

Laboratori Nazionali di Frascati

LNF-87/102(NT)

25 Novembre 1987

L. Maritato:

**SUPERCONDUTTIVITA' AD ALTA T_c - FABBRICAZIONE E CARATTERIZ-
ZAZIONE DI FILM SOTTILI DI $YBa_2Cu_3O_x$ E PROBLEMATICHE PER LE
APPLICAZIONI ALLE CAVITA' ACCELERANTI**

SUPERCONDUTTIVITA' AD ALTA T_c - FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM SOTTILI DI $YBa_2Cu_3O_x$ E PROBLEMATICHE PER LE APPLICAZIONI ALLE CAVITA' ACCELERANTI

L. Maritato
INFN - Laboratori Nazionali di Frascati, C.P. 13 - 00044 Frascati

1. - INTRODUZIONE

Subito dopo la scoperta della superconduttività ad alta temperatura critica, prima nei composti del tipo LaBaCuO con $T_c \approx 40$ K⁽¹⁾ e poi nei composti del tipo REBaCuO (RE = Terra Rara) con $T_c > 90$ K⁽²⁾, si è posta la questione delle possibili applicazioni cui questi nuovi materiali possono essere dedicati.

In generale tutti i campi in cui è previsto l'uso dei superconduttori (magneti ad alto campo e bassa dissipazione, elettronica veloce, rivelazione di particelle, cavità acceleranti, trasporti) sono potenzialmente aperti anche ai nuovi materiali, a patto di identificarne con precisione le caratteristiche e proprietà.

Il grosso della ricerca mondiale in questo settore si è dedicato, in effetti, più che alla scoperta di materiali con temperature critiche più alte, alla determinazione accurata dei vari parametri fondamentali, in modo da conoscere il comportamento dei nuovi superconduttori in tutte le varie condizioni applicative.

Le proprietà granulari di questi materiali rendono più complicati questi studi che, sebbene ancora in fase iniziale, cominciano a dare indicazioni precise⁽³⁾.

2. - FILM SOTTILI

La realizzazione di film sottili di materiali superconduttori è necessaria sia per determinare accuratamente le loro proprietà fisiche che per permettere varie applicazioni⁽⁴⁾.

Dopo l'identificazione della corretta fase superconduttiva nei composti con l'Yttrio, con stechiometria $YBa_2Cu_3O_x$ e cella unitaria ortorombica, Fig. 1, numerosi gruppi di ricerca si sono occupati della messa a punto dei processi di fabbricazione sia del composto "bulk" che dei film sottili.

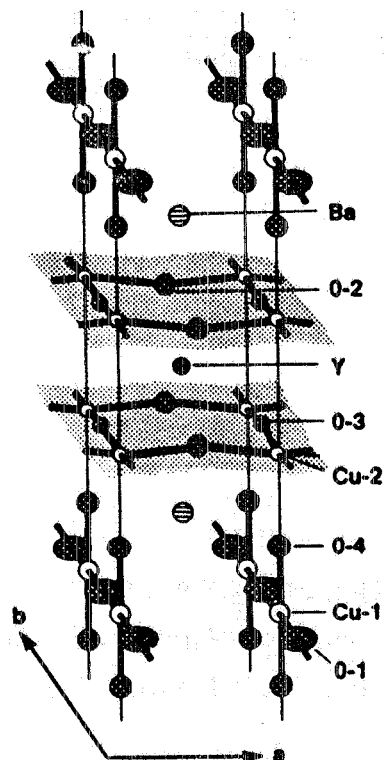


FIG. 1 - Struttura della cella unitaria ortorombica dell' $YBa_2Cu_3O_x$ ⁽¹³⁾.

Mentre la fabbricazione del composto "bulk" con i vari metodi di preparazioni delle polveri per calcinazione, pirolisi o "sol-gel", è ormai ben definita e alla portata di tutti i laboratori, la deposizione di film sottili di $YBa_2Cu_3O_x$ è un processo complicato, di difficile realizzazione e controllo, che ancora non è stato messo a punto, ad esempio, in nessun laboratorio italiano.

Infatti, accanto alle normali difficoltà legate alla deposizione di film sottili, per i nuovi materiali, sono presenti altri problemi.

