Classification

Physics Abstracts

74.75 — 74.70V — 42.60K

Couches minces supraconductrices à haute température critique : corrélation entre conditions de dépôt et propriétés

P. Marchet, C. Champeaux, J. P. Mercurio et A. Catherinot

URA-CNRS N° 320, Faculté des Sciences, 123 avenue A. Thomas, 87065 Limoges Cedex, France

(Reçu le 25 mai 1992, accepté le 6 novembre 1992)

Résumé. — Notre étude porte sur la réalisation de couches minces supraconductrices YBaCuO, sans traitement post-dépôt, par ablation laser (laser U.V. KrF 248 nm), sur substrat monocristallin MgO (100). L'influence des paramètres de dépôt (température, pression d'oxygène...) et de refroidissement (atmosphère, pression) sur les propriétés structurales (direction de croissance, paramètres de maille) et électriques (résistivité à 300 K, température et largeur de transition, comportement dans l'état normal) est précisée. Une corrélation établie entre les conditions d'élaboration et les caractéristiques des dépôts a conduit à l'obtention de films épitaxiés (001) possédant une température critique de 90 K, une largeur de transition de l'ordre de 1 K, un comportement métallique dans l'état normal ($\rho_{300\text{ K}}/\rho_{100\text{ K}} \approx 3$) et ce, de manière reproductible.

Abstract. — *In situ* deposition of laser ablated YBaCuO thin films was performed on MgO single-crystal substrates using an excimer laser (KrF, 248 nm). Deposition and cooling steps were investigated in order to obtain *c*-oriented samples. In fact, the influence of the growth (substrate temperature, oxygen pressure, laser fluence) and post-deposition (nature, pressure) parameters on the structural (orientation, lattice parameters) and electrical (resistivity ρ at 300 K, critical temperature, transition width) properties were analysed. This study led to reproducible highly *c*-oriented samples which exhibit a critical temperature of 90 K, a superconducting transition width less than 1 K and a good metallic behavior ($\rho_{300\text{ K}}/\rho_{100\text{ K}} \approx 3$).

1. Introduction.

Les céramiques supraconductrices à haute température critique offrent d'importantes perspectives d'applications dans les domaines micro-électronique et micro-onde [1, 2] en raison, par exemple, de leur capacité à transporter des courants intenses (10^5 A/cm^2 à 77 K, température de l'azote liquide), sans pertes par dissipation thermique.

Ces applications nécessitent leur élaboration sous forme de couches minces, compatibles avec les technologies de gravure conventionnelle.

Parmi les différentes techniques de préparation (évaporation thermique ou sous faisceau d'ions [3], pulvérisation [4, 5], épitaxie par jet moléculaire [6]..), l'ablation laser de cibles massives apparaît comme l'une des plus prometteuses en raison de sa relative simplicité de mise en œuvre.

2. Matériaux utilisés.

Parmi les composés supraconducteurs à haute température critique, l'oxyde non stœchiométrique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBaCuO) est le plus facile à synthétiser sous forme de pastilles massives. Cependant, les applications en micro-électronique nécessitent l'élaboration de couches minces. Cette mise en forme permet d'exploiter l'anisotropie de conduction. En effet, selon le substrat et les conditions de dépôt choisis, il est possible de favoriser une direction d'épitaixie. La croissance avec l'axe cristallin c perpendiculaire au substrat (orientation de type (001)) est la plus favorable à l'obtention de faibles résistivités à température ambiante et de courants critiques élevés dans l'état supraconducteur [7, 8].

Les substrats monocristallins les plus appropriés sont le titanate de strontium (SrTiO_3), l'oxyde de magnésium (MgO), orientés (001), et plus récemment l'aluminate de lanthane (LaAlO_3).

L'objectif de notre travail est l'élaboration de couches minces supraconductrices orientées (001) par pulvérisation laser de cibles massives. Bien que des études de dépôts sur substrat SrTiO_3 aient été effectuées [9], nous ne présentons ici que les résultats obtenus sur MgO .

