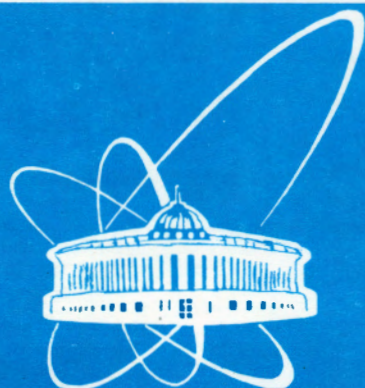


94-235



СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P17-94-235

Б.В.Васильев<sup>2</sup>, Н.В.Вьонг<sup>1,2</sup>,  
Е.В.Распопина<sup>2</sup>, А.В.Сермягин<sup>2</sup>

ДЕГРАДАЦИЯ ТОЛСТОЙ ПЛЕНКИ  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  
ИЗГОТОВЛЕННОЙ МЕТОДОМ ОКРАСКИ  
НА ПОДЛОЖКЕ  $Y_2BaCuO_5$ ,  
И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ОДНОИНДУКТИВНЫХ ВЧ-СКВИДОВ

<sup>1</sup>Лаборатория нейтронной физики ОИЯИ

<sup>2</sup>Институт физико-технических проблем, Дубна

1994

## 1. Введение

Формирование высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) из исходных компонент  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  ( $BaCO_3$ ),  $CuO$  происходит, как известно, в твердой фазе по диффузионному механизму [1]. Несмотря на многократные перетирания, образец все-таки остается неоднородным. Он имеет мозаичную структуру, состоящую из системы сильных сверхпроводящих гранул и встроенной в нее системы слабых связей, включающей в себя поверхностный слой гранул и поры между ними. Вследствие такого формирования в поверхностных слоях гранул не соблюдается стехиометрическое соотношение катионов 1 : 2 : 3, что и приводит к ухудшению сверхпроводящих свойств образца.

Упомянутая мозаичная структура образцов соединения Y123 ограничивает их практическое применение, где требуется высокое значение плотности критического тока  $J_c$ . Однако, для СКВИДа именно такие слабые связи играют роль джозефсоновских контактов с размерами, соизмеримыми с длиной когерентности ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) [2]. Локализирование слабых связей в контуре квантования просто осуществляется с помощью механического сужения микромостика. Таким путем были получены одноиндуктивные ВЧ-СКВИДы на керамиках Y123 [3] с мостиком размером  $50 \times 50$  мкм, имеющие хорошие параметры: чувствительность по энергии  $\epsilon \sim 10^{-29}$  Дж/Гц, спектральная плотность шума  $S_\phi \sim 2 \cdot 10^{-4} \Phi_0 / \sqrt{\text{Гц}}$  ( $\Phi_0 = 2.07 \cdot 10^{-15}$  Вб). Недостатком таких СКВИДов является их быстрая деградация на воздухе, причиной которой является немонолитность (пористость) образца.

В предыдущих работах [4,5] нами была представлена технология изготовления толстых пленок Y123 на подложке  $Y_2BaCuO_5$  (Y211) методом окраски. Одной из особенностей таких пленок является их высокая плотность (минимальная пористость) (см.рис.1). С помощью измерения динамической магнитной восприимчивости этих пленок было также выявлено существование двух систем: системы сильных гранул и системы слабых связей. Однако последняя занимает большую объемную долю образца (до 70%) и по сверхпроводящим свойствам она не на много уступает системе сильных гранул [5].

