НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. БАКУЛЯ

ШАТЕРНІК Антон Володимирович

УДК 53.084.872

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МАГНЕТРОННИМ МЕТОДОМ НАДПРОВІДНИХ ПЛІВОК ДИБОРИДУ МАГНІЮ ТА БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ ДЛЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПРИСТРОЇВ

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор
Пріхна Тетяна Олексіївна
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ.
завідувач відділу технологій надвисоких тисків,
функціональних структурованих керамічних
композитів та дисперсних наноматеріалів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Маслов Володимир Петрович,
завідувач відділу фізико-технологічних основ
сенсорного матеріалознавства,
Інститут фізики напівпровідників
ім. І. Є. Лашкарьова НАН України,

доктор технічних наук, професор,
Чернега Світлана Михайлівна,
професор кафедри металознавства і термічної обробки
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут» МОН України.

Захист відбудеться 20 жовтня 2016 р. о 13^{30} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за адресою: 04074 Київ, вул. Автозаводська, 2.

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України та на сайті Інституту в розділі «Спецрада Д26.230.01»

Автореферат розісланий 16 вересня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої
ради Д26.230.01 д.т.н., проф. В. І. Лавріненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Матеріали на основі надпровідного дибориду магнію на даний час є одними з найбільш перспективних надпровідників з точки зору широкомасштабного індустріального використання. Вони мають відносно невисоку вартість, їх досить просто виготовляти, через те, що надпровідні властивості у них реалізуються в широкій області співвідношень між вмістом Mg та B. Високої густини надпровідного критичного струму, j_C, можна досягти у матеріалах з полікристалічною структурою, оскільки диборид магнію характеризується досить великою довжиною когерентності ξ і границі зерен не є перешкодою для протікання великих надпровідних струмів. Температура переходу до надпровідного стану MgB_2 в залежності від ізотопного складу становить 39–40 К, а його робочою температурою вважають 20–30 К (температура кипіння рідкого водню та неону).

Тонкі надпровідні MgB_2 плівки з високими критичними параметрами перспективні для створення широкого спектру пристроїв надпровідникової електроніки на їх основі – від пасивних плівкових систем (типу НВЧ фільтрів) до переходів Джозефсона, які є основним робочим елементом надпровідникових підсилюючих, приймаючих та перетворюючих електронних і комп’ютерних систем, таких, як НВЧ приймачі-дешифратори, аналового-цифрові перетворювачі (АЦП), стандарти напруги, швидка одноквантова логіка, джозефсонівські біти та кубіти і інші. Сучасний стан розвитку технологій ще не дозволяє широко використовувати плівки з дибориду магнію через недостатньо високі надпровідні характеристики, застосування токсичних речовин при їх виготовленні (наприклад, бойових отруйних речовин – боранів) та дорогі і складні методи одержання (HPCVD – гібридне фізико-хімічне осадження через парову фазу). Тому в усіх розвинутих країнах світу інтенсивно ведуться дослідження, спрямовані на розробку технологій виготовлення надпровідних плівок дибориду магнію, переходів Джозефсона, електронних та електротехнічних пристроїв на їх основі.

Як відомо, для досягнення високих значень густини надпровідного критичного струму, j_C, в надпровідниках, зокрема, в надпровідникових плівках, потрібно вирішити проблему реалізації в них сильного піннінгу вихорів Абрикосова. Відомо, що сильний піннінг вихорів виникає в результаті наявності в надпровідниках великої кількості структурних (або інших) неоднорідностей, сумірних з довжиною когерентності, на яких саме він і відбувається.

З огляду на вищевикладене вивчення закономірностей формування структури і властивостей тонких плівок дибориду магнію, особливостей реалізації в них піннінгу вихорів Абрикосова та високих значень густини критичного струму, створення переходів Джозефсона з високим рівнем експлуатаційних характеристик є надзвичайно актуальними науково-технічними задачами, що були розв’язані в даній роботі із застосуванням нетоксичного, відносно простого та недорогого магнетронного методу, що полягає у розпиленні MgB_2 мішені, осадженні плівок на холодні підкладки та наступного короткочасного відпалу. В результаті були розроблені основи технологій формування тонких плівок дибориду магнію із рекордними надпровідними характеристиками та переходів Джозефсона на їх основі з рекордними значеннями характеристичної напруги.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами

Робота виконана в рамках науково-дослідних тем Інституту надтвердих матеріалів: III-106-11(0764) «Наноструктуровані плівкові та масивні матеріали на основі Mg–B та Y–Ba–Cu–O з високим рівнем надпровідних властивостей для джозефсонівських контактів, надпровідних кубітів, струмообмежувачів і інших застосувань у кріогенному обладнанні» (№ державної реєстрації 0111U00063, 2011–2013 рр.); III-3-14 (0769) «Створення композиційних матеріалів на основі карбідів, боридів, нітридів, оксидів алюмінію і кремнію у термобаричних умовах конструкційного, інструментального та електротехнічного призначення» (№ державної реєстрації 0114U002423, 2014–2016 рр.), III-109-12 (0765) ЦП «Розробка наноструктурованих і смарт матеріалів із використанням порошків, одержаних методом електроерозійного диспергування» (№ державної реєстрації 0112U000738, 2012–2016 рр.); проекту за договором № M/128-2014 від 26.06.2014 р. НДР «Надпровідники на основі дибориду магнію з високим ступенем зв'язаності» (Україна–Німеччина); договору № 4.10.5.32 «Розроблення дослідно-промислових технологій синтезу надпровідних консолідованих наноструктурованих матеріалів з нанодисперсними включеннями надтвердих фаз високого тиску та багатошарових плівкових сендвічевих структур систем Mg–B–O і Y–Ba–Cu–O з високим рівнем функціональних властивостей», який виконувався згідно з Державною цільовою науково-технічною програмою «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки», (№ державної реєстрації 0110U004763).

Мета та завдання дослідження

Мета роботи полягала у встановленні закономірностей формування магнетронним методом надпровідних плівок дибориду магнію для високочастотних фільтрів та багатошарових структур на їх основі для переходів Джозефсона.

Основними завданнями дослідження було:

– вивчити особливості формування структури надпровідних тонких MgB_2 плівок в різних умовах, зокрема, в залежності від температури підкладки при осадженні та газового середовища відпалу після осадження;
– дослідити структуру та склад плівок методами растрової електронної мікроскопії (СЕМ), мікрорентгеноспектрального аналізу, рентгенівського дифракційного аналізу, Оже – спектроскопії;
– встановити залежності зміни критичної температури переходу до надпровідного стану, T_C, тонких MgB_2 плівок від температури підкладки, температури та тривалості відпалу плівки, відстані магнетрон-підкладка, та визначити густину критичного струму найкращих з сформованих плівок, j_C, в діапазоні температур 10–35 К в залежності від величини зовнішнього магнітного поля B та орієнтації плівки в ньому;
– дослідити взаємозв'язок між особливостями мікроструктури та характером піннінгу вихорів Абрикосова (в діапазоні температур від 10 К до 35 К) в надпровідних тонкоплівкових та масивних матеріалах на основі дибориду магнію;
– дослідити зміни прозорості в бар'єрах ізолятора (I) багатошарових структур на основі надпровідних плівок на основі MgB_2 для переходів Джозефсона типу S–N–I–S в залежності від швидкості осадження шару нормального металу, N, який потім оксидується;

– дослідити вольт-амперні характеристики створених багатошарових структур для переходів Джозефсона MgB_2–Si(W)–MoRe резонансно-перколяційного типу при температурі кипіння рідкого гелію T = 4,2 К;
– оцінити експлуатаційні характеристики створених плівок та багатошарових структур для переходів Джозефсона та визначити можливі області їх ефективного використання.

Об'єкт дослідження. Тонкі плівки, багатошарові структури для НВЧ фільтрів та переходів Джозефсона, піннінг у плівкових та масивних матеріалах на основі дибориду магнію.

Предмет дослідження. Закономірності формування надпровідних плівкових матеріалів та багатошарових структур для НВЧ фільтрів та переходів Джозефсона на основі дибориду магнію та порівняння типів піннінгу вихорів Абрикосова в плівках і масивних матеріалах на основі MgB_2.

Методи дослідження. Магнетронний (на постійному струмі – DC) метод одержання плівок, рентгенівський фазовий та структурний аналізи, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) з використанням мікрорентгеноспектрального аналізу, Оже-спектроскопія, тунельна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, метод визначення δl та δT_C піннінгу вихорів Абрикосова, метод визначення вигляду функції розподілу прозорості в тунельному бар'єрі, що базується на вимірюванні вольт-амперних характеристик (ВАХ) та їх порівнянні з розрахованими, вібраційна магнітометрія із використанням моделі Біна для визначення густини критичного струму, метод оцінки товщини плівок за допомогою оптичного мікроінтерферометра, чотиризондовий метод визначення опору, метод встановлення зв'язаності між зернами надпровідної фази, чотиризондовий метод запису вольт-амперних характеристик.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Показано, що висока густина рівномірно розподілених нанорозмірних областей у плівці дибориду магнію, збагачених домішковим киснем, який імплантується з мішені, обумовлює високу густину критичного струму, j_C, в ній.