Innanzitutto il composto in questione ha quattro elementi, di cui tre, l'Yttrio il Bario ed il Rame, con un rapporto stechiometrico 1:2:3 ben definito.

Inoltre, nel diagramma di fase dell' $YBa_2Cu_3O_x$, Fig. 2, tutte le fasi limitrofe non solo non sono superconduttive, ma sono addirittura semiconduttive o isolanti.

Il controllo sulla stechiometria del film è pertanto essenziale, specie se si considera che nei film superconduttori la sensibilità alla presenza di fasi spurie è molto maggiore che nei "bulk".

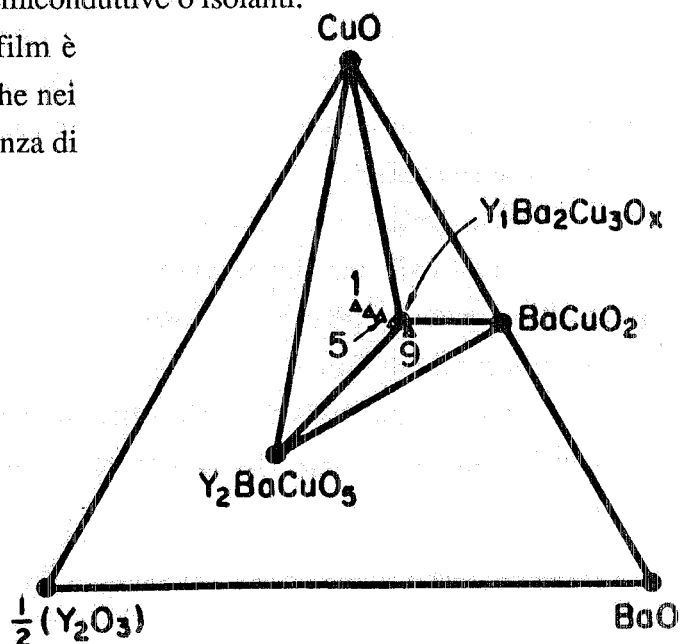


FIG. 2 - Diagramma di fase per l' $YBa_2Cu_3O_x$.

Infatti, mentre in un materiale granulare "bulk", quindi tridimensionale, per avere un cammino di percolazione superconduttivo è necessario che almeno il 17% dei grani sia transitivo, nel film, cioè in un sistema bidimensionale, tale percentuale minima sale al 50%.

Di conseguenza, nel film è molto più facile ottenere, anche con piccole deviazioni dalla giusta stechiometria, delle curve di transizione molto allargate e con temperatura di transizione completa ($R=0$) molto bassa rispetto a quella "bulk", Fig. 3.

Un ulteriore problema per la deposizione di film di $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ è rappresentato dall'alta reattività degli elementi che lo compongono, specie il Bario che è fortemente idroscopico e pirolitico.

Nonostante queste difficoltà varie tecniche di deposizione (evaporazione per "electron beam", "sputtering", "molecular beam epitaxy" (MBE), laser pulsato ed ion beam) sono state messe a punto ed hanno dato come risultato dei film sottili con $T_c \approx 90$ K, paragonabili a quelle "bulk", ed ampiezze di transizione molto strette, $\approx 1-2$ K⁽⁵⁻⁸⁾.