Как детально описано в работах [4,5], для формирования толстой пленки Y123 была использована реакция между подложкой Y211 и смесью ( $3BaCuO_2 + 2CuO$ ). Подложка Y211 была изготовлена по стандартной керамической технологии, вследствие чего она обладает аналогичной мозаичной структурой. При температуре реакции  $980^\circ C$  смесь ( $3BaCuO_2 + 2CuO$ ) плавится и вступает в реакцию с подложкой Y211. При медленном охлаждении с  $980^\circ C$  до  $920^\circ C$ , по-видимому, происходит процесс растворения Y211 в расплаве ( $3BaCuO_2 + 2CuO$ ) и концентрационное пересыщение Y211 в этом расплаве, что и приводит к кристаллизации фазы Y123. Однако, идеальные условия для формирования монокристаллов Y123 не соблюдались, в результате чего полученный образец является монолитным и имеет предельную (рентгеновскую) плотность, но при этом остается поликристаллическим, поэтому предполагается существование контактов между кристаллитами, которые, возможно, являются джозефсоновскими.

Мы отметим следующие особенности толстой пленки Y123, изготовленной на

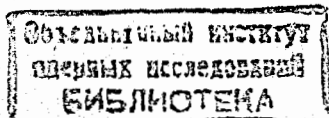




Рис.1 Микрофотография типичной толстой пленки Y123, изготовленной на подложке Y211 методом окраски, снятая на электронном сканирующем микроскопе JSM-840. Более плотная область - пленка Y123, менее плотная - подложка Y211

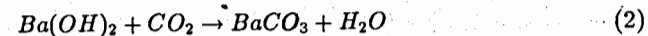
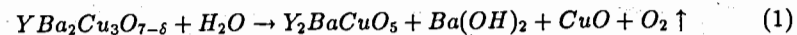
подложке Y211 методом окраски, в пользу изготовления СКВИДов на их основе:

1. Хорошие сверхпроводящие свойства пленки для создания контура квантования.
2. Существование джозефсоновских контактов, как в случае Y123- керамических образцов. Если механическое сужение позволит локализовать слабую связь контура квантования в месте микромостика у керамического образца, то без всякого сомнения метод переносится для толстопленочных образцов.
3. Предельно высокая плотность (или высокая степень монолитности) толстой пленки может коренным образом изменить картину процесса деградации в этом образце. В пористой среде, как в керамике, деградация образца происходит как результат одновременной деградации отдельных гранул. Напротив, в монолитном образце деградация происходит послойно. Если при этом сверхпроводящие свойства оставшейся непродegradировавшей части несильно меняются, то можно применить этот послойный процесс для создания микромостика для СКВИДа.

Далее мы приведем результаты изучения процесса деградации толстой пленки Y123 в водяном паре. Результаты применения деградации для изготовления одноиндуктивного ВЧ-СКВИДа и его рабочие параметры будут представлены в третьей части.

## II. Деградация толстой пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , изготовленной методом окраски на подложке $Y_2BaCuO_5$

Процесс деградации на воздухе высокотемпературного сверхпроводника Y123 изучен достаточно хорошо. Он идет по следующей химической реакции [5-8]:



Для исследований была взята толстая пленка Y123, изготовленная методом окраски [4] толщиной 210 мкм на подложке Y211 цилиндрической формы размером  $\sim 8 \times 1$  мм. Пленка помещалась в насыщенный водяной пар над поверхностью кипящей воды при нормальном атмосферном давлении. После 15-минутной выдержки ( $t_0$ ) в таких условиях проводились измерения динамической магнитной восприимчивости пленки, которые повторялись после выдержек этой же пленки в аналогичных условиях в течение еще одного и трех часов.

Рентгеновские дифракционные спектры исходного и подвергнутого деградации в течение 15+60+180 мин образцов измерены на установке ДРОН-3 и представлены на рис.2. Исходный образец находится в чисто ромбической фазе с