2. Вперше встановлені наступні закономірності при одержанні диборид магнієвих плівок магнетронним методом: осадження на холодну підкладку і наступний відпал при 620−630 °С протягом 3–5 хв. дозволяє одержати плівки з високим ступенем зв'язаності між зернами надпровідної фази з температурами переходу до надпровідного стану T_C = 35–36 К, відповідно, а подальше збільшення тривалості або температури відпалу викликає зменшення T_C через випаровування Mg; збільшення температури підкладки під час осадження плівки до 400 °С приводить до зростання T_C до 24 К, однак, подальше підвищення температури підкладки через випаровування Mg викликає зменшення T_C плівки.

3. Встановлено, що при осадженні плівки з дибориду магнію (товщиною 140 нм ± 10 нм) на сапфірову підкладку (на площину (0001) при температурі підкладки 298 К, відстані від магнетрону до мішені – 5 см, швидкості осадження 1 нм/сек, наступного відпалу під тиском Ar 10 Па при температурі 620 °С протягом 5 хв. густина критичного струму при T = 10 К досягає j_C(0 Тл) ~ $1{,}8\cdot10^7$ А/см^2

і j_C(5 Тл) = $3\cdot10^5$А/см^2, а при T = 20 К j_C(0 Тл) ~ $8\cdot10^6$ А/см^2, що на ~20 % вище у порівнянні з кращими світовими аналогами, отриманими магнетронним методом.

4. Вперше на базі тонких (~150 нм) надпровідних плівок дибориду магнію сформовані багатошарові структури (переходи Джозефсона) типу MgB_2–Si(W)–MoRe, в яких досягнуті рекордні значення характеристичної напруги I_CR_N = 30÷38 мВ, що отримані завдяки формуванню бар'єрів з напівпровідного кремнію з металевими кластерами вольфраму (розміром 1–5 нм, концентрація W ~ 9 ат. %) і реалізованого в них резонансно-перколяційного транспорту заряду та відбивань носіїв заряду андріївського типу на надпровідних поверхнях.

Практичне значення одержаних результатів.

Випробування, проведені в Інституті надтвердих матеріалів НАН України спільно з Інститутом металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України та Інститутом атомних досліджень при Віденському технічному університеті (Atominstitut, TU Wien, Austria) показали, що надпровідні кисневмісні тонкі плівки на основі дибориду магнію MgB_2, осаджені на сапфірові підкладки, характеризувались високою густиною критичного струму, j_C, (у власному магнітному полі при температурі T = 10 К j_C ($B||ab$) = $1{,}8\cdot10^7$А/см^2, коли зовнішнє магнітне поле паралельне площині підкладки, та $j_C(B||c)$ = $1{,}5\cdot10^7$А/см^2, коли зовнішнє магнітне поле перпендикулярне площині підкладки; при T = 20 К $j_C(B||ab)$ = $7{,}8\cdot10^6$ А/см^2 та $j_C(B||c)$ = $6{,}4\cdot10^6$ А/см^2, а при T = 30 К $j_C(B||ab)$ = $6{,}0\cdot10^5$ А/см^2 та $j_C(B||c)$=$3{,}3\cdot10^5$; у полі 4 Тл при 10 К $j_C(B||c)$ = $2{,}6\cdot10^6$ А/см^2 і при 20 К $j_C(B||c)$ = $5{,}6\cdot10^5$ А/см^2), що робить їх перспективними для використання в мікрохвильовій електроніці. Отримані тонкі надпровідні MgB_2 плівки виявились придатними для виготовлення смугових прохідних фільтрів електромагнітного випромінювання надвисокої частоти (НВЧ) 0,5–3 ГГц (діапазон, в якому функціонують мобільні телефони) із прийнятною добротністю (не менше 1500), що вирішує проблему звуження робочої полоси частот окремо взятого каналу зв'язку і в результаті істотного збільшення кількості робочих каналів в фіксованому діапазоні частот (наприклад, як показали розрахунки в стандарті GSM-1800 можна від 374 каналів перейти до 440 каналів). Рекордні значення характеристичної напруги I_CR_N = 30÷38 мВ створених переходів Джозефсона MgB_2–Si(W)–MoRe за розрахунками дозволять покращити чутливість двоконтактних НКВІДів (надпровідних квантових інтерферометрів) для прецизійного вимірювання слабких магнітних полів майже в 10 разів за рахунок збільшення коефіцієнта перетворення магнітний потік – напруга. Результати досліджень підтверджені актом використання від Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Особистий внесок здобувача: особистий внесок автора полягає у виготовленні досліджуваних зразків, проведенні експериментів та вивченні властивостей виготовлених матеріалів, аналізі експериментальних даних та узагальненні наукових результатів. Постановка задач дослідження, обговорення результатів та формулювання основних висновків проведено спільно з науковим керівником член-кор. НАНУ, проф., д.т.н. Т. О. Пріхною. Спільно з науковим керівником було вибрано напрямок наукової роботи, обговорювались методики проведення досліджень, проводились дослідження надпровідних властивостей матеріалів та їх структурних неоднорідностей.

Дисертанту належить розробка методу отримання надпровідного диборид-магнієвого матеріалу мішені для магнетронного розпилення. Здобувачем виготовлено всі дослідні зразки та багатошарові структури переходів Джозефсона, порівняно надпровідні властивості зразків, досліджено структуру та склад матеріалу тонких плівок з дибориду магнію; шляхом графічного комп'ютерного аналізу проведено дослідження характеру зміни піннінгу в MgB_2 плівкових та керамічних матеріалах у взаємозв'язку із густиною критичного струму, умовами виготовлення і мікроструктурою.

Дослідження структури зразків методами SEM та Оже-спектроскопії виконувалося спільно з Ковиляєвим В. В., д.ф.-м.н. Ткачем В. М., дослідження плівок методом рентгенографії проводилось в ІМФ НАНУ спільно з к.ф.-м.н. А. А. Теруковим та к.ф.-м.н. А. П. Шаповаловим. Вимірювання надпровідних властивостей зразків досліджували спільно із д-ром Міхаелем Естерером з Інституту атомних досліджень при Віденському технічному університеті (Atominstitut, TU Wien, Austria). Дисертант вдячний чл.-кор. НАНУ д.ф-м.н. О. А. Кордюку за дослідження можливості практичного використання розробленого матеріалу.

Апробація роботи. Результати роботи представлені на наступних науково-технічних всеукраїнських та міжнародних конференціях: 12th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 2015), 6–10 вересня 2015 р., Ліон, Франція; 2015 Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference (20th joint CEC/ICMC 2015), 28 червня – 2 липня, 2015 р., Туксон (Tucson), США; XV International young scientists «Conference on applied physics» Київський національний університет ім. Т. Шевченка, факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем, 10–13 червня, 2015 р., Київ, Україна; X International conference «Electronics and applied physics» Київський національний університет ім. Т. Шевченка, факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем, 22–25 жовтня, 2014 р., Київ, Україна; Восьма конференція молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування», 28–30 травня, 2014 р., м. Київ, Україна; 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism – ICSM2014, 27 квітня – 2 травня, 2014 р., Анталія, Туреччина; Cryogenic Engineering Conference International Cryogenic Materials Conference (CEC/ICMC 2013), 17–21 червня, 2013 р, Анкорідж (Anchorage), США; VII конференція молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування», 27–31 травня, 2013 р, Київ; IV Международная научная конференция Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии, 19–22 листопада, 2013 р., ІМФ НАНУ, Київ, Україна; International Conference «Functional Materials ICFM'2013», 29 вересня – 5 жовтня, Крим, Україна; 4 международная конференция «HighMatTech 2013», 7–11 жовтня, 2013, Київ, Україна.

Дисертаційна робота в повному обсязі доповідалась та схвалена на науковому семінарі кафедри металознавства та термічної обробки металів Інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» в 2016 р. та на науковому семінарі відділу надпровідності Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України в 2016 р.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 24 друковані праці, серед яких 7 статей (4 статті у фахових україномовних і російськомовних виданнях і 3 статті у англомовних виданнях, що належать до наукометричних баз SCOPUS), 3 патенти (1 на винахід і 2 на корисну модель), 14 тез доповідей.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури з 170 найменувань. Робота викладена на 178 сторінках машинописного тексту, містить 92 рисунка, 16 таблиць, загальний об'єм роботи 203 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету, завдання, вказано об'єкт та предмет дослідження, визначено наукову новизну, практичну цінність отриманих результатів.

Перший розділ містить аналітичний огляд сучасного стану розробок в провідних країнах світу в галузі технологій формування тонких плівок MgB_2 на діелектричних підкладках та переходів Джозефсона на їх основі. Аналізуються сучасні методи одержання надпровідних диборид-магнієвих матеріалів, з кисневмісними включеннями у тому числі, і сучасні методи одержання переходів Джозефсона на основі плівок дибориду магнію. Не дивлячись на те, що найвищі значення j_C спостерігались для MgB_2 плівок, одержаних гібридним фізико-хімічним осадженням, даний метод є надзвичайно токсичним через застосування боранів. Серед розроблених нетоксичних, відносно простих і дешевих методів осадження (лазерне, електронно-променеве, молекулярно-променеве, термічне та ін.) найбільші значення j_C демонстрували плівки, осаджені магнетронним методом на сапфірові підкладки, що і обумовило наш вибір. Магнетронний метод дозволяє розпилювати магній та бор з єдиного джерела (мішені MgB_2), що істотно спрощує процес осадження. Найбільш прийнятним методом виготовлення плівок (переходів Джозефсона на їх основі) є їх осадження на сапфірові підкладки із застосуванням магнетронного методу розпилення мішеней при постійному струмі. Найкращі, з точки зору густини критичного струму, тонкі плівки (товщиною ~ 100 нм), сформовані A. Saito та ін. методом магнетронного розпилення, осаджені на площини (0001) сапфірових підкладок, були полікристалічними і характеризувались наявністю в них основної фази MgB_2, густина критичного струму в них досягала ~ $9\cdot10^6 \div 10^7$ А/см^2 (при 10 К у власному магнітному полі, паралельно площині підкладки).