3. Dispositifs expérimentaux.

3.1 PRÉPARATION DES CIBLES. — Les poudres d' YBaCuO sont préparées à partir d'oxydes de cuivre et d'yttrium et de carbonate de baryum, mélangés dans les proportions stœchiométriques et homogénéisés pendant quinze minutes dans un broyeur centrifuge.

Le mélange est ensuite calciné dans un four électrique selon le cycle suivant : montée jusqu'à 850°C à 300°C/h , premier palier de 20 h à 850°C , second palier de 6 h à 950°C , puis retour à la température ambiante selon le refroidissement naturel du four. Après tamisage et broyage, les poudres sont pastillées sous 200 MPa, puis frittées pendant 20 h à 975°C sous oxygène. Les échantillons ainsi préparés, supraconducteurs dans l'azote liquide, serviront de cibles pour les expériences d'ablation laser.

3.2 TECHNIQUE : L'ABLATION LASER.

3.2.1 Principe. — Le faisceau cohérent d'un laser provoque une éjection brutale de manière suivant la normale au matériau irradié. Ce phénomène a lieu seulement dans certaines conditions dépendant du faisceau laser (longueur d'onde, fluence, durée de l'irradiation) et du matériau (état de surface, propriétés optiques, électriques, structurales...) et conduit à la formation d'un panache plasma au-dessus de la surface de la cible. La vaporisation, qui a lieu sans passage par la phase liquide, permet le transfert congruent des espèces chimiques.

3.2.2 Dispositif de dépôt. — Nous avons utilisé un laser impulsif à excimères KrF (Lambda Physik EMG 101, taux de récurrence 10 Hz, impulsion de 14 ns) émettant à 248 nm. Le faisceau diaphragmé est focalisé avec une incidence de 35° sur la cible (pastille frittée YBaCuO) animée d'un mouvement de rotation. Le matériau, évaporé selon la normale à la cible, est collecté sur un substrat monocristallin MgO (001), placé à environ 38 mm, qui peut être chauffé jusqu'à 800°C par une lampe halogène. Plusieurs lignes de gaz permettent le contrôle de l'atmosphère de dépôt et de refroidissement.

3.3 CARACTÉRISATION DES DÉPÔTS. — L'identification des phases, l'orientation du matériau déposé et la mesure des paramètres de maille ont été obtenues par diffraction des rayons X (diffractomètre Siemens D5000 fonctionnant en mode $\theta/2\theta$).

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées en courant continu, entre 25 et 300 K, par la méthode des quatre contacts en ligne, dans un cryostat à réfrigération (Leybold), dont la

température est mesurée et régulée grâce à une diode silicium. Le système est piloté par un micro-ordinateur.

4. Paramètres de dépôt.

Des études préliminaires du panache par spectroscopie d'émission résolue en temps [10] et par spectrométrie de masse [11] ont guidé le choix des paramètres fixant le transfert stœchiométrique des espèces cationiques (Y, Ba, Cu) de la cible vers le substrat, en particulier une fluence laser de 3 J/cm^2 , une pression d'oxygène inférieure ou égale à 0,3 mbar, pour une distance cible-substrat de 38 mm.

La maîtrise de ces seuls paramètres n'est toutefois pas suffisante pour obtenir des dépôts supraconducteurs. La température du substrat, la pression d'oxygène au cours du dépôt [5, 12] et l'atmosphère de refroidissement [13] conditionnent l'état de cristallisation et les qualités électriques du film. C'est l'influence de ces divers paramètres que nous avons choisi d'examiner.

5. Influence des paramètres sur les propriétés structurales et électriques.

5.1 TEMPÉRATURE DU SUBSTRAT. — Plusieurs dépôts ont été réalisés à des températures différentes, en gardant les autres paramètres identiques (Tab. I). La diffraction des rayons X (Fig. 1) met en évidence une évolution de l'état de cristallisation avec la température.