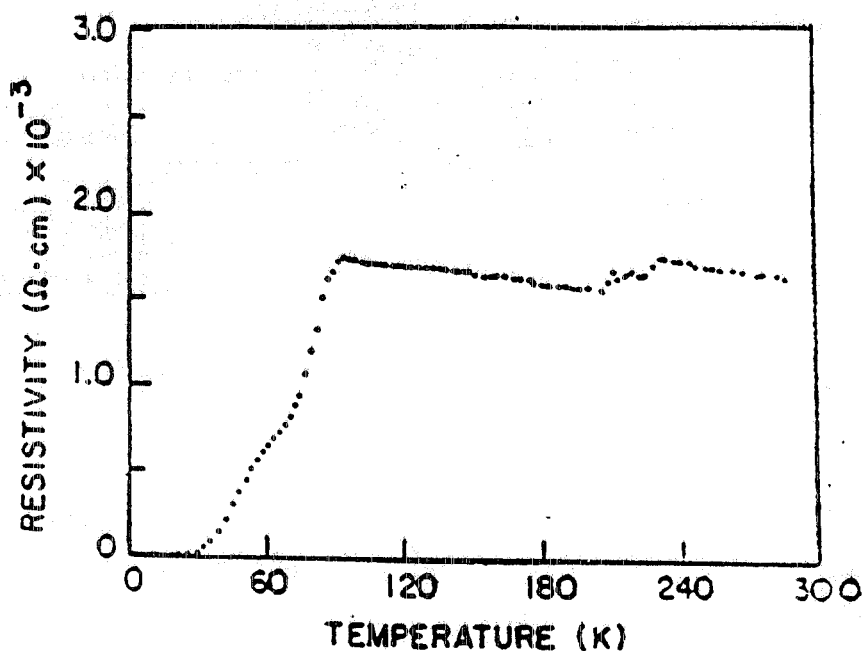


FIG. 3 - Curva di transizione alla superconduttività per un film di $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ fuori stechiometria⁽⁴⁾.

3. - PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM SOTTILI DI $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ PER SPUTTERING

In questa nota si vuole illustrare una tecnica di deposizione di film sottili di $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ per sputtering, messa a punto in collaborazione con l'University of Arizona di Tucson⁽⁹⁾.

Questa tecnica di deposizione a multilayer si è dimostrata molto semplice ed efficace e potrebbe aprire la strada a varie applicazioni anche su larga scala.

Il sistema usato, Fig. 4, ha tre cannoni a magnetron DC di cui due possono essere

alimentati contemporaneamente. I substrati sono montati su una piattaforma rotante in modo da passare alternativamente sui due cannoni formando il multilayer. La velocità di rotazione della piattaforma, l'immissione del gas Argon e l'alimentazione dei cannoni vengono controllate in "feed-back" da opportuni microprocessori.

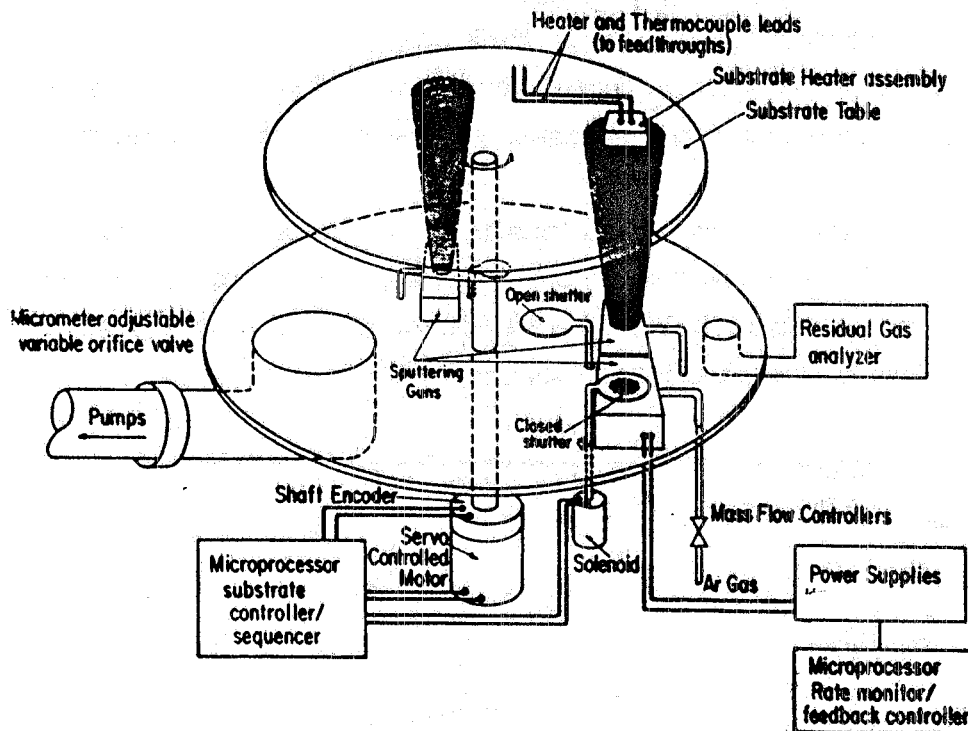


FIG. 4 - Diagramma schematico del sistema di "sputtering" usato per la preparazione dei "multilayer" di Y e Ba_2Cu_3 ⁽¹⁰⁾.