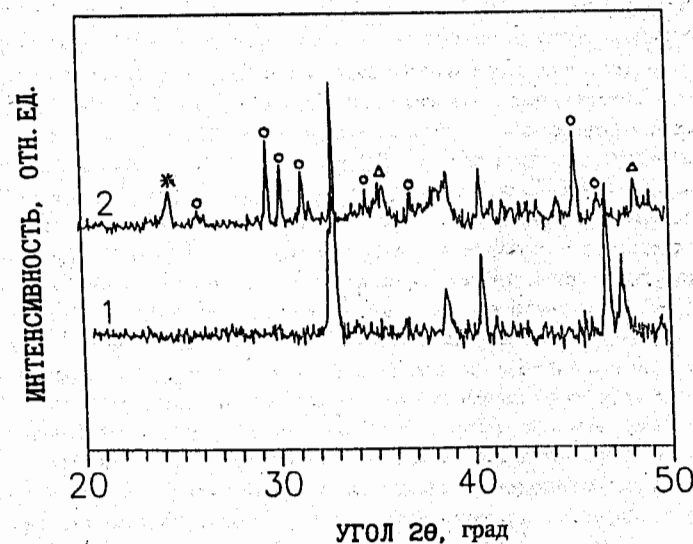


Рис.2 Рентгенограммы (1) исходной пленки и (2) пленки, подвергнутой деградации в течение  $t_0 = (15 + 60 + 180)$  мин; \* - пик фазы  $BaCO_3$ , o -  $Y_2BaCuO_5$ , Δ -  $CuO$

пространственной группой  $R\bar{m}mm$ . Пик (200) четко отделяется от двух сливающихся пиков (020) и (006). Параметры ячейки соответственно равны:  $a=3.82(4)$ ,  $b=c/3=3.89(3)$  Å. Последний параметр  $c$  дает значение содержания атомов кислорода в элементарной ячейке  $(7-\delta) \sim 6.9$ . Для деградированного образца пики фазы Y123 уже не видны, появляются четкие пики фазы Y211,  $CuO$  и  $BaCO_3$ ,

что подтверждает факт, что процесс деградации протекал по вышеупомянутой реакции.

На рис.3 показаны зависимости реальной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  частей динамической магнитной восприимчивости, измеренные при возбуждающем переменном магнитном поле частоты 68 Гц и амплитуды  $H_{ac} = 15 \text{ А/м}$ , для исходной пленки и пленок, подвергнутых деградации в течение  $t_0 = 15$  мин, (15 + 60) мин и (15 + 60 + 180) мин. Заметим, что все кривые имеют аналогичный вид, у всех кривых  $\chi'(T)$  наблюдается область плато при температуре вблизи 77 К, причем величина  $\chi'$  на плато для исходного образца после нормировки к  $H_{ac}$  и к реальному геометрическому объему образца равна -1. Можно заключить, что исходная пленка и пленки, подвергнутые деградации находятся в Мейснеровском состоянии при  $T = 77 \text{ К}$ . Такое поведение возможно только в том случае, когда фронт деградации распространяется радиально с поверхности внутрь цилиндра, что вполне можно предположить, если обратить внимание на типичную морфологию пленки, представленную на рис.1, на котором видно очень плотную внешнюю оболочку из гранул фазы Y123, созданную на более рыхлой подложке Y211. Вышеупомянутая нормировка позволяет определить объемы (или радиусы) образцов, подвергнутых деградации.

Временное изменение радиуса образца, подвергнутого деградации, представлено на рис.4, оно имеет вид  $R(\text{см}) = 9.91 \cdot 10^{-2} - 8.95 \cdot 10^{-4} \sqrt{t_0(\text{мин})}$ . Деградационная скорость (скорость уменьшения радиуса образца, иными словами, толщины пленки) вычисляется из такой зависимости и равна  $V(\text{мкм/мин}) = 4.5/\sqrt{t_0(\text{мин})}$ .

На рис.5 представлены зависимости  $H_{ac}^m$  от  $T_p$ , приведенные к  $T_{c_j}$ , где  $T_{c_j}$  температура перехода в сверхпроводящее состояние слабой области пленки, которая определяется из кривой  $\chi''(T)$ , измеренной при минимальном значении  $H_{ac}$  (см.рис.2).  $H_{ac}^m$  и  $T_p$  соответствуют значениям амплитуды измерительного поля и температуры, при которых наблюдается пик на зависимости  $\chi''(T)$ .