A basse température (430°C), le matériau n'est pas cristallisé alors que pour des valeurs supérieures (690°C et 790°C), des raies caractéristiques de la phase YBaCuO apparaissent. On note également une modification du degré d'orientation des couches. A 690°C , le diagramme montre la seule présence des raies intenses caractéristiques d'une orientation aléatoire des grains (diffractogramme de poudre). A 790°C , les deux familles de pics ($h00$) et (001) sont observées, impliquant le mélange de cristallites d'axes a et c perpendiculaires au substrat.

Les résistivités à 300 K (Tab. I) décroissent de $4,7 \times 10^6$ à $3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ dans la gamme de température explorée. Les comportements électriques à basse température des échantillons D2 et D3 (Fig. 2) sont totalement différents, l'un est semi-conducteur alors que l'autre présente une transition supraconductrice à 80 K. Cette évolution est en accord avec l'augmentation du degré d'ordre cristallin.

Tableau I.

Dépôt	D1	D2	D3
température ($^\circ\text{C}$)	430	690	790
fluence laser	3 J cm^{-2}		
pression de dépôt	0,3 mbar d'oxygène		
refroidissement	naturel sous 30 mbar d'oxygène		
épaisseur	300 nm		
résistivité à 300 K ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	$4,7 \times 10^6$	12	3

Fig. 1.

Fig. 1. — Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts D1, D2 et D3.

[X-ray diffraction patterns of D1, D2 and D3 thin films.]

Fig. 2.

Fig. 2. — Caractéristique résistivité-température des dépôts D2 et D3.

[Temperature dependence of the electrical resistivity of D2 and D3.]

5.2 PRESSION D'OXYGÈNE AU COURS DU DÉPÔT. — D'après les résultats précédents, l'optimisation de la température de dépôt n'est pas suffisante pour obtenir une seule orientation cristalline et de bonnes propriétés supraconductrices.

C'est pourquoi, dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de la pression d'oxygène au cours du dépôt pour une température de 790 °C. Pour cela, par comparaison avec D3, deux dépôts supplémentaires ont été réalisés à des pressions différentes (Tab. II).

Leur surface homogène est noir brillant. Ces trois dépôts sont supraconducteurs (Fig. 3) et la largeur de transition diminue lorsque la pression d'oxygène augmente.

L'évolution des propriétés électriques est conforme à celle observée au niveau de la structure. En effet, le mélange d'orientations constaté à basse pression (D3, Fig. 1) disparaît au profit de la seule direction de croissance (001) pour des pressions plus élevées (D4, D5, Fig. 4). Pour les dépôts D4 et D5, l'amélioration de la température critique et de la largeur de transition peut être liée à une augmentation du taux d'oxygène dans le matériau, ce qui se traduit par une diminution des paramètres de maille [14].

Les valeurs calculées de c (seul paramètre observable puisque ces dépôts sont totalement orientés (001)) sont respectivement de 1,183 nm et 1,171 nm pour les échantillons D4 et D5, confirmant l'hypothèse émise.

5.3 ATMOSPHÈRE AU COURS DU REFROIDISSEMENT. — Les expériences précédentes ont montré l'effet de la température et de la pression d'oxygène sur l'orientation cristalline. Si une température de 790 °C et une pression d'oxygène de 0,3 mbar sont des conditions favorables à l'obtention de films supraconducteurs d'orientation (001), les caractéristiques électriques obtenues ne sont cependant pas optimales ($\Delta T = 6$ K, valeur élevée). C'est pourquoi l'influence du gaz utilisé lors du refroidissement (argon, oxygène) et de sa pression (de 10^{-6} à 930 mbar) a été étudiée (Tab. III).

Tableau II.