З точки зору перспективи успішних використань в електронних приладах надпровідні плівки повинні мати в першу чергу високі значення критичної температури T_C та густини критичного струму j_C, а переходи Джозефсона на їх основі повинні мати високі значення характеристичної напруги $I_C R_N$ при робочих температурах. Інтерес до плівкових матеріалів на основі MgB_2, не дивлячись на відносно низьку температуру переходу до надпровідного стану (39 К) у порівнянні з високотемпературними надпровідниками (ВТНП), наприклад, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (93 К), пояснюється тим, що високі значення густини критичного струму, полів необоротності, верхніх критичних магнітних полів можна досягти у полікристалічних структурах з прозорими міжзеренними границями, у той час, як у ВТНП кути разорієнтування

між кристалітами більші за 5° приводять до істотного (на один-два порядки) падіння густини критичного струму, тобто високі j_C можна реалізувати лише в епітаксіальних плівках. Можливість одержання високих j_C у полікристалічних MgB_2 плівках спрощує і істотно здешевлює процес їх виготовлення. Функціональні характеристики (густина критичного струму) плівок дибориду магнію залежить від піннінгу (закріплення) вихорів Абрикосова на дефектах структури, сумірних з довжиною когерентності, ξ, (для MgB_2 $\xi_{ab}(0)$ = 3,7÷12 нм та $\xi_c(0)$ = 1,6÷3,6 нм), тобто важливу роль відіграють розміри і густина розташування дефектів, що можуть відігравати роль центрів піннігу у MgB_2. Серед факторів, що впливають на j_C у MgB_2 можна назвати границі зерен, спеціально внесені нанорозмірні включення інших фаз, наноструктурні неоднорідності, що формуються в процесі напилення плівок, викривлення MgB_2 решітки, наприклад, через встроювання в неї атомів домішкового вуглецю або кисню. Відомо, що позитивно впливають на j_C масивних матеріалів на основі MgB_2 добавки, зокрема: вуглець, вуглецеві нанотрубки або інші добавки, що містять вуглець (SiC, етілтолуол, карбогідрати, яблучна кислота, тощо), додавання Ti, Ta, Zr. Сильна спорідненість магнію до кисню не дозволяє одержати вільні від домішкового кисню структури на основі MgB_2 і властивості матеріалу у значній мірі визначаються характером розташування в ньому домішкового кисню. Еом та ін. (2001 *Nature* **411,** 558) показали, що при заміщенні шарів бору киснем у тонких плівках MgB_2 кристалографічні параметри плівок стають дещо більшими (c = 0,3547 нм), ніж у масивних матеріалах на основі MgB_2 (c = 0,3521 нм), що викликає зменшення температури переходу до надпровідного стану T_C, але, у той же час, це приводить до більш крутого нахилу кривої dB_{c2}/dT (де B_{c2}-верхнє критичне магнітне поле, T-температура). Крім цього автори вважають, що додатковий піннінг спричиняють ненадпровідні включення MgO, присутні у плівках, які посилюють загальний піннінг. Автори G. Blatter та ін., S. R. Ghorbani та ін., показали, що у ВТНП матеріалах піннінг має місце в місцях локальних флуктуацій T_C (δ-T_C) та довжини вільного пробігу l (δ-l) і запропонували метод оцінки вкладу кожного типу піннінгу. Отже, для підсилення піннінгу у плівках потрібно створити нанорозмірні структурні неоднорідності, в яких виникають δ-T_C та δ-l флуктуації.

В розвинутих країнах світу ведуться роботи по формуванню переходів Джозефсона на основі тонких плівок дибориду магнію різних типів. Найвищі з приведених в літературі значень характеристичної напруги I_CR_N у переходів Джозефсона на основі плівок дибориду магнію досягають величини ~ 0,69 мВ (при 4,2 К) для переходів виду MgB_2–Au–Pb (типу S–N–S) та ~0,7 мВ (при 4,2 К) для переходів MgB_2–ізолятор–Pb (типу S–I–S). Опубліковані результати досліджень переходів Джозефсона, в яких обидві обкладинки переходу виготовляються з MgB_2, показують, що це не дозволило одержати переходи задовільної якості (в якості бар'єрного шару ізолятору в них були досліджені AlN, AlO_x, MgO, графен). В одній із останніх робіт повідомляється про формування переходів Джозефсона виду $MgB_2/TiB_2/MgB_2$ (типу S–N–S), для формування плівок MgB_2 застосовували токсичний метод HPCVD. Не дивлячись на те, що у цих переходів Джозефсона продемонстрована поява сходинок Шапіро на ВАХ після опромінення НВЧ випромінюванням (що дає підставу говорити про існування ефекту Джозефсона у створе-

них гетероструктурах), величина $I_C R_N$, була невисокою: при T = 4,2 К $I_C R_N$ = 0,27 мВ, при 20 К $I_C R_N$ = 0,05 мВ, що свідчить про неоднорідність бар'єрів цих переходів.

Істотними перешкодами для одержання надпровідних плівок з MgB_2 з високою густиною критичних струмів і створення переходів Джозефсона із високими значеннями $I_C R_N$ є летючість магнію, схильність матеріалу до окиснення, важкість формування однорідних бар'єрів (з однаковими функціями розподілу прозоростей), відносно висока шорсткість плівок, одержаних магнетронним осадженням. Дослідження, що виконувались в рамках даної роботи, були спрямовані на одержання надпровідних MgB_2 плівок з високою густиною критичних струмів і переходів Джозефсона на основі MgB_2 з високою характеристичною напругою.

Вищезазначене обумовлює перспективність проведення дослідження, спрямованого на вивчення закономірностей формування тонких надпровідних плівок MgB_2 та багатошарових структур на їх основі магнетронним методом.

У другому розділі представлені основні способи формування тонких плівок, переходів Джозефсона, методики проведення досліджень та обладнання.

У даній роботі плівки осаджувались на площини (0001) сапфірових підкладок (Al_2O_3), поверхні яких мали шорсткість 14 класу. Сапфір є хімічно стійким і не реагує із MgB_2. Сапфір, як і MgB_2, має гексагональну структуру і найкраще суміщення їх кристалічних граток відбувається при суміщенні площин (0001) сапфіру та (0001) MgB_2. Коефіцієнти термічного розширення (к.т.р.) MgB_2 та Al_2O_3 різняться приблизно вдвічі, причому к.т.р. сапфіру менше.

Для формування тонких плівок MgB_2 в вакуумній камері установки ВУП-5М мішень MgB_2, синтезовану з вихідних компонентів Mg та B методом гарячого пресування (при 30 МПа), розпилювали магнетронним методом в потоці аргону і осаджували плівки на сапфірові підкладки. Для нагріву підкладки (до 800 ^oC) або наступного in-situ відпалу плівок в вакуумній камері використовували електричний нагрівач над підкладкою. При формуванні плівок типу 1 осадження проводили на підкладки кімнатної температури у вакуумі 1,3 Па, після чого їх відпалювали в камері магнетрону у аргоні P_{Ar} = 10 Па при T = 620÷650 ^oC протягом t = 5 хв., підігріваючи підкладку. Для дослідження особливостей взаємозв'язку структури, типів піннінгу та критичного струму, j_C, одержували плівки типів 2 і 3 шляхом відпалу плівок типу 1 в кварцовій трубі: а) в атмосфері парів магнію (розміщуючи шматочки Mg поряд з плівкою) при T = 720–750 ^oC, t = 7 хв., P_{Ar} = 100 Па – формуючи плівки типу 2; б) у вакуумі при T = 720–750 ^oC, t = 7 хв., P_{Ar} = 0,1 Па) – формуючи плівки типу 3.

Критична температура надпровідного переходу T_C тонких плівок визначалась в спеціальній установці чотиризондовим методом – встановлювали залежність опору від температури $R(T)$ в діапазоні 4,2–300 К, товщина плівок оцінювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 та скануючого електронного мікроскопу (СЕМ). Густина критичного струму, j_C(B), плівок в магнітному полі B визначалась шляхом дослідження петель гістерезису при вимірюванні залежностей намагніченості M від величини магнітного поля B за допомогою вібраційного магнітометра із використанням моделі Біна. Зв'язність між зернами надпровідної фази оцінювали за питомою провідністю: вимірювали питомі електричні опори зразків плівок чотиризондовим

методом при струмі 1÷10 мкА при кімнатній температурі (ρ_{300}) та при температурі перед початком надпровідного переходу при $T = 40$ K (ρ_{40}). Зв'язність K визначали за формулою, запропонованою M. Eisterer:

$$K = \frac{(\rho_{300} - \rho_{40})_{perfect\,MgB2}}{\rho_{300} - \rho_{40}} \cdot 100\% = \frac{9\ \mu\Omega \cdot \mathrm{cm}}{\rho_{300} - \rho_{40}} \cdot 100\%;$$

де 9 μΩ·см – різниця питомих опорів ($\rho_{300} - \rho_{40}$) для досконалого зразка MgB_2.

