěny na posuvných držácích lodičky s β -diketonáty příslušných prvků, vyhřívané tyristorovými jednotkami TE 10S a termostatované pomocí PID-ON/OFF regulátorů 91e (Eurotherm) s přesností $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Odpařování a transport probíhá při stabilizovaném tlaku $1,0 \pm 0,1 \text{ kPa}$, který zajišťuje rotační olejová vývěva (VRO 05/21) a stabilizační vakuový systém MKS Instruments s měrkou vakua typ 627, regulačním škrtícím ventilem typ 653 a řídicím elektronickým systémem, série 600. Pomocí posuvných mechanických držáků lze lodičky s prekurzory umístit ve vyhřáté

nebo studené (pokojová teplota) části zdrojové větve, a tím i řídit přítomnost daného prvku v depozitu. Části zdrojové

zóny včetně lodiček jsou vyrobeny z oceli nerez, spoje jsou svařené nebo těsněné teflonem, resp. fluorokaučukem.



Obr. 1. Laboratorní zařízení pro přípravu tenkých vrstev vysokoteplotních oxidických supravodičů metodou MOCVD - celkový pohled

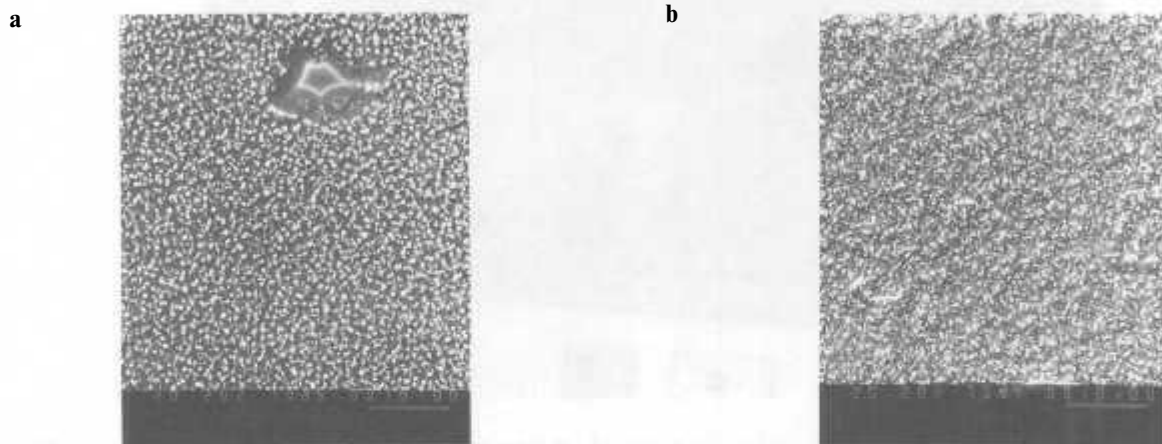


Obr. 2. Schéma technologického zařízení MOCVD: 1 - tlaková lahev s argonem, 2 - tlaková lahev s kyslíkem, 3 - redukční tlakové ventily, 4 - hmotové regulační průtokoměry, 5 - teflonové ventily typu otevřeno/zavřeno, 6 - odporové kanthalové píčky, 7 - lodičky s prekurzory, 8 - odporová topná páska, 9 - obtok (by pass), 10 - křemenný reaktor typu cold-wall, 11 - vnitřní křemenná vložka reaktoru, 12 - induktor, 13 - incošelový nosič podložek, 14 - měřka vakua, 15 - kulový uzavírací ventil, 16 - lapač par, 17 - regulační vakuový ventil (MKS), 18 - elektronická měřka vakua (MKS), 19 - rotační olejová vývěva