Dépôt	D3	D4	D5
température (°C)	790		
pression (mbar)	6×10^{-3}	0,1	0,3
refroidissement	naturel sous 30 mbar d'oxygène		
épaisseur	300 nm		
fluence laser	3 J cm^{-2}		
résistivité à 300 K (mΩ.cm)	3	0,9	0,3
température critique (K)	80	83	86
largeur de transition (K)	32	16	6

Fig. 3.

Fig. 3. — Caractéristique résistivité-température des dépôts D3, D4 et D5.

[Temperature dependence of electrical resistivity of D3, D4 and D5 thin films.]

Fig.4.

Fig. 4. — Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts D4 et D5.

[X-ray diffraction patterns of D4 and D5 thin films.]

Tableau III.

Dépôt	D5	D6	D7	D8	D9
température de dépôt (°C)	790 °C				
pression de dépôt	0,3 mbar d'oxygène				
fluence laser	3 J/cm ²				
gaz de refroidissement et pression (mbar)	oxygène			/	argon
	30	330	930	10 ⁻⁶	330
épaisseur	300 nm				
paramètre de maille <i>c</i> (nm)	1,171	1,170	1,169	1,185	1,175
résistivité à 300 K (mΩ.cm)	0,3	0,35	0,2	1 200	0,55
température critique (K)	86	89	89	semi- conduc- teur	85
largeur de transition (K)	6	1,3	2	/	20

Les dépôts élaborés dans ces conditions présentent, quel que soit le régime de refroidissement, la seule orientation (001) d'YBaCuO (voir par exemple Fig. 4). Ceci tend à montrer que seule l'étape de dépôt influence l'organisation du réseau cristallin du film par rapport à celui du substrat.

Le dépôt refroidi sous vide, également d'orientation (001), présente un comportement semi-conducteur parfait (Fig. 5). Le paramètre de maille *c* est élevé, indiquant un déficit en oxygène. Deux hypothèses peuvent alors être émises :

- l'incorporation d'oxygène pendant la phase de dépôt est insuffisante,
- l'oxygène acquis lors du dépôt a diffusé de la couche vers l'extérieur au cours du refroidissement sous vide (10⁻⁶ mbar).

Afin de confirmer l'une de ces hypothèses, nous avons réalisé un échantillon (D9) dans des conditions de dépôt identiques, mais refroidi sous gaz neutre (argon). Le paramètre de maille *c*, plus faible que dans le cas du refroidissement sous vide, traduit une augmentation du taux d'oxygène et laisse supposer un comportement supraconducteur, ce que montre la mesure (Fig. 5). La transition observée est large (20 K) prouvant que l'oxygénation de la couche au cours du dépôt est insuffisante, conformément à la première hypothèse émise.

Fig. 5. — Caractéristiques résistivité-température des dépôts D5, D6, D7, D8 et D9.

[Resistivity *versus* temperature for D5, D6, D7, D8 and D9 YBaCuO thin films.]

A ce stade, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer la seconde hypothèse : l'oxygène a pu migrer de la couche vers la phase gazeuse (argon), pour atteindre sa pression de vapeur saturante.

Ce phénomène ne peut avoir lieu que si la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte est inférieure à la pression d'équilibre au-dessus du composé YBaCuO à la température considérée. Trois pressions d'oxygène au refroidissement ont donc été testées (30, 330, 930 mbar). Les films ainsi élaborés possèdent des résistivités faibles à température ambiante (0,2 à 0,35 mΩ.cm) et un comportement supraconducteur, en accord avec la valeur de leur paramètre de maille c . La largeur de transition, fonction de la pression de refroidissement, présente un optimum pour 330 mbar d'oxygène (dépôt D6).

6. Conclusion.

L'ablation laser est une technique bien adaptée à la réalisation de couches minces supraconductrices épitaxiées.

Les différentes études décrites ont montré le rôle déterminant de la température et de la pression d'oxygène lors du dépôt, sur l'état de cristallisation et la direction de croissance du matériau.