Per esempio, la tensione V e la corrente I fornite ai cannoni vengono controllate ed aggiustate in modo che, fissato un valore del rate di deposizione S questo sia tenuto costante durante la deposizione, sfruttando la relazione

$$S (\text{\AA}/\text{sec}) = C_0 I \log \frac{V}{V_t} \frac{1}{r^2 + h^2}$$

con C_0 e V_t costanti tipiche del materiale che si deposita ed r ed h rispettivamente raggio del catodo e distanza catodo-substrati.

Tutti i controlli permettono una ripetibilità dello spessore del film tra una deposizione e l'altra dello 0.3%⁽¹⁰⁾.

I materiali usati come catodi nei due cannoni sono stati Y e una lega binaria di Ba e Cu, Ba_2Cu_3 .

Tipici rate di deposizione per l'Yttrio sono intorno ai 10 $\text{\AA}/\text{sec}$ mentre per il Ba_2Cu_3 valgono circa 7 $\text{\AA}/\text{sec}$ con tensioni di catodo di 200 V e correnti di 0.8-1 A.

Aggiustando opportunamente le correnti e tensioni dei due catodi e le velocità di rotazione della piattaforma, è possibile ottenere un "multilayer" in cui gli spessori dei singoli "layer" di Y, T_y, e di Ba₂Cu₃, T_{bc}, siano tali da fornire il corretto rapporto, #Y/#BC, tra il numero di atomi di Yttrio e quello di Ba₂Cu₃.

Poichè è

$$\frac{\#Y}{\#BC} = \frac{N_y T_y M_{bc}}{N_{bc} T_{bc} M_y}$$

dove N_y, N_{bc}, M_y ed M_{bc} sono rispettivamente le densità atomiche e le masse dell'Yttrio e del Ba₂Cu₃, fissato #Y/#BC = 1/5 dovrà essere

$$\frac{T_y}{T_{bc}} = \frac{N_{bc} M_y}{5N_y M_{bc}}$$

Una volta depositato il film con un normale "sputtering" Dc in Argon, senza introdurre O₂ gas nel sistema, questo è coperto da un "extra layer" di Yttrio di circa 100 Å, che poi viene ossidato immettendo, a deposizione finita e a sistema freddo, dell'O₂ gas nella camera da vuoto.

Il rientro è fatto con Argon gas per evitare la relazione del Ba₂Cu₃ con l'umidità presente nell'aria ed il catodo di Ba₂Cu₃ è sempre tenuto il più possibile in presenza di atmosfera inerte.

Dopo la deposizione il "multilayer" è sottoposto ad un "annealing" in O₂, prima tenendolo a 850°C per 5', e poi, dopo un "cool-down" di varie ore, riscaldandolo di nuovo fino a 920°C, dove è tenuto per 50".

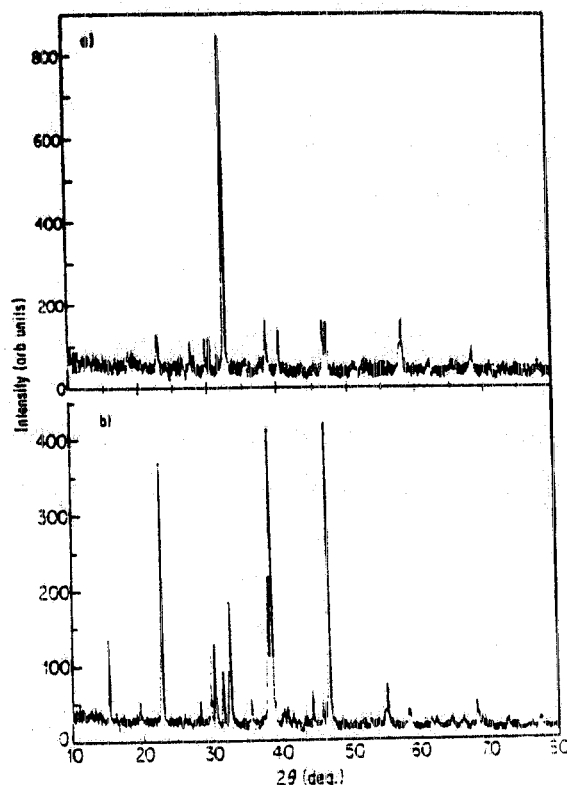
Le analisi col Rutherford BackScattering⁽¹¹⁾ hanno messo in evidenza che, a causa delle alte temperature raggiunte durante l'"annealing", spesso, specie nelle zone tra i grani cristallini, sono presenti fasi spurie, provenienti con tutta probabilità da reazioni tra il film ed il substrato.