Наблюдаемые постоянные наклоны кривых  $\gamma = dH_{ac}^m/d(T_p/T_{c_j})$  позволяют применить результаты, представленные в работе [5], для анализа критического тока в оставшейся части образца после каждой деградации. Согласно [5], такие наклоны тесно связаны с пиннинговой способностью образца  $a$  и толщиной образца и равны  $a \cdot d \cdot T_{c_j}$  - для модели Бина и  $\sqrt{2ad} \cdot T_{c_j}$  - для модели Кима.

Рис.6 показывает зависимость наклонов  $\gamma$  от толщины образца  $d$ . Такая же зависимость наклонов от  $\sqrt{d}$  представлена на вставке рисунка 6. Очевидно, такие зависимости не позволяют судить о выборе моделей Кима или Бина, однако из линейности таких зависимостей вытекает важный вывод о том, что за уменьшение вышеупомянутых наклонов отвечает уменьшение толщины сверхпроводящей части образца, оставшейся после деградации. Такая линейность опять же свидетельствует о послойном характере деградационного процесса в толстой пленке.

Для выяснения влияния деградации на сверхпроводящие свойства образца были проведены измерения зависимостей  $\chi'(H_{dc})$ ,  $\chi''(H_{dc})$  от внешнего постоянного поля  $H_{dc}$ . На зависимостях  $\chi''(H_{dc})$  наблюдаются пики  $\chi''$  при полях  $H_{dc}^p$ , соответствующих условию полного проникновения переменного поля  $H_{ac}$  в образец. Если образец на самом деле деградировал послойно, то тогда после каждого

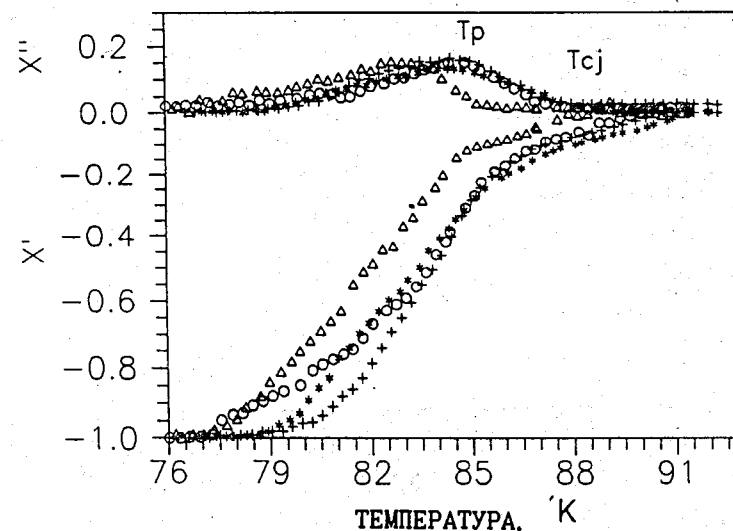


Рис.3 Температурные зависимости реальных и мнимых частей динамической магнитной восприимчивости для исходной пленки (+); подвергнутых деградации пленок в течение  $t_0 = 15$  мин (\*), (15 + 60) мин (o), (15 + 60 + 180) мин ( $\Delta$ )