L'optimisation des propriétés électriques, c'est-à-dire une faible résistivité à température ambiante ($< 0,5$ mΩ.cm), un comportement métallique dans l'état normal, une température critique élevée (90 K) et une faible largeur de transition (< 1 K), découle du choix du gaz et de la pression de refroidissement.

Cette étude est partiellement soutenue par la D.R.E.T. (contrat N° 88-084).

Bibliographie

- [1] LAIBOWITZ R. B., KOCH R. H., GUPTA A., GALLAGHER W. J., OH B. and VIGGIANO J. M., Edge junction SQUIDS and multilayers using high- T_c superconductors, *J. Less Comm. Met.* **164 & 165** (1990) 1523.
- [2] HUANG C. L. and BUTTLER D. P., Dielectric waveguide resonator with a superconducting boundary layer, *IEEE Trans. Magn.* **27** n° 2 (1991) 1272.
- [3] LATHROP D. K., RUSSEK S. E. and BUHRMAN R. A., Production of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconducting thin films *in-situ* by high pressure reactive evaporation and rapid thermal annealing, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1462.
- [4] OH B., NAITO M., ARNASON S., ROSENTHAL P., BARTON R., BEASLEY M. R., GEBALLE T. H., HAMMOND R. J., KAPITULNIK A., Critical current densities and transport in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films made by electron beam coevaporation, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 852.
- [5] SHI W., SHI J., SUN J., YAO W., QI Z., Influence of substrate temperature on the orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 822.
- [6] KWO J., WONG M., TREVOR D. J., FLEMING R. M., WHITE A. E., FAROW R. C., KORTAN A. R., SHORT K. T., *In-situ* epitaxial growth of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films by molecular beam epitaxy with an activated oxygen source, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2683.
- [7] GUPTA A., KOREN G., BASEMAN J., SEGMULLER A., HOLBERG W., Anisotropic electrical properties of epitaxial yttrium barium copper oxide ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) films on (110) strontium titanate (SrTiO_3) *Physica C* **162-164** (1989) 127.
- [8] ENOMOTO Y., MURAKAMI T., SUZUKI M., MORIKAWA K., Largely anisotropic superconducting critical current in epitaxially grown barium yttrium copper oxide ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$) thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L-1248.
- [9] DAMIANI D., CHAMPEAUX C., MARCHET P., GIRAULT C., GERMAIN C., AUBRETON J., CATHERINOT A. et MERCURIO J. P., Elaboration de couches minces supraconductrices YBaCuO par ablation laser, 2^{es} journées d'étude S.E.E. Céramiques Supraconductrices à Haute Température Critique (Caen, 6-7 novembre 1990).
- [10] GIRAULT C., DAMIANI D., CHAMPEAUX C., MARCHET P., MERCURIO J. P., AUBRETON J., CATHERINOT A., Characterization of the KrF laser-induced plasma plume created above an YBaCuO superconducting target and preparation of superconducting thin films, *Appl. Surf. Sci.* **46** (1990) 78.
- [11] CHAMPEAUX C., DAMIANI D., GIRAULT C., MARCHET P., AUBRETON J., MERCURIO J. P., CATHERINOT A., Plasma formation from laser-target interaction : basic phenomena and applications to superconducting thin films deposition, Ecole d'été E-MRS « Photoablation » (Carcans, septembre 1991).
- [12] SCHILLING M., LAUE K. D., MERKT U., Optimization of the *in-situ* process for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films prepared by laser ablation, *J. Less Common Met.* **164 & 165** (1990) 400.
- [13] OHKUBO M., KACHI T., HIOKI T., Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films with $x = 6-7$ by oxygen in-diffusion following laser deposition, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1782.
- [14] JORGENSEN J. D., BENO M. A., HINKS D. G., SODERHOLM L., VOLIN K. J., HITTERMAN R. L., GRACE J. D., SCHULLER I. K., SEGRE C. V., ZHANG K., KLEEFISCH M. S., Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608.