Per evitare questo problema, sui substrati (zaffiri, zaffiri ricoperti con ZrO₂ sol-gel, MgO) si è depositato uno strato di circa 1500 Å di Ag come "buffer layer".

Gli spettri delle analisi ai raggi X ottenuti con un diffrattometro ϑ -2 ϑ , Fig.5, hanno mostrato che nei film sottoposti ad "annealing" è presente la corretta fase superconduttiva con una direzione di crescita preferenziale dei grani cristallini diversa a seconda che il substrato sia ricoperto o meno con un "buffer layer" di Ag.

In particolare, sfruttando la legge della diffrazione di Bragg che mette in relazione l'angolo θ con lo spazio d tra i piani reticolari si è visto che⁽¹²⁾ i film preparati su substrati di zaffiro o di zaffiro ricoperto con ZrO₂ "sol-gel" mostrano una tendenza a crescere con l'asse cristallino a, Fig. 1, nella direzione perpendicolare al piano del film. Viceversa i film depositati su substrati ricoperti con Ag presentano più alte intensità relative per i picchi associati alle direzioni (002), (003), (005), (006), indicando che la direzione di crescita preferenziale dei grani in questo caso è quella c.

FIG. 5 - Risultati di diffrazione ai raggi X per campioni di $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ depositati a) su zaffiro, e b) su zaffiro ricoperto con "buffer layer" di Ag.



Analisi ai raggi X con diffrattometro del tipo Debye-Scherrer hanno comunque sempre indicato la presenza di film policristallini.

In Fig. 5, i picchi presenti nel range 2θ 28° - 32° vanno probabilmente associati alle fasi spurie presenti nel film.

L'andamento della resistenza elettrica in funzione della temperatura, misurato con una tecnica a quattro contatti, dipende in generale dalla stechiometria, dal tipo di substrato e dalla procedura di "annealing". Il miglior risultato fino ad ora ottenuto è stato quello su un film con spessore di $1\mu\text{m}$ depositato su un substrato di MgO ricoperto con 1500 \AA di Ag, Fig. 6. In questo caso la temperatura critica di "onset" era di 90 K, quella di transizione completa di 67 K e quella presa nel punto intermedio di 75 K.