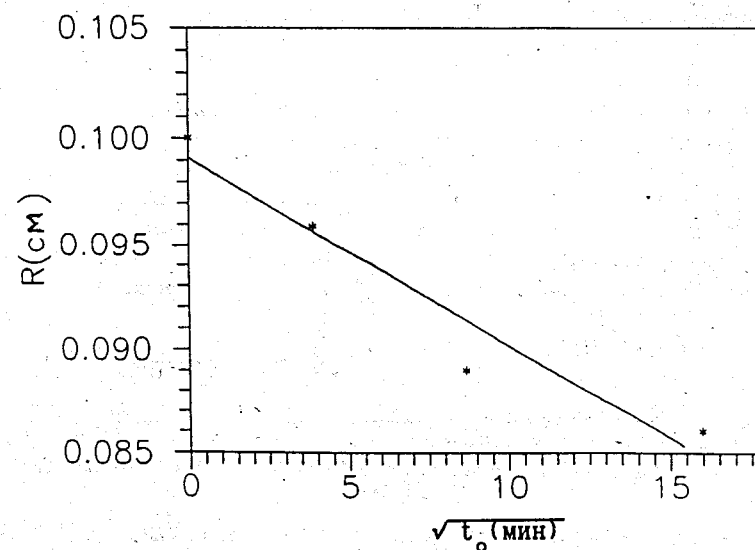


Рис.4 Зависимость радиуса деградированных образцов от корня квадратного времени выдержки  $t_0$  образца в водяных парах.

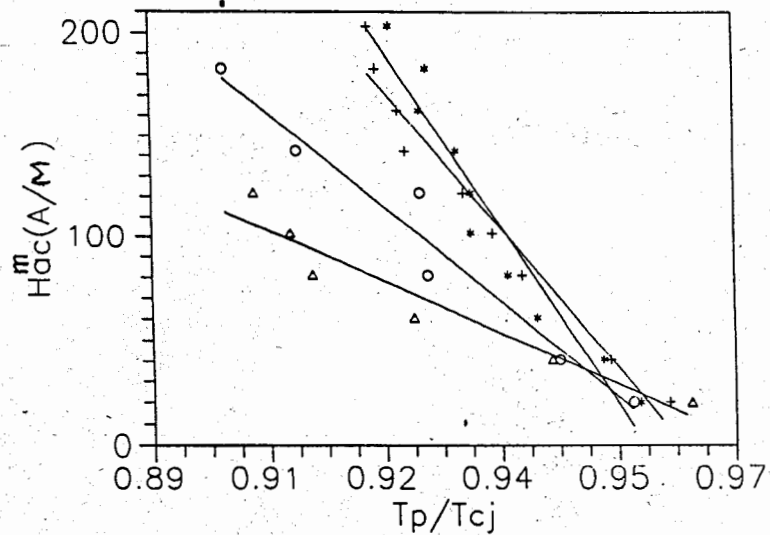


Рис.5 Зависимости  $H_{ac}^m$  от  $T_p/T_{c_j}$  исходной пленки (+); пленок, подвергнутых деградации 15мин(\*), (15 + 60)мин(o), (15 + 60 + 180)мин(Δ)

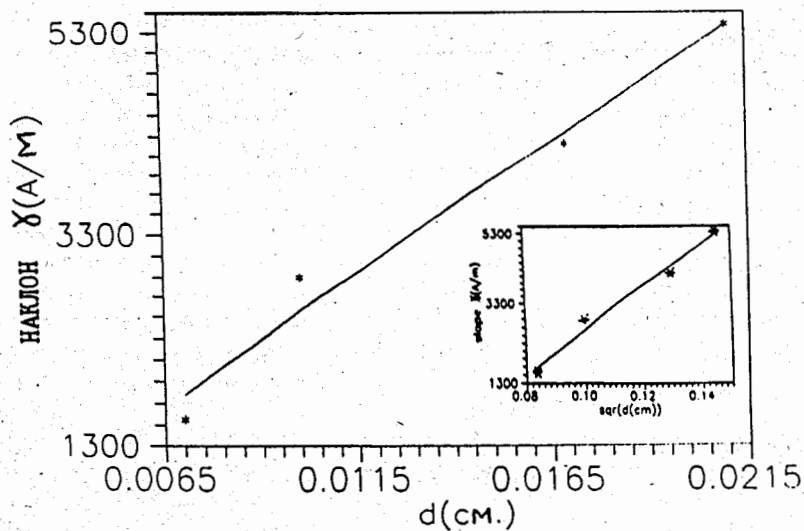


Рис.6 Зависимость наклона кривых  $H_{ac}^m = f(T_p/T_{c_j})$  от толщины пленки

этапа деградации толщина пленки уменьшается, а геометрия образца остается неизменной. Тогда значение  $H_{dc}^p$  должно коррелировать с толщиной образца. В предположении о линейном распределении магнитного поля внутри образца, что справедливо для пленок, можно доказать, что между  $H_{dc}^p$  и  $d$  существует линейная зависимость, а именно  $H_{dc}^p = J_c(H_{dc} = 0) * d$ . Действительно, такая связь наблюдается (см.рис.7), что и позволяет сделать вывод о том, что в нашей толстой