Структуру та склад та рельєф плівок вивчали за допомогою Оже-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням мікрорентгеноспектрального аналізу, які проводили за допомогою JAMP−9500F, оснащеного системою травлення іонами аргону в дослідницькій камері (площа травлення становить 1×1 мм^2), атомно-силового мікроскопу. Фазовий склад плівок вивчали за допомогою рентгенівського дифрактометра «STADIP» «Stoe» (ФРН) з використанням випромінювання $Cu_{K\alpha}$.

Тонкі плівки, тришарові структури для переходів Джозефсона формувались наступним чином: а) плівки сплаву MoRe – шляхом магнетронного розпилення мішені, б) плівки алюмінію – шляхом випаровування алюмінію із резистивного випаровувача, в) плівки Si(W) – шляхом магнетронного (на постійному струмі) розпилення збірної мішені – пластини кремнію, на якій було розмішено декілька дротин вольфраму. Для формування багатошарових структур для переходів Джозефсона плівки осаджувались через металеві тіньові маски.

ВАХ багатошарових структур для переходів Джозефсона записували чотиризондовим методом, використовуючи АЦП та персональний комп'ютер. Тип піннігу вихорів Абрикосова та парціальні внески δ-T_C та δ-l типів піннінгу визначали за методикою, розробленою G. Blatter та ін., S. R. Ghorbani та ін.

Вигляд функцій розподілу прозорості створюваних переходів визначався шляхом суміщення експериментальних ВАХ багатошарових структур із ВАХ, що розраховувались на базі модифікованої функції розподілу прозорості Шепа-Бауера.

У третьому розділі представлені результати формування плівок MgB_2 в різних технологічних умовах та дослідження їх надпровідних та структурних властивостей (рис. 1, 2), які дозволили одержати плівки з високими надпровідними параметрами.

Встановлено, що при осадженні на нагріту сапфірову (0001) підкладку (до 200–530 ^oC) вдається досягти максимальної T_C плівок MgB_2 ~ 24 K при 400 ^oC. Підвищення температури підкладки від 200 до 400 ^oC приводило до покращення зв'язаності від ~21 до 39%, а подальше підвищення температури викликало зменшення T_C через випаровування Mg. В результаті проведення дослідження залежності T_C плівок від температури, відпалених 3 хв. після осадження на підкладку кімнатної температури, встановлено, що максимальна T_C становила ~35 K при температурі відпалу ~620÷630 ^oC (рис. 1 а). Збільшення T_C при підвищенні температури відпалу до 620÷630 ^oC пов'язано з покращенням зв'язності між зернами надпровідної фази в плівках до ~ 65 %, а подальше підвищення температури приводить до зменшення T_C через випаровування Mg. В результаті проведення дослідження залежності T_C плівок від тривалості відпалу при 620 ^oC (рис. 1 б), від відстані d між підкладкою і магнетроном та тиску аргону при осаджені встановлено, що оптимальним є осадження плівок (з T_C ~ 36 K) на підкладки при кімнатній температурі (d ~ 5 см, P = 1 Па) із

наступним їх відпалом при $T = 620$ °C, $t = 5$ хв., $P_{Ar} = 10$ Па (тип 1). Довші часи відпалу при даній температурі приводять до зменшення T_C (рис. 1 б) через випаровування Mg. В результаті вивчення фазового складу плівок за допомогою рентгенівського дифрактометра встановлено, що основними фазами, які присутні в плівках типів 1–3, є фази MgB_2 та MgO (див. рис. 1). Проводилося пошарове травлення іонами аргону поверхні плівок (час циклу травлення ~2 хв., кількість циклів − 40), при цьому методом Оже-спектроскопії встановлювався склад в одному і тому ж місці і будувалися графіки розподілу елементів вглиб плівки (метод давав можливість кількісного аналізу складу ділянок діаметром ~10 нм та глибиною до 2-х атомних комірок). Мікроструктури плівок (в моді SEI) разом із їх залежностями j_C(B) приведені на рис. 2. В результаті даного дослідження не виявлені області, у яких були б присутні лише Mg і B чи Mg і O, і, як і у масивних зразках, будь-яка область плівки містила три елементи: Mg, B і O у різних співвідношеннях.

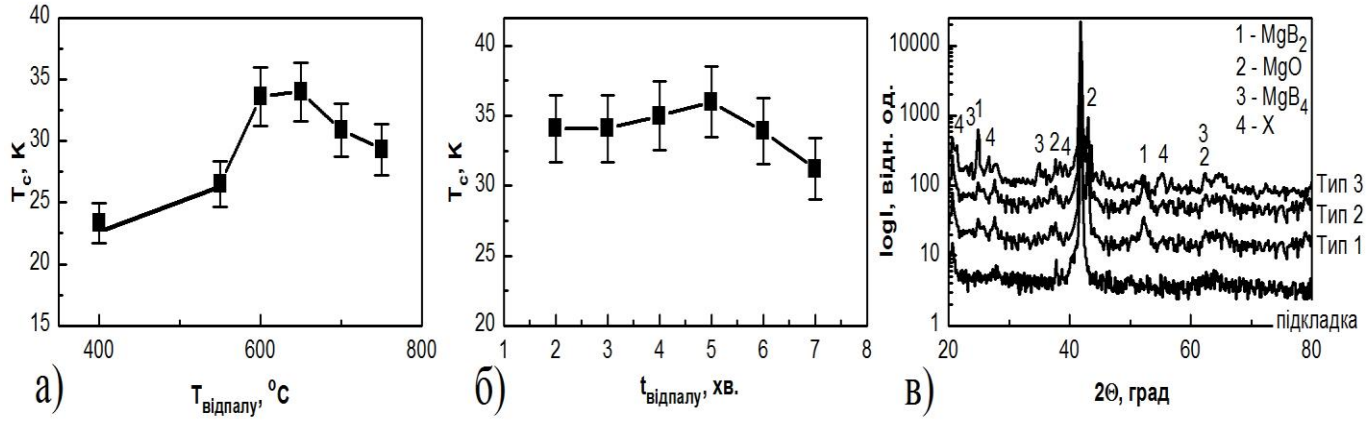

Рис. 1. Дослідження плівок дибориду магнію MgB_2, осаджених на холодну підкладку: (а, б) залежності температури переходу до надпровідного стану, *Tc*, від (а) температури наступного відпалу тривалістю 3 хв. та (б) тривалості відпалу при 620 °C; (в) рентгенограми плівок типів 1–3 та (0001) площини підкладки Al_2O_3.

В полікристалічних плівках MgB_2 окремі області плівок розміром 3–4 нм (до 10 нм) в моді SEI виглядають темнішими або світлішими, що може бути пов'язано, як з разорієнтуванням зерен, так і з різною стехіометрією. Оже-спектральні дослідження показали, що у місцях, що виглядають світлішими, кількість кисню більша, тобто в плівках присутня велика кількість нанорозмірних включень (10–50 нм) (див. рис. 2 г–е) з дещо більшою кількістю кисню. При цьому встановлено, що в середньому плівка MgB_xO_y збагачена киснем на 16 ат. %, але спостерігаються також включення, що не можуть впливати на піннінг, оскільки вони рідко розташовані і мають завеликі розміри (світлі області А розміром 200–400 нм, див. рис. 2 г, збагачені на кисень значно більше (до 32%)). На границях областей з більшим і меншим вмістом кисню, з нашої точки зору, виникають флуктуації δ-T_C та δ-l типу, саме на яких відбувається піннінг вихорів Абрикосова, внаслідок чого плівки мають високі значення густини критичного струму, j_C. В результаті відпалів у парах магнію поверхня плівки збагатилась магнієм (плівка 2), а при відпалі у вакуумі – збідніла на магній (плівка 3), тобто змінилась стехіометрія поверхні плівок і рельєф, чим можна пояснити зменшення густини критичного струму (рис. 2 д, е) в них. Як показали дослідження,

структура плівок (рис. 2 а, г) з високими значеннями j_C містить високу кількість дрібних областей (розміром 10–20 нм) сумірних з довжиною когерентності MgB_2, дещо більше збагачених киснем, які можуть бути ефективними центрами піннінгу.