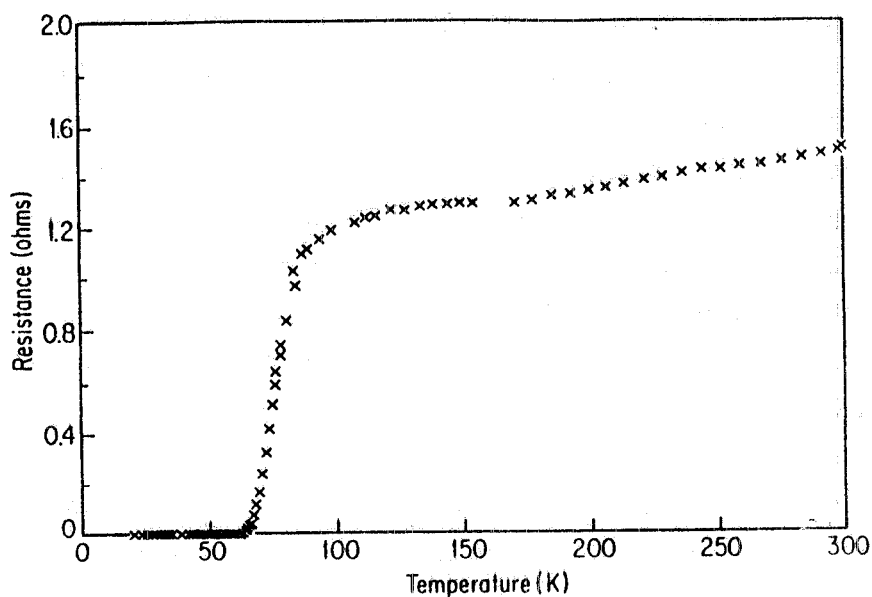
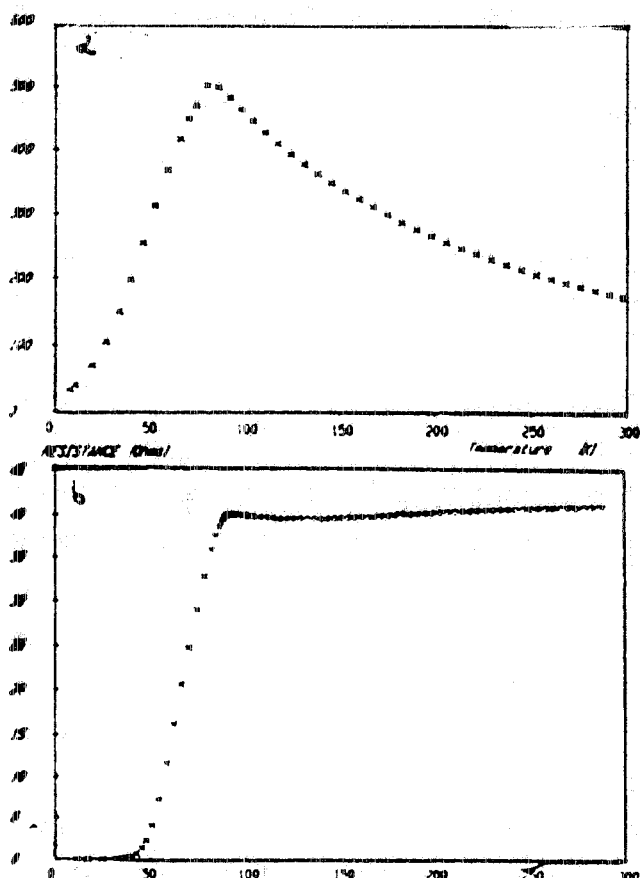


FIG. 6 - Resistenza elettrica in funzione della temperatura per un film di $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ depositato su un substrato di cristallo singolo di MgO (100) con un buffer layer di 1500 \AA di Ag.

Nella Tabella seguente sono riassunti i migliori risultati ottenuti per ogni tipo di substrato usato

TABELLA

SUBSTRATO	T_c ONSET	T_c (R = 0)
MgO/Ag	90 K	67 K
MgO	74 K	15 K
Zaff / Ag	87 K	35 K
Zaff / ZrO ₂ / Ag	80 K	15 K



Generalmente i film su substrati ricoperti con "buffer layer" di Ag hanno comportamento superconduttivo migliore. In alcuni casi, per campioni preparati in condizioni del tutto uguali, il film su substrato "nudo" non è superconduttore, mentre quello su substrato con "buffer layer" mostra una transizione alla superconduttività, Fig. 7.

FIG.7 - Curva di transizione per due campioni uguali con a) depositato su zaffiro "nudo", e b) su zaffiro ricoperto con Ag.

4. - PROBLEMATICHE PER L'APPLICAZIONE DEI NUOVI SUPERCONDUTTORI ALLE CAVITA' ACCELERANTI

La proprietà più interessante di questi nuovi materiali, anche per quanto riguarda le possibili applicazioni nel campo delle cavità acceleranti, è l'alta T_c , superiore ai 90 K, che quindi permetterebbe l'uso dell'azoto liquido al posto dell'elio, con notevoli riduzioni di costo e semplificazioni di esercizio.

Tuttavia la temperatura critica non è l'unico parametro importante per questo tipo di applicazioni. Altri fattori sicuramente determinanti sono la densità di corrente critica J_c , il valore del "gap" superconduttivo, la presenza di fasi spurie e le proprietà superficiali.

Mentre i valori del "gap" superconduttivo, $\approx 20-25$ meV^(13,14), prevedono un rapporto tra il valore del gap a $T=0$ e quello del "gap" alla temperatura di lavoro che darebbe una notevole riduzione delle perdite in radiofrequenza, i dati disponibili per la densità di corrente critica sono in genere abbastanza deludenti.

Tipici valori di J_c per il materiale "bulk" sono intorno ai 1000 A/cm² con una forte diminuzione in campi magnetici esterni. La situazione migliora per i cristalli singoli e per i film epitassiali con valori di densità di corrente critica intorno a 10^5 A/cm² a 77 K e con una minore dipendenza dai campi magnetici^(15,16).