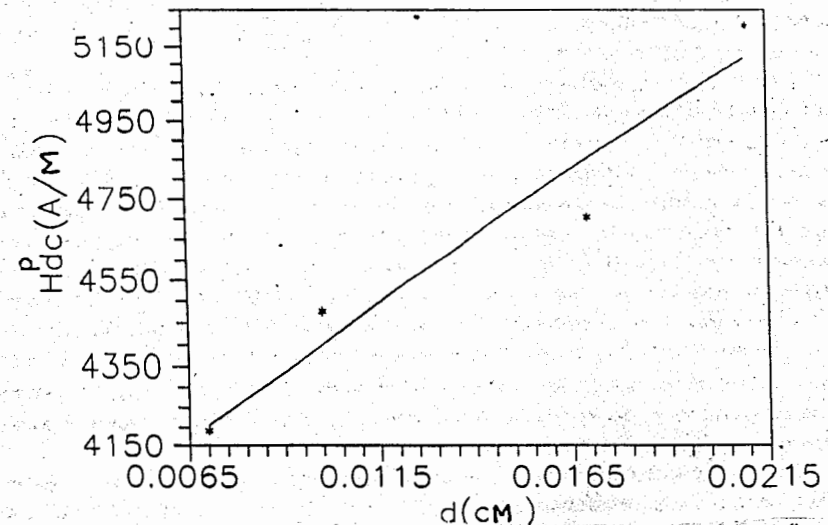


Рис.7 Зависимость значений полей  $H_{dc}^p$ , соответствующих пикам кривой  $\chi''(H_{dc})$ , от толщины пленки.

пленке процесс деградации происходит послойно и, более того, он мало влияет на величину критического тока  $J_c$  оставшейся после деградации части образца. Значение  $J_c$  в нулевом магнитном поле и  $T = 77 K$  определяется из наклона прямой на рис.7 и примерно равно  $650 A/cm^2$ .

На основе вышепредставленных результатов процесса деградации нашей толстой пленки в водяных парах можно сделать следующие выводы:

1. Деградационный процесс в образце цилиндрической формы происходит послойно.
2. При таком процессе сверхпроводящие свойства ( $J_c$ ) оставшейся непродegradированной части образца почти не меняются.

Эти два вывода, как отмечено в начале, служат основанием для использования упомянутого деградационного процесса в нашей толстой пленке Y123 вместо механического сужения при изготовлении микромостиков для СКВИДа.

### III. ВЧ-СКВИД на основе толстой пленки Y123

#### III.1. Изготовление

При изготовлении ВТСП СКВИДов в отличие от НТСП СКВИДов необходимо учитывать, что интенсивность тепловых флуктуаций при переходе от гелиевой

к азотным температурам возрастает примерно в 20 раз. Для обеспечения устойчивой работы интерферометра индуктивность контура квантования  $L_s$  не должна превосходить флуктуационную индуктивность  $L_f$  [3],  $L_f = \Phi_0^2 / (2\pi)^2 k_B T$ . При  $T=77\text{K}$  верхняя граница индуктивности СКВИДа  $L_s$  определяется значением  $L_f \sim 10^{-10}\text{Г}$ . Кроме этого, критический ток контакта  $I_0$  должен значительно превышать тепловой флуктуационный ток  $I_T = 2ek_B T / \hbar$ , т.е.  $I_0 \gg 3.2 \cdot 10^{-6}\text{А}$  [10]. Поскольку оптимальное значение основного гистерезисного параметра ВЧ СКВИДа есть  $\beta = 2\pi I_0 L_s / \Phi_0 \simeq 3$ , то, полагая  $I_0 \simeq 30\text{мкА}$ , получим для индуктивности  $L_s = 3 \cdot 10^{-11}\text{Г}$ .