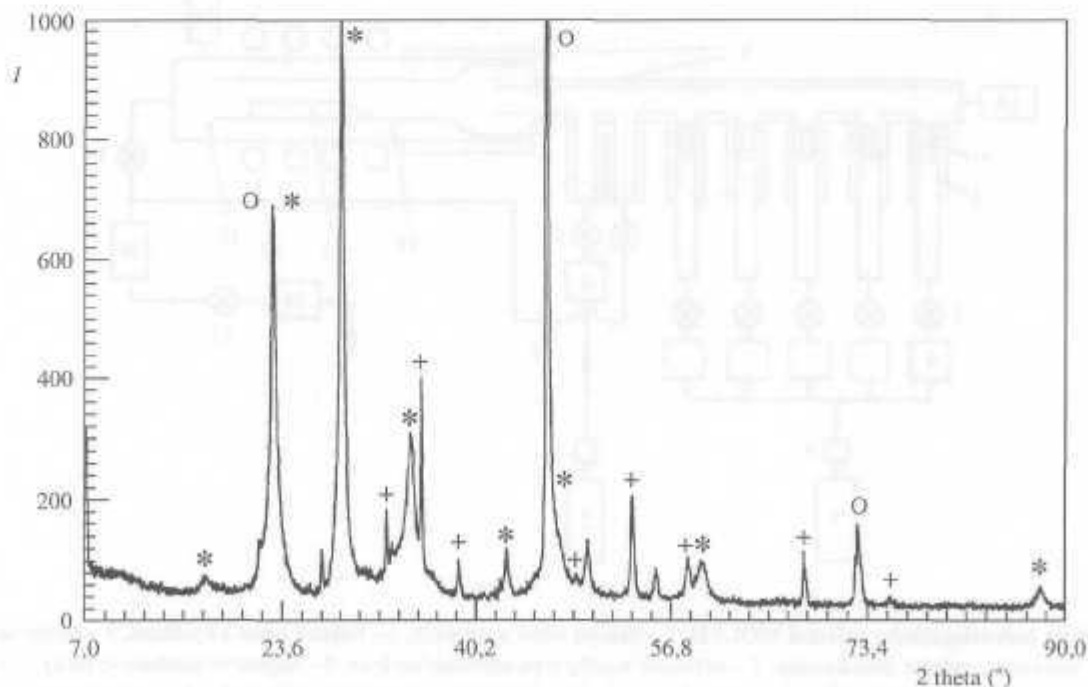
Depoziční zóna

V této části dochází k termickému rozkladu transportovaných prekurzorů a depozici požadované oxidické fáze na vhodně zvolené podložce. Ohřev inconelového (Ni-Cr-Mo-Al) nosiče podložek zajišťuje indukční ohřev TOI 10/20 (Inteza Praha) s pracovní frekvencí 5 až 20 kHz, s maximálním výkonem 8 kW, teplota nosiče je stabilizována s přesností ± 3 °C pomocí vazebného termočlánku

a teplotní regulace UDC 1002 (Honeywell). Depoziční část typu cold-wall (studené stěny reaktoru) je vyrobena z křemene. Vnější kulatá trubka je fixována přes těsnění z fluorokaučkové pryže ke vstupní a výstupní kovové přírubě. Do vnitřní křemenné vložky obdélníkového průřezu (laminarita proudění) je vložen speciálně tvarovaný inconelový nosič. Po skončení depozice a vysunutí nosiče s podložkou lze vyjmout a vyčistit i vnitřní křemennou vložku. Definovaný začátek a konec depozice (stacionarita molárního toku reak-



Obr. 3. Povrchová morfologie tenkých vrstev SrCuO- (a) a BiSrCaCuO- (b) (zvětšení 2000x)



Obr. 4. Rtg difraktogram tenké vrstvy $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ příměsí fáze CuO, podložka z $\text{SrTiO}_3 \dots \text{o}$, $\text{CuO} \dots +$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x} \dots *$ (intenzita / v pulsech/s)

tantů) je zajištěn obtokovou větví. Depoziční zóna je ukončena výstupní přírubou, kulovým uzavíracím ventilem, lapačem reakčních produktů a nezreagovaných reaktantů, regulačním ventilem tlaku a rotační olejovou vývěvou.