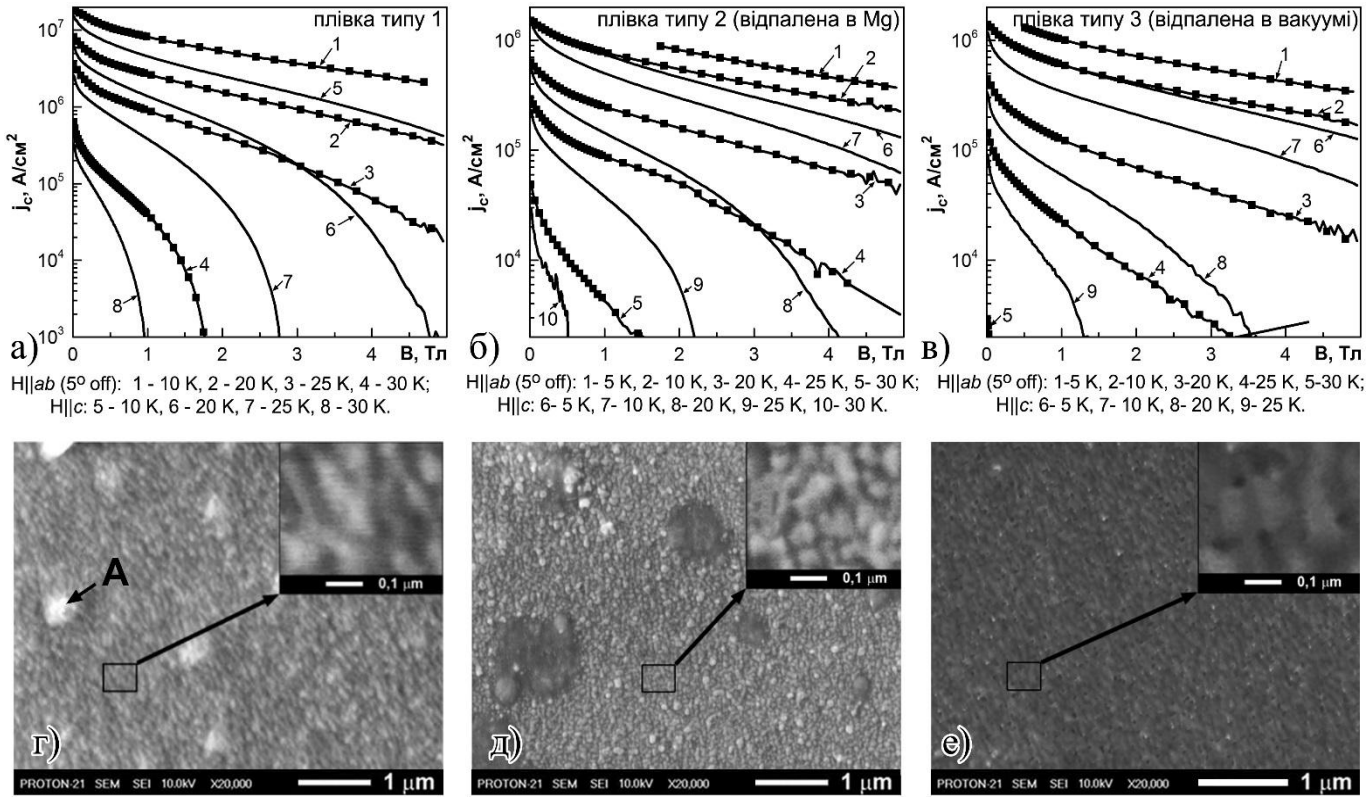

Рис. 2. Залежності густини критичного струму $j_C(B)$ плівок MgB_2 різних модифікацій від магнітного поля B та мікроструктури плівок в режимі SEI: типу 1 (а, г), типу 2 (б, д), типу 3 (в, е).

Отже, в результаті проведених комплексних досліджень були встановлені умови формування плівок дибориду магнію, у яких густина надпровідного критичного струму досягає j_C(0 Тл) ~ 1,8×10^7 А/см^2 (при T = 10 К), j_C(5 Тл) = 3×10^{5}А/см^2 (при T = 10 К), j_C(0Тл) ~ 8×10^6 А/см^2 (при T = 20 К) (в магнітних полях, паралельних площині плівки $H//ab$).

У четвертому розділі представлені результати порівняльного аналізу того, у яких мікроструктурах які типи піннінгу вихорів Абрикосова реалізуються в тонких плівках та в масивних зразках дибориду магнію, синтезованих при високих тисках, і як це впливає на густину критичного надпровідного струму j_C матеріалу. Аналіз базується на використанні B-T діаграми високотемпературних надпровідників, в якій існують область Мейсснера-Оксенфельда ($B < B_{C1}$), області піннінгу поодиноких вихорів, піннінгу малих пучків вихорів, піннінгу великих пучків вихорів, область великих термічних флуктуацій, область нормально-металевої фази. Досліджується лінія розмежування $B_{SB}(T)$, що відокремлює область піннінгу поодиноких вихорів та область піннінгу малих пучків вихорів. При зміні типу піннінгу на залежностях $j_C(B)$ спостерігається точка при значенні поля B_{SB}, в якій один тип піннінгу змінюється на інший, цю точку ми відшукуємо графічним методом. Для

цього експериментальна залежність $j_C(B)$ при деякій температурі T перераховується в координатах ($-\ln[j_C(B)/j_C(B = 0)]$, B), як функція від магнітного поля B. Будується графік залежності $-\ln[j_C(B)/j_C(B = 0)]$ як функції від B в логарифмічному масштабі, а саме – масштаб вісі B є лінійним, а масштаб вісі $-\ln[j_C(B)/j_C(B = 0)]$ є логарифмічним із осно-вою 10. По цьому графіку встановлюється величина B_{SB} при температурі T, потім будується залежність $B_{SB}(T)$. Піннінг в MgB_2 є піннінгом змішаного типу із різними парціальними (P_1 та P_2) внесками δT_C та δl типів піннінгу. В роботі встановлено значення параметрів P_1 та P_2 для зразків MgB_2, синтезованих в різних умовах. Показано що, в залежності від умов формування піннінг може змінюватися від чистого піннінгу δ-T_C типу (крива 6 на рис. 3 в, є опуклою вгору) до чистого піннінгу δ-l типу (крива 3 на рис. 3 в, є опуклою донизу). На рис. 3 приведено залежності $j_C(B)$ (3 а, б) та побудовані по ним – $B_{SB}(T)/B_{SB}(0)$ (3 в) як функції від приведеної температури $t = T/T_C$ для плівок та для масивних зразків MgB_2 разом із їх мікроструктурами 3 г, д, е).

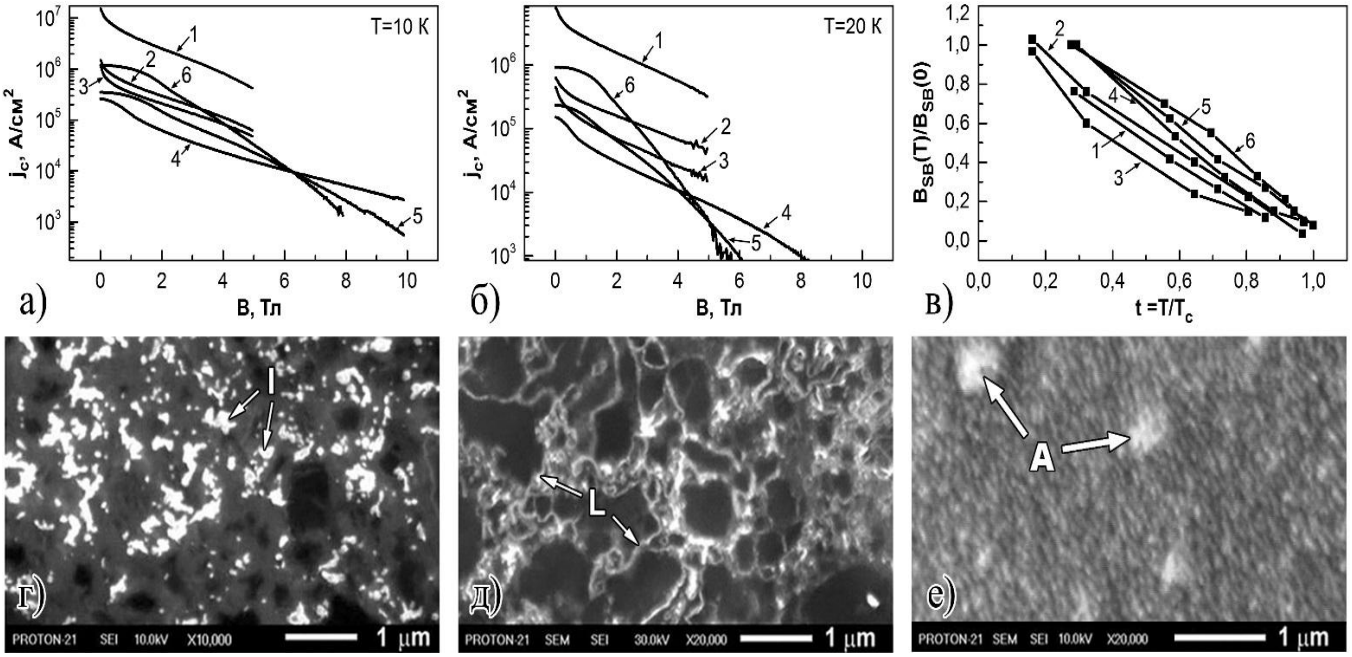

Рис. 3. (а, б) залежності $j_C(B)$ та (в) побудовані по ним $B_{SB}(T)/B_{SB}(0)$, як функції від приведеної температури $t = T/T_C$ для: 1 – плівки типу 1; 2 – плівки типу 2; 3 – плівки типу 3; 4–6 – кераміки MgB_2, синтезованої під високим тиском (2 ГПа, 1 год.) при 600, 800 та 1050 ^oC, відповідно. (г, д) мікроструктура масивних зразків, синтезованих під тиском протягом 2 ГПа, 1 год. при 1050 ^oC і 800 ^oC, відповідно; е) мікроструктура тонкої плівки типу 1. Включення А містять 32 ат. % кисню, а матрична фаза ~16 ат. %

У плівках з максимальним j_C (тип 1) спостерігали найбільшу концентрацію границь розділу між наноструктурними неоднорідностями, по-різному збагаченими на кисень, та змішаний δ-T_C і δ-l, тип піннінгу із превалюванням δ-l типу піннінгу. В плівках після відпалу в парах магнію (тип 2) збільшився внесок δ-T_C типу піннінгу, а після відпалу в вакуумі збільшився внесок δ-l типу піннінгу, що в результаті привело до зменшення густини критичного струму j_C плівок типу 2 та 3. В масивних матеріалах у порівнянні з плівками типу 1 концентрація границь розділу між збагаченими на кисень неоднорідностями і матричною фазою є значно меншою і густина

критичного струму, відповідно, є істотно меншою (рис. 3 а, б). Встановлено також, що у масивних матеріалах, для яких спостерігається густина критичного струму j_C більша у сильних магнітних полях (синтезованих при низьких температурах 600–800 °C, рис. 3 в) превалює δ-l тип піннінгу, а в масивних матеріалах, у яких спостерігається більша густина критичного струму у слабких та середніх магнітних полях (синтезованих при 1050 °C, рис. 3 в), превалює δ-T_C тип піннінгу. У структурі матеріалу, синтезованого при низьких температурах, спостерігаються збагачені киснем наношари шириною 15–20 нм, а у матеріалах, синтезованих при високих температурах – окремі включення, збагачені киснем (місця, у яких концентрація кисню вища, виглядають на зображеннях структур рис. 3 г, д, е яскравішими або більш білими).