В настоящее время в практических магнитометрах на основе массивных ВТСП-материалов приемным элементом является не первичная катушка сверхпроводящего трансформатора потока, изготовление которого все еще является технологической проблемой, а собственно одноиндуктивный СКВИД, сам являющийся, как правило, концентратором магнитного потока. Для усиления внешнего магнитного поля при передаче магнитного потока в контур квантования указанное значение индуктивности СКВИДа  $L_s$  слишком мало. Но на данном этапе мы преследовали цель доказать принципиальную возможность создания ВЧ-СКВИДов по толсто пленочной технологии из ВТСП-керамики, уменьшив влияние внешних магнитных помех за счет снижения полевой чувствительности. Кроме того, выходной сигнал СКВИДа пропорционален  $(L_s)^{-1/2}$ , поэтому описываемая ниже конструкция была ориентирована на реализацию малоиндуктивного СКВИДа.

Для визуализации контроля контура квантования была использована методика, имитирующая обычную объемную технологию изготовления одноиндуктивных ВЧ-СКВИДов. В керамических таблетках фазы Y211 плотностью  $\sim 4.6\text{г/см}^3$  и размерами  $5 \times 5 \times 3\text{мм}$  были просверлены дырки диаметром 0.8 мм. Обычным механическим путем были изготовлены мостики  $50 \times 50 \times 100\text{мкм}^2$ . На образец наносится смесь ( $3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$ ), в некоторых случаях в эту смесь добавляли дисперсное серебро (в весовых процентах к весу смеси ( $3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$ )). Образец спекается по тепловому режиму, представленному в [4] или [5]. После синтеза с образца удаляются остатки смеси ( $3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$ ) и образец подвергается вышеописанному процессу деградации. По мере деградации проверяются сигналы СКВИДа, таким образом можно плавно следить за формированием микромостика и выбрать оптимальное отношение сигнал/шум СКВИДа.

### III.2. Основные характеристики толсто пленочных СКВИДов

Электронная схема включения ВТСП ВЧ-СКВИДов традиционна и здесь не рассматривается. Резонансный контур, связанный со СКВИДОм, возбуждался от внешнего генератора на частоте около 19 МГц и имел добротность, близкую к 40. Коэффициент связи контура со сквидом  $k \sim 0.14$ . Измеренная по методике [11] индуктивность СКВИДа  $L_s \sim 2.97 \cdot 10^{-11}\text{Г}$ . СКВИД размещался в азотном дьюаре в двухслойном ферромагнитном экране с ослаблением внешнего поля более 60 дБ в электромагнитноэкранированной комнате [12]. Было исследовано несколько СКВИДов (с добавкой 8% Ag) с параметром гистерези-

ности  $\beta \sim 2 \div 40$ , которые практически не менялись при рециклировании даже для десятков циклов отогрев-охлаждения. Следует отметить, что наименьшим уровнем белого шума  $S_\Phi \sim 2 \cdot 10^{-4} \Phi_0 / \text{Гц}^{1/2}$  для частот выше 1 Гц и наименьшей частотой среза избыточного (1/f) шума меньше 1 Гц обладали СКВИДы с наибольшим значением параметра гистерезисности, слабая связь которых была сформирована стравливанием в парах воды без последующей механической обработки (рис.8). При этом источником избыточного шума являлся, по-видимому, не сам СКВИД, а флуктуации остаточного поля ферромагнитного экрана, нестабильность электропитания и т.п. Полевая чувствительность в области белого шума  $S_f \sim 10^{-12}\text{Тл/Гц}^{1/2}$ , энергетическое разрешение  $\epsilon = S_\Phi / 2L_s$ ,  $\epsilon \sim 2.9 \cdot 10^{-27}\text{Дж/Гц}$ .