2. Příprava tenkých vrstev CuO a fází Sr-Cu-0 a Bi-Sr-Ca-Cu-0

Funkčnost navrženého a zkonstruovaného zařízení byla testována depozicí jednoduchých i směsných oxidů mědi na jednostranně leštěných podložkách ze safíru (0001), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (100) a $SrTiO_3$ (100), převážně rozměrů $(10 \times 10 \times 0,5)$ mm³. Podložky z $Gd_3Ga_5O_{12}$, připravené ve Fyzikálním ústavu AV ČR byly kruhové, průměru 15 mm. Před vlastní depozicí byly podložky čištěny v ultrazvukové pračce v acetonu a isopropanolu (p.p). Stabilizace technologických parametrů před vlastní depozicí a ukončení procesu byly provedeny v režimu otevřené obtokové větve (by-pass). Jako prekurzory Cu, Sr a Ca byly použity β -diketonáty a to bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)měďnaté, vápenaté a strontnaté komplexy (Pi-Kem, Anglie), zdrojem Bi bylo trifenylbismuthium, $Bi(ph)_3$ (Sigma-Aldrich). Experimentální podmínky přípravy vrstev CuO a fází Cu-Sr-O a Bi-Sr-Ca-Cu-0 jsou uvedeny v tabulce I. Připravené vzorky byly charakterizovány elektronovým řádkovacím mikroskopem a mikrosondou (Joel 733), rtg difrakcí (Dron-UM-1) a atomovou absorbní spektroskopií

Tabulka I
Experimentální podmínky přípravy tenkých vrstev CuO, Sr-Cu-0 a Bi-Sr-Ca-Cu-0

| | |
|---|-----------------------|
| Teplota depozice, T_D (°C) | 850 |
| Celkový tlak (kPa) | 1 |
| Teplota $Cu(thd)_2^a$ (°C) | 70-90 |
| Teplota $Sr(thd)_2$ (°C) | 180-200 |
| Teplota $Ca(thd)_2$ (°C) | 170-180 |
| Teplota $Bi(ph)_3^b$ (°C) | 70-85 |
| Průtok Ar větví $Cu(thd)_2$ (ml.min ⁻¹) | 50 |
| Průtok Ar větví $Sr(thd)_2$ (ml.min ⁻¹) | 50 |
| Průtok Ar větví $Ca(thd)_2$ (ml.min ⁻¹) | 50 |
| Průtok Ar větví $Bi(ph)_3$ (ml.min ⁻¹) | 50 |
| Průtok O_2 (ml.min ⁻¹) | 1000 |
| Doba depozice, t_D (min) | 120 až 300 |
| Rychlost depozice ($\mu m.hod^{-1}$) ^c | 10^{-2} – 10^{-1} |

^a (thd) - 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato-, ^b (ph) - fenylyl, ^c hrubý odhad z vážení

(Varian-Spectra 300). Tloušťka vrstev byla v některých případech odhadována vážením. Ukázky povrchové morfologie a rtg difraktogramů některých připravených tenkých vrstev jsou uvedeny na obr. 3 a 4.

Závěr

Bylo navrženo a zkonstruováno laboratorní zařízení pro přípravu a studium tenkých vrstev vysokoteplotních supra vodičů na bázi směsných oxidů metodou MOCVD. Svoji konstrukcí umožňuje přípravu binárních, ternárních i kvaternárních oxidických fází na podložkách rozměrů až 30×30 mm². Modelové pokusy depozice tenkých vrstev CuO a fází Sr-Cu-0 a Bi-Sr-Ca-Cu-O potvrdily funkčnost a variabilnost realizovaného zařízení. Jde o první zařízení tohoto typu v České republice, které slouží nejen vědeckým, ale i pedagogickým účelům v Ústavu anorganické chemie VŠCHT v Praze.

Autor děkuje Grantové agentuře České republiky za poskytnuté finanční prostředky při realizaci tohoto zařízení v rámci projektu č. 104/95/0868.

LITERATURA

1. Schieber M.: J. Crystal Growth 109, 401 (1991).
2. Leskela M., Molsa H., Niinisto L.: Supercond. Sci. Technol. 6, 627(1993).
3. Shinohara K., Munakata F., Yamanaka M.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1683 (1988).
4. Sugimoto T., Kubota N., Shiohara Y., Tanaka S.: Appl. Phys. Lett. 60, 1387 (1992).
5. Sugimoto T., Nakagawa M., Shiohara Y., Tanaka S.: Physica C 192, 108 (1992).

J. Stejskal (Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): Equipment for Deposition of High-temperature Superconducting Films by MOCVD Technology

An apparatus for deposition of high-temperature superconducting thin films in the Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O and Tl-Ba-Ca-Cu-O systems by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) is presented. The reliability of the apparatus was verified by deposition and characterization of the CuO, Cu-Sr-O and Bi-Sr-Ca-Cu-0 thin films. The apparatus will be used for preparation and study of Y-, Bi- and Tl-based oxide superconductor thin films.