У п'ятому розділі представлені результати формування багатошарових структур для переходів Джозефсона близькісного та резонансно-перколяційного типів на основі плівок дибориду магнію та дослідження їх характеристик. Так звані близькісні багатошарові структури MoRe–Al–Al_2O_3–MoRe та MgB_2–Al–Al_2O_3–MoRe формувались при різних швидкостях осадження (1–5 нм/сек) алюмінію Al, за рахунок цього після окиснення змінювався та оптимізувався розподіл прозоростей в бар'єрі Al_2O_3. Показано, що збільшення швидкості осадження Al до 5 нм/сек приводить до збільшення прозорості бар'єру до D~0,1 завдяки зростанню ступеню аморфізаціїї Al і утворенню більш рівномірного по товщині шару оксиду після окиснення, однак, подальше збільшення швидкості на прозорість не впливає. В результаті при швидкості осадження Al 5 нм/сек були сформовані переходи Джозефсона близькісного типу з прозорістю бар'єру (D~0,1) із $I_C R_N \leq 0{,}9$ мВ.

Магнетронним методом при осадженні плівок через тіньові маски сформовані пілотні зразки переходів MgB_2–Si(W)–MoRe резонансно-перколяційного типу (Si(W) – це шар кремнію Si із кластерами вольфраму 1–5 нм в ньому, концентрація W ~9 ат. %) (див. рис. 4 а). Для осадження шару Si(W) товщиною (10–15 нм) використовували мішень у вигляді пластини Si із розташованими на ній дротинами W. Товщина надпровідних плівок була ~150 нм. Типова ВАХ переходу MgB_2–Si(W)–MoRe наведена на рис. 4 б.

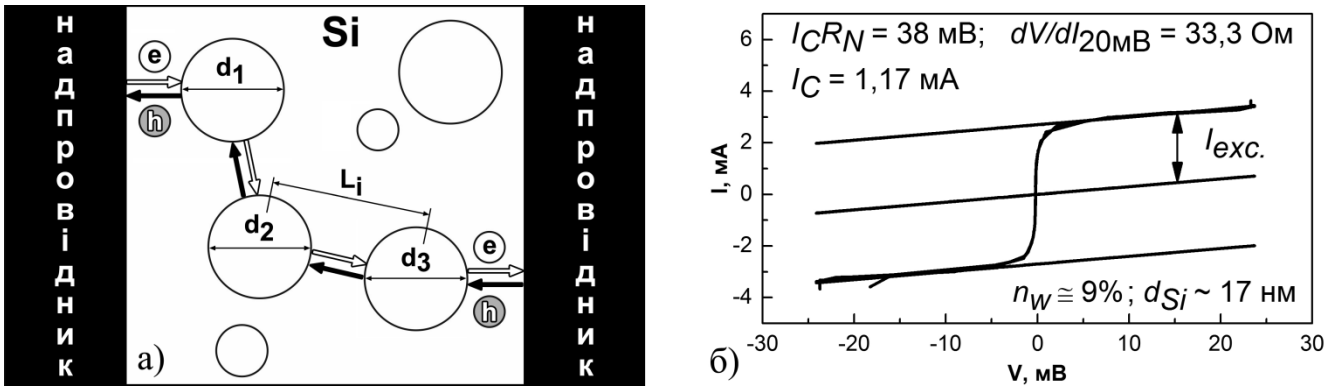

Рис. 4. (а) Андріївські відбивання (e→h та h→e) на інтерфейсах та резонансно-перколяційна траєкторія руху електрону e (h) (○ – кластери W); (б) Типова ВАХ переходу MgB_2–Si(W)–MoRe із резонансно-перколяційним типом транспорту заряду (n_W – концентрація W, d_{Si} – товщина кремнієвого шару, $dV/dI = R_N$ – характеристична напруга , I_C – критичний струм переходу, L_i – відстані між центрами кластерів W).

Вперше було експериментально встановлено, що характерною особливістю переходів Джозефсона MgB_2−Si(W)−MoRe з резонансно – перколяційним типом тунелювання є підвищене значення їх характеристичної напруги (добутку $I_C R_N$) та наявність в переходах великих надлишкових квазічастинкових струмів I_{exc}. На вимірюваних ВАХ спостерігалось утворення сходинок Шапіро (при опроміненні переходів НВЧ випромінюванням) при напругах зміщення $V_n = (h/2e)nf$, (n – це ціле число), що є індикатором того, що через сформований перехід тече надпровідний струм Джозефсона. Існування великих надлишкових струмів I_{exc} на ВАХ переходів свідчить про наявність в переходах інтенсивних андріївських відбивань на інтерфейсах (модель Блондера–Тінкхама–Клапвік – БТК), а також про те, що прозорість бар'єрів Si(W) переходів близька до одиниці.

Вперше сформовані переходи Джозефсона на базі надпровідних тонких плівок дибориду магнію MgB_2–Si(W)–MoRe з рекордними значеннями характеристичної напруги $I_C R_N$ =30÷38 мВ (що виявились у 6–8 разів вищими навіть за теоретичне значення $I_C R_N$ для переходів типу S–N–S), які досягаються за рахунок андріївських відбивань носіїв заряду на інтерфейсах переходу Джозефсона та створення резонансно-перколяційного транспорту заряду в його бар'єрі за рахунок виготовлення бар'єру з напівпровідного матеріалу з нанодисперсними включеннями (кластерами) з металічним типом провідності.

В шостому розділі показано, що створені в роботі надпровідні плівки дибориду магнію є перспективними для виготовлення на їх основі надпровідних смугових пропускаючих НВЧ фільтрів із робочою смугою частот істотно вужчою ніж у існуючих фільтрів (наприклад, мідних).

Як показали розрахунки, звуження (в результаті використання надпровідних MgB_2 плівкових фільтрів) на 15–20 % робочих смуг частот, в яких ведеться передавання-приймання радіосигналів абонентів, дозволить відповідно на 15–20 % збільшити кількість абонентів, що одночасно розмовляють в системі мобільного зв'язку: так звуження робочої смуги частот від 200 кГц до 170 кГц приведе до того, що кількість робочих каналів GSM-1800, наприклад, зросте від 374 каналів до 440 каналів. Результати досліджень підтверджені актом використання від Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

В роботі показано, що створені переходи Джозефсона MgB_2–Si(W)–MoRe мають рекордні значення характеристичної напруги $I_C R_N$ = 38 мВ, що, як показують розрахунки, збільшує чутливість (коефіцієнт перетворення магнітний потік – напруга) двоконтактних НКВІДів (надпровідних квантових інтерферометрів, що використовуються для точного вимірювання слабких магнітних полів) на основі таких переходів майже в 10 разів. Підтверджено актом використання від Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Одержано патент України на винахід на виготовлення переходів Джозефсона.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

На основі дослідження закономірностей формування структури і властивостей плівок на основі дибориду магнію магнетронним методом вирішені актуальні науково-технічні задачі створення надпровідних плівок з високими значеннями густини

критичного струму для високочастотних фільтрів та багатошарові структури для джозефсонівських переходів з рекордними значеннями характеристичної напруги.

1. Встановлено, що висока густина рівномірно розподілених нанорозмірних областей у плівці дибориду магнію, збагачених домішковим киснем, який імплантується з мішені, обумовлює високу густину критичного струму, j_C, в ній.

2. Вперше встановлено, що осадження плівки магнетронним методом на холодну підкладку і наступний відпал при 620−630 ^{o}C протягом 3–5 хв. забезпечує високий ступінь зв'язаності між зернами надпровідної фази і температуру переходу до надпровідного стану T_C = 35–36 К, відповідно, а збільшення тривалості і температури відпалу викликає зменшення *Tc* через випаровування Mg. Показано, що збільшення тривалості (довше 5 хв.) і температури відпалу (вище 630 ^{o}C) викликає зменшення T_C через випаровування Mg. При збільшенні температури підкладки під час осадження до 400 ^{o}C T_C плівки поступово зростає, але не перевищує 24 К, подальше підвищення температури підкладки через випаровування Mg викликає зменшення T_C.