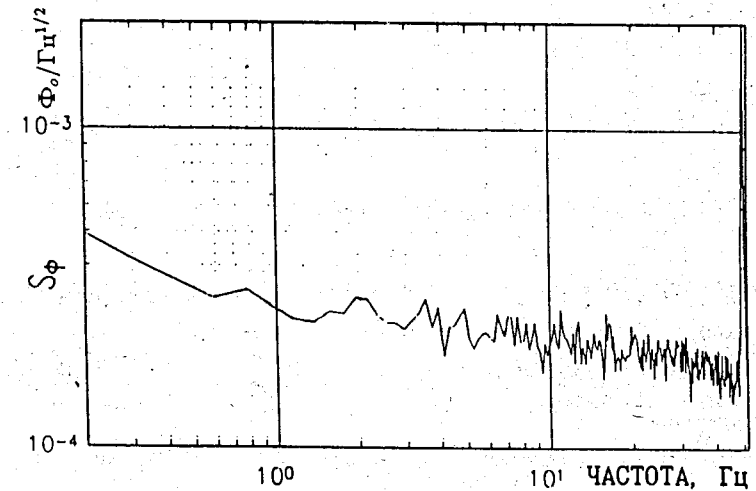


Рис.8 Спектральная шумовая плотность одноиндуктивного толсто пленочного СКВИДа Y123(+8% Ag) при 77 К

### IV. Заключение

На основе вышеизложенных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Процесс деградации в парах воды в толстых пленках Y123, изготовленных методом окраски происходит послойно и слабо влияет на сверхпроводящие свойства оставшейся части образца после деградации. Это служит хорошим методом для изготовления микромостика в конструкции ВЧ-СКВИДа.
2. Были впервые изготовлены одноиндуктивные толсто пленочные ВЧ-СКВИДы с помощью такой деградации со следующими параметрами:  $S_\Phi \sim 2 \cdot 10^{-4} \Phi_0 / \text{Гц}^{1/2}$ ,  $\epsilon \sim 2.9 \cdot 10^{-27}\text{Дж/Гц}$ , избыточным шумом (1/f) ниже 1 Гц.

В заключение авторы хотят отметить простоту и гибкость изготовления таких СКВИДов. Результаты их детального исследования будут опубликованы в ближайшее время.

## Список литературы

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия.  
М., "Металлургия", 1987.
2. B. V. Vasiliev, S. V. Uchaikin.  
Journal of Supercond., N3, 1991, стр. 243-245.
3. В. Н. Полушкин.  
Сверхпроводимость: ФХТ, 1993, т. 6, N5, 895-947.
4. N. V. Vuong, E. V. Raspopina and B. T. Huy.  
Supercond. Sci. Technol. 6(1993), 453-459.
5. Н. В. Выонг и др.  
Препринт ОИЯИ, 1993, P17-93-436.
6. Нефедов В. П. и др.  
Журнал неорганической химии, том 34, 1989, вып. 11, стр. 2723-2739.
7. M. F. Yan et al.  
Appl. Phys. Lett. 51(7), 17 August 1987, p. 532-534.
8. Соколов А. М. и др.  
Журнал неорганической химии, том 34, 1989, вып. 8, стр. 1923-1927.
9. В. Л. Арбузов и др.  
Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1991, т. 4, N12, стр. 2410-2417.
10. К. К. Лихарев.  
Введение в динамику джозефсоновских переходов. М.: Наука, 1985, стр. 21.
11. B. V. Vasiliev.  
Journ. of Supercond., 1991, vol. 4, N 4, pp. 271-277.
12. А. В. Сермягин, Е. А. Силаев.  
Препринт ИФТП, N3-4, 1994.

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 июня 1994 года.