Misure di densità di corrente critica in bassi campi magnetici⁽¹⁷⁾ mostrano che il meccanismo di trasporto elettrico in questi materiali è di tipo Josephson dovuto ad accoppiamenti superconduttivi deboli tra i vari grani cristallini.

La causa, quindi, dei bassi valori di densità di corrente critica e della forte dipendenza dai campi magnetici esterni, anche di bassa intensità, va ricercata nella natura granulare di questi composti.

L'ottenimento di film epitassiali, proprio in quanto riduce la presenza nel campione di zone di confine tra i grani, è quindi molto importante in previsione di applicazioni al caso delle cavità acceleranti.

Purtroppo questo tipo di film è finora stato ottenuto solo usando come substrati dei cristalli singoli di SrTiO₃ di difficile reperibilità ed alto costo.

La messa a punto di processi di deposizione di film epitassiali su altri tipi di substrati, o su substrati trattati opportunamente, come ad esempio, quelli ricoperti con metodi "sol-gel", potrebbe pertanto aprire la strada ad applicazioni di tipo pratico.

Un'altra proprietà tipica di questi materiali è la mancanza di ossigeno in uno strato superficiale dello spessore di alcune centinaia di Angstrom.

Questo strato non presenta proprietà superconduttive poichè la temperatura critica in questi materiali è fortemente dipendente dalla concentrazione di ossigeno⁽¹⁸⁾.

La situazione è diversa dal caso delle cavità ricoperte in Niobio. Infatti, anche se i film di Niobio presentano uno strato superficiale non superconduttivo di qualche decina di Angstrom, a causa dell'effetto prossimità⁽¹⁹⁾, questo strato si comporta a tutti gli effetti come un superconduttore visto che la lunghezza di coerenza superconduttiva del Niobio è di qualche centinaia di Angstrom.

Nell' $YBa_2Cu_3O_x$, viceversa, lo strato superficiale ha spessore di centinaia di Angstrom mentre la lunghezza di coerenza superconduttiva non supera i 30 Å. Di conseguenza la superficie, qualora si comportasse come un conduttore normale, non sarebbe prossimizzata e potrebbe dare luogo a fenomeni dissipativi.

Infine, come abbiamo visto in precedenza, la presenza di fasi spurie nei film può portare a notevoli riduzioni della temperatura di transizione completa.

Il controllo dei rate durante la deposizione, in modo da ottenere accuratamente la giusta stechiometria, è quindi essenziale per la realizzazione di film con ampiezze di transizione ridotte e con temperature di completa transizione paragonabili a quelle "bulk".

Molte delle tecniche di deposizione messe a punto per questi materiali ad alta T_c presentano problemi proprio nel controllo accurato dei rate a causa, soprattutto, della presenza di O_2 gas nel sistema da vuoto durante il processo.

La tecnica di deposizione di sputtering descritta nel paragrafo precedente si distingue per l'uso di metodi standard in cui è prevista soltanto la presenza di gas Argon. L'accuratezza raggiungibile nel controllo degli spessori dei singoli "layer" permette, inoltre, di calibrare molto precisamente la stechiometria dei film.

Per l'applicazione pratica di questa tecnica al caso delle cavità ricoperte, se la realizzazione di un catodo con il giusto rapporto tra Y e Ba_2Cu_3 non presenta grossi problemi, il passaggio attraverso la procedura di "annealing" è senza dubbio un ostacolo molto più difficile.

Infatti, le cavità finora usate per la ricopertura sono di rame ad alta conduttività termica, che è instabile meccanicamente ben al di sotto degli $800^\circ C$. Un materiale ad alta conduttività termica, che fonda a più di $1000^\circ C$ e sia meccanicamente stabile ma sufficientemente malleabile non è di facile reperibilità né di basso costo.

5. - CONCLUSIONI

Sebbene varie tecniche di deposizione di film sottili di $YBa_2Cu_3O_x$ siano state messe a punto ed abbiano prodotto campioni con proprietà paragonabili o addirittura migliori di quelle "bulk", i tempi per il passaggio ad una fase applicativa per le cavità acceleranti non sono ancora prevedibili. Molti studi e progressi sono necessari per la soluzione di numerosi problemi sia fondamentali che tecnologici.