3. Встановлено, що при осадженні плівки з дибориду магнію (товщиною 140 нм ± 10 нм) на площину (0001) сапфірової підкладки за наступних умов: температура підкладки 298 К, відстань від магнетрону до мішені – 5 см, швидкість осадження 1 нм/сек, температура відпалу 620 ^{o}C тривалістю 5 хв. під тиском Ar 10 Па, густина критичного струму, при T = 10 К досягає j_C(0 Тл) ~ 1,8·10^7 А/см^2 і j_C(5 Тл) = 3·10^{5}А/см^2, а при T = 20 К j_C(0 Тл) ~ 8·10^6 А/см^2 (якщо при оцінюванні j_C магнітне поле спрямовувалось паралельно площині підкладки), що на ~20 % вище у порівнянні з кращими світовими аналогами, отриманими магнетронним методом.

4. Піннінг вихорів Абрикосова в кисеньвміщуючих диборид-магнієвих плівках та масивних матеріалах з високими значеннями j_C є комбінованим і пов'язаний з флуктуаціями довжини вільного пробігу (δl-тип піннінгу) та флуктуаціями критичної температури (δT_C-тип піннінгу), які найчастіше виникають на границях областей з більшим і меншим вмістом кисню і саме на яких відбувається піннінг вихорів Абрикосова.

5. Вперше показано, що швидкість осадження металу (Al) впливає на прозорість бар'єру в переходах близькісного типу (її збільшення до 5 нм/сек сприяє виникненню більшої кількості високопрозорих ділянок в бар'єрі Al_2O_3 після окиснення Al; при цьому досягається середня прозорість D ~ 0,1). Встановлені умови формування бар'єру з оптимальним усередненим значенням ступеня прозорості (D ~ 0,1) для транспорту заряду і створено перехід Джозефсона близькісного типу з високим значенням характеристичної напруги (I_CR_N ~ 0,9 мВ).

6. Вперше сформовані багатошарові структури (переходи Джозефсона) на базі надпровідних тонких (~150 нм) плівок дибориду магнію типу MgB_2–Si(W)–MoRe з рекордними значеннями характеристичної напруги I_CR_N = 30÷38 мВ (у 6–8 разів вищими за максимально можливі значення I_CR_N для переходів типу надпровідник – нормальний метал – надпровідник), що досягається за рахунок створення бар'єру з напівпровідного кремнію з металевими кластерами вольфраму в ньому та реалізації резонансно-перколяційного транспорту заряду в бар'єрі і андріївських відбивань носіїв заряду надпровідних поверхнях переходу Джозефсона.

7. Створені в роботі надпровідні плівки дибориду магнію придатні для виготовлення на їх основі надпровідних смугових пропускаючих НВЧ фільтрів із робочою

смугою частот істотно вужчою, ніж у існуючих фільтрів (наприклад, мідних), як показали розрахунки звуження (в результаті використання надпровідних фільтрів) на 15–20 % робочих смуг частот, в яких ведеться передавання-приймання радіосигналів абонентів, дозволить відповідно на 15–20 % збільшити кількість абонентів, що одночасно розмовляють в системі мобільного зв'язку: так звуження робочої смуги частот від 200 кГц до 170 кГц приведе до того, що кількість робочих каналів GSM-1800, наприклад, зросте від 374 каналів до 440 каналів.

8. Переходи Джозефсона MgB_2–Si(W)–MoRe з рекордними значеннями характеристичної напруги $I_C R_N = 30 \div 38$ мВ згідно розрахунків дозволять збільшити чутливість (тобто коефіцієнт перетворення магнітний потік – напруга) двоконтактних НКВІДів на основі таких переходів майже в 10 разів. Підтверджено актом використання від Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ВИСВІТЛЕНІ У НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

Видання, що внесені до переліку наукометричних баз:

1. Prikhna T. Structure and Functional Properties of Bulk MgB_2 Superconductors Synthesized and Sintered under Pressure / T. Prikhna, M. Eisterer, W. Gawalek, A. Mamalis, A. Kozyrev, V. Kovylaev, E. Hristoforou, H. Weber, J. Noudem, W. Goldacker, V. Moshchil, X. Chaud, V. Sokolovsky, **A. Shaternik**, J. Dellith, C. Schmidt, T. Habisreuther, D. Litzkendorf, S. Dub, A. Borimskiy, N. Sergienko, V. Sverdun, E. Prisyazhnaya // Materials Science Forum. – 2014. − Vol. 792. − P. 21–26. *Здобувачем виготовлено зразки методом гарячого пресування.*

2. Prikhna T. Influence of oxygen and boron distribution on the superconducting characteristics of nanostructural Mg–B–O ceramics / T. Prikhna, M. Eisterer, W. Gawalek, H. W. Weber, V. Moshchil, A. Kozyrev, M. Karpets, T. Basyuk, T. Habisreuther, V. Kovylaev, **A. Shaternik**, V. Sverdun, X. Chaud // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 137–143. *Здобувачем виготовлено ряд надпровідних зразків, здобувач брав учать у дослідженні властивостей зразків.*

3. Prikhna T. Pinning in MgB_2- and YBaCuO-Based Superconductors: Effect of Manufacturing Pressure and Temperature/ T. Prikhna, M. Eisterer, H. W. Weber, W. Gawalek, X. Chaud, V. Sokolovsky, V. Moshchil, A. Kozyrev, V. Sverdun, R. Kuznietsov, T. Habisreuther, M. Karpets, V. Kovylaev, J. Noudem J. Rabier, A. Joulain, W. Goldacker, T. Basyuk, V. Tkach J. Dellith, C. Schmidt, **A. Shaternik** // Applied superconductivity. – 2013. − 23, № 3. – p. 8001605. *Здобувачем виготовлено ряд надпровідних MgB_2 зразків, він брав учать у дослідженні властивостей зразків.*

Фахові видання

4. Шатерник В. Е. Переходы Джозефсона с повышенным значением характеристического напряжения / В. Е. Шатерник, А. П. Шаповалов, **А. В. Шатерник**, Прихна Т. А. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2016. – 38, № 3. – С. 319–329. *Здобувачем досліджено величини характеристичної напруги $I_C R_N$ переходів Джозефсона MgB_2–Si(W)–MoRe та оцінені перспективи їх використання.*

5. Прихна Т. А. Структура и свойства кислородосодержащих пленок диборида магния / Т. А. Прихна, А. П. Шаповалов, **А. В. Шатерник**, М. Эйстерер, В. Е. Шатерник, В. В. Ковыляев // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – 37, № 3. – С. 327–345. *Здобувачем виготовлено плівки MgB_2, досліджено які типи піннінгу вихорів реалізуються в них.*

6. **Шатернік А. В.**, Шаповалов А. П., Пріхна Т. О. Вплив технологічних параметрів осадження на функції розподілу прозоростей бар'єрів переходів Джозефсона // Сверхтвердые материалы. – 2014. − № 3. – С. 48–56. *Здобувачем виготовлено переходи Джозефсона, досліджено розподіли прозоростей в їх бар'єрах.*

7. Шатернік В. Є. Переходи Джозефсона на базі двозонних надпровідників з різними функціями розподілу прозоростей / В. Є. Шатернік, Т. О. Пріхна, М. О. Білоголовский, Шаповалов А. П., **Шатернік А. В.** // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – 35, № 1. – С. 37–43. *Здобувачем досліджено вплив функцій розподілу прозорості на dI/dV(V) переходів на базі MgB_2.*

Патенти:

8. Новіков М. В. Патент України на винахід № 104982 «Спосіб створення переходу Джозефсона» / Шатернік В. Є., Новіков М. В., Пріхна Т. О., Шаповалов А. П., **Шатернік А. В.** Пріорітет 30.07.2013 р. Бюл. № 6 від 25.03.2014 р. *Здобувачем виготовлено ряд переходів Джозефсона, брав участь у визначенні I_CR_N.*

9. Новіков М. В. Патент на корисну модель № 83439 «Спосіб виготовлення нанокристалічного надпровідного матеріалу» / М. В. Новіков, Т. О. Пріхна, В. Гавалек, Х. Вебер, А. В. Козирєв, В. Голдакер, М. Ейестерер, К. Шо, Ж. Наудем, В. Є. Мощіль, В. Б. Свердун, Т. Кабиош, Н. В. Сергієнко, Т. В. Басюк, **А. В. Шатернік** Пріорітет від 09.07.2013 р., Бюл. № 17 від 10.09.2013. *Здобувачем виготовлено надпровідні зразки методом гарячого пресування.*

Матеріали конференцій:

10. Prikhna T. A. Flux-pinning mechanisms in oxide-containing magnesium diboride thin films / T. A. Prikhna, A. P. Shapovalov, **A. V. Shaternik**, M. Eisterer, V. E. Shaternik, V. V. Kovylaev // Abstracts of The 12th European Conference on Applied Superconductivity EUCAS 2015, 6th to the 10th of September 2015, Lyon, France. *Виготовлення MgB_2 плівок, участь в аналізі їх властивостей та структурних неоднорідностей.*

11. Prikhna T. A. Crystal structure and superconducting properties of the oxide-containing magnesium diboride thin films / T. A. Prikhna, A. P. Shapovalov, **A. V. Shaternik**, M. Eisterer, V. E. Shaternik, V. V. Kovylaev // Abstracts of the 2015 Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference, 20th CEC/ICMC 2015. June 28 – July 2, 2015, Tucson, Arizona, USA. *Виготовлення MgB_2 плівок; визначення графічним методом типів піннінгу вихорів Абрикосова, які реалізуються в досліджуваних зразках.*

АНОТАЦІЯ

Шатернік А. В. Закономірності формування магнетронним методом надпровідних плівок дибориду магнію та багатошарових структур на їх основі для електронних пристроїв. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство». Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена вирішенню актуальних науково-технічних задач – встановленню закономірностей формування надпровідних плівок та багатошарових структур для джозефсонівських переходів на основі дибориду магнію магнетронним методом. Вперше встановлено, що температура переходу до надпровідного стану, Тс, плівки дибориду магнію, осадженої цим методом на площину (0001) холодної сапфірової підкладки, зростає до 36 К при підвищенні температури наступного відпалу до 620−630 ^{o}C та часу відпалу до 5 хв., що пояснюється покращенням зв'язаності між зернами надпровідної фази. Формування в структурі диборид магнієвих плівок товщиною 140 нм ± 10 нм високої густини рівномірно розподілених, сумірних з довжиною когерентності, нанообластей, збагачених на кисень (до 16 ат.%), дозволяє одержати високу густину критичного струму: j_C(0 Тл) ~ 1,8×10^7 А/см^2 (при T = 10 К), яка є на 20 % вищою порівняно з кращими світовими аналогами, отриманими цим методом.

На базі плівок сформовані багатошарові структури (переходи Джозефсона) типу MgB_2–Si(W)–MoRe, в яких досягнуті рекордні значення характеристичної напруги I_CR_N = 30÷38 мВ завдяки формуванню бар'єру з напівпровідного кремнію з металевими кластерами вольфраму в ньому (концентрація W ~ 9 ат. %) і реалізованих резонансно-перколяційного транспорту заряду крізь бар'єр та андріївських відбивань носіїв заряду на надпровідних поверхнях переходу Джозефсона.

Вирішення цих задач дозволило одержати плівки дибориду магнію, перспективні для формування на їх основі надпровідних смугових пропускаючих НВЧ фільтрів, використання яких дозволить збільшити кількість робочих каналів мобільного зв'язку у фіксованому діапазоні частот; та дозволило сформувати переходи Джозефсона із підвищеним значенням I_CR_N, перспективні для виготовлення на їх основі НКВІДів (SQUID) із підвищеним коефіцієнтом перетворення напруга – магнітний потік.

Ключові слова: надпровідність, диборид магнію, кисневмісні включення, перехід Джозефсона, піннінг, критичний струм, тонкі плівки, мікроструктура.

АННОТАЦИЯ

Шатерник А. В. Закономерности формирования магнетронным методом сверхпроводящих пленок диборида магния и многослойных структур на их основе для электронных устройств. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – «Материаловедение». – Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена решению актуальных научно-технических задач – установлению закономерностей формирования сверхпроводящих пленок и многослой-

ных структур для джозефсоновских переходов на основе диборида магния магнетронным методом, оптимизации методик их получения на базе установления взаимосвязи между структурой и свойствами. Впервые показано, что увеличение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, T_C, до 36 К при повышении температуры отжига пленки диборида магния, осажденной на холодную сапфировую (0001) подложку, до 620–630 ^{o}C и его длительности до 5 мин. обусловлено улучшением связанности между зернами сверхпроводящей фазы пленки, а дальнейшее повышение температуры отжига и его длительности приводит к уменьшению T_C из-за испарения Mg. Формирование высокой плотности, соизмеримых с длиной когерентности, наноструктурных областей, обогащенных кислородом (до 16 ат. %) и равномерно распределенных в структуре тонких (140 нм ± 10 нм) диборид магниевых пленок, позволяет получить рекордно высокую плотность критического тока в пленках, которая приблизительно на 20 % выше чем у лучших мировых аналогов, осажденных магнетронным методом: j_C(0Тл) ~ 1,8×10^{7}А/см^2 (при T = 10 К), j_C(5 Тл) = 3×10^{5}А/см^2 (при T = 10 К), j_C(0 Тл) ~ 8×10^6 А/см^2 (при T = 20 К) (если магнитное поле параллельно плоскости пленки при оценивании j_C).

Согласно рентгенофазового анализа в структуре пленок обычно присутствуют MgB_2 и немного MgO, как и в массивных образцах, но в результате Оже и СЭМ исследований пленок областей, в которых бы присутствовали только Mg и B или Mg и O в них не выявлено – любая область содержала три элемента Mg, B и O в различных соотношениях. Установлено, что пиннинг вихрей Абрикосова в кислородсодержащих диборид-магниевых пленках с высокими значениями j_C является комбинированым и связан с флуктуациями длины свободного пробега (δl-тип) и флуктуациями критической температуры (δT_C-тип), которые возникают на границах областей с различным содержанием кислорода и на которых происходит пиннинг вихрей Абрикосова.

Установлено, что изменение скорости осаждения слоя метала N(Al), из которого путем окисления формируется барьер изолятора I(Al_2O_3) многослойных структур для переходов Джозефсона близостного типа S_1–N–I–S_2, влияет на рельеф и структуру, а значит и на степень упорядоченности и функцию распределения прозрачности этого барьера. Это позволяет, варьируя скорость осаждения Al, сформировать барьер с оптимальным усредненным значением степени прозрачности (D~0,1) для транспорта заряда и создать переход Джозефсона близостного типа с высоким значением характеристического напряжения ($I_C R_N$ ~ 0,9 мВ).

Впервые на базе тонких (~150 нм) сверхпроводящих пленок диборида магния сформированы многослойные структуры (переходы Джозефсона) вида MgB_2–Si(W)–MoRe, у которых наблюдаются рекордные значения характеристического напряжения $I_C R_N$ = 30÷38 мВ, что получено благодаря созданию барьера из полупроводникового кремния с металлическими кластерами вольфрама в нем (концентрация W ~ 9 ат. %) и реализованных резонансно-перколяционного транспорта заряда сквозь барьер и андреевских отражений носителей заряда на поверхностях сверхпроводников перехода Джозефсона.

Созданные в работе сверхпроводящие пленки диборида магния являются перспективными для изготовления на их основе сверхпроводящих полосовых пропускающих СВЧ фильтров с рабочей полосой частот существенно более узкой,

чем у существующих традиционных фильтров. Как показали расчеты, сужение (в результате использования сверхпроводящих фильтров) на 15–20 % рабочих полос частот, в которых ведется передача-прием радиосигналов абонентов, позволит соответственно на 15–20 % увеличить количество абонентов, одновременно говорящих в системе мобильной связи: количество каналов GSM-1800, например, возрастет от 374 до 440 каналов.

Созданные переходы Джозефсона MgB_2–Si(W)–MoRe имеют рекордные значения характеристического напряжения $I_C R_N = 38$ мВ, что теоретически увеличивает чувствительность (коэффициент преобразования магнитный поток-напряжение) двухконтактных СКВИДов на основе таких переходов почти в 10 раз.

Ключевые слова: сверхпроводимость, диборид магния, кислородсодержащие включения, переход Джозефсона, пиннинг, критический ток, тонкие пленки, микроструктура.

SUMMARY

Shaternik A.V. Regularities of formation by magnetron method of magnesium diboride superconducting films and multilayer structures for electronic devices. – Manuscript. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences, speciality 05.02.01 – Materials science. – V. Bakul Institute of Superhard Materials of NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to the solution of actual scientific and technical tasks connected with the establishment of regularities of magnesium-diboride-based superconducting films and multilayer structures for Josephson junctions formation using magnetron method.

It has been determined for the first time that superconducting transition temperature, T_C, of the films deposited on the cold (0001) plane of sapphire substrates increasing up to 36 K with the increase of annealing temperature up to 630 ^{o}C and annealing duration up to 5 minutes due to improving in connectivity between grains of superconducting phase.

The high critical current density, j_c, (j_C(0 T) ~ 1,8×10^7 A/cm^2 at $T = 10$ K) can be obtain-ed in the thin 140 nm ± 10 nm films due to the formation of high density of homogeneo-usly distributed nanoareas with enriched oxygen concentration (up to 16 at. %) which are commensurable with the coherence length (j_c is 20% higher than for the known analogs).

Based on the MgB_2 films the multilayered structures (Josephson junctions) of MgB_2–Si(W)–MoRe type with record values of characteristic voltage $I_C R_N = 30 \div 38$ mV have been formed. This is attained due to formation of the barrier from the semiconducting silicon with metallic clusters of tungsten (concentration of W ~ 9 at. %) and due to realization of resonance-percolation charge transport via barrier and Andreev reflection at the superconducting surfaces of the Josephson junction.

The obtained magnesium diboride films are promising for manufacturing on their base the superconducting band pass filters which give a possibility to increase the number of channels of mobile telephony in the limited frequency band. The formed Josephson junctions are perspective to form on their bases the superconducting devices, including SQUIDs, with the increased coefficient of the voltage-magnetic flux transformation.

Key words: superconductivity, magnesium diboride, oxygen-containing inclusions, Josephson junction, pinning, critical current, thin films, microstructure.

Підписано до друку 23.08.2016 р. Формат 60×90/16. Папір офсет № 1.
Друк офсет. Ум. друк. арк. 1,2. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100. Зам. 2260.

Друк «ІВЦ АЛКОН»
04074, м. Київ-74, вул. Автозаводська 2, тел./факс: (044) 430-82-47
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 987 від 22.07.2002 р.