L'ottenimento di alte densità di corrente critica anche su film non depositati su substrati di $SrTiO_3$ e la comprensione dei motivi legati alla presenza dello strato superficiale povero d'ossigeno richiedono ulteriori sforzi nella ricerca dei meccanismi fondamentali alla base del comportamento superconduttivo di questi ossidi.

Dal punto di vista tecnologico, se alcuni particolari sistemi di deposizione, come quello descritto, permettono un accurato controllo sulla stechiometria, evitando i problemi legati alla presenza di fasi spurie non superconduttive, il passaggio attraverso un "annealing" a temperature di $\approx 900^\circ C$ sembra essere particolarmente critico.

Peraltro, recenti risultati ottenuti con tecniche di ossidazione in plasma⁽²⁰⁾ facilmente ottenibili in un sistema di "sputtering", sembrano indicare la possibilità di evitare proprio la ricottura ad alte temperature.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. Bednorz, A.K. Muller, *Z.Phys. B* 64, 189 (1986).
- 2) M. K.Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Horr, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987).
- 3) Vedi ad esempio *Proceedings of the Novel Mechanisms of Superconductivity*, Edity da S.A. Wolf e V.Z. Kresin (Plenum, New York, 1987).
- 4) M. Naito, R.H. Hammond, B. Oh, M.R. Hahn, J.W.P. Hsu, P. Rosenthal, A.F. Marshall, M.R. Beasley, T.H. Geballe e A. Kapitulnik presentato a *J. Mat. Res.*.
- 5) M. Hong, S.H. Liou, J. Kwo, B.A. Davidson, in corso di pubblicaz. su *Appl. Phys. Lett.*.
- 6) D. Dijkkamp, T. Venkotesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, preprint.
- 7) J. Kwo, T.C. Hsieh, R.M. Fleming, M. Hong, S.H. Liou, B.A. Davidson, L.C. Feldman, presentato a *Phys. Rev. B Rapid Comm.*.
- 8) P.H. Kobrin, J.F. De Natale, R.M.Honsley, J.F.Flintoff e A.B. Harker, in corso di pubblicazione su *Advanced Ceramic Materials*.
- 9) J.L. Makous, L. Maritato, C.M. Falco, J.P. Cronin, G.P. Rajendran, E.V. Uhlmann, D.R.Uhlmann, presentato a *Appl. Phys. Lett.*.
- 10) C.M. Falco, *J. Phys. (Paris)* 45,C5-499 (1984).
- 11) W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, "BackScattering Spectroscopy" (1978), Academic, New York.
- 12) H.P. Keng, L.E. Alexander "X-Ray diffraction procedures", 2nd Edition, (1974), Wiley, New York.
- 13) K.E. Gray, M.E. Hawley, E.R. Moog, *Proceedings of the Novel Mechanisms of Superconductivity* Edity da S.A. Wolf e V.Z. Kresin (Plenum, New York, 1987).
- 14) R. Bhadra, T.O. Brun, M.A. Beno, B. Drabowski, D.G. Hinks, J.Z. Liu, J.D. Jorgensen, I.K. Shuller, C. Segre, L. Soderhalm, B. Keal, T.M. Williams, K. Zhang e M. Grimsditch, preprint.
- 15) T.R. Dinger, T.K. Worthington, W.J. Gallagher, R.L. Sandstrom, *Phys. Rev. Lett.* 58, No 25, 2687, 1987.
- 16) P. Chaudari, R.H. Kock, R.B. Laibowitz, T.R. McGuire, R.J. Gambino, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2684, (1987).
- 17) J.F. Kwok, L. Venturini, D.S. Ginley e W.Fu, *Proceedings of the Novel Mechanisms of Superconductivity* Edity da S.A. Wolf e V.Z. Kresin (Plenum, New York 1987).
- 18) M. Tokumoto, H. Ihara, T. Matsubara, M. Hirabayashi, N. Terada, H. Oyenagi, K. Murata e Y. Kimura, presentato a *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 19) W. L. McMillan, *Phys. Rev.* Vol. 175, No 2, 559, 1968.
- 20) B.G. Bagley, L.H. Greene, J.M. Tarascon, G.W. Hull, presentato ad *Appl. Phys. Lett.*.