

05.4; 12

© 1992

ДИФфуЗИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ
„ТОНКАЯ ПЛЕНКА - ПЛЕНКА $YBaCuO$ ”С.М. Волошко, С.И. Сидоренко
И.М. Степанов

Рассматривая область возможного практического применения ВТСП, следует среди других обозначить одну важную технологическую проблему: разработку стабильных металлических контактов к слоям ВТСП, решение которой в значительной мере определяет надежность соединений ВТСП-элементов с измерительными приборами или источниками питания [1-3].

Металлические пленки в контакте с ВТСП могут выполнять также роль диффузионно-барьерного слоя [4, 5], быть составной частью джозефсоновских контактов [6] и т.д.

Анализ литературных данных показывает, что физические процессы, определяющие стабильность металлических контактов к системе $Y-Ba-Cu-O$ (и др.), требуют дальнейших систематических исследований, в частности представляет интерес изучение температурных воздействий (в интервале 293 - 973 К), которые могут иметь место в различных технологических процессах изготовления приборов, содержащих рабочие ВТСП-элементы. Эти температурные воздействия могут существенным образом повлиять на свойства переходного слоя в системах „металл-ВТСП” и, как следствие этого, на свойства элемента в целом. Система „ $Ni-YBaCuO$ ” была выбрана как модельная система, удобная для развития методик изучения таких специфических объектов и апробации представлений о закономерностях диффузионных процессов, установленных ранее [7-9], применительно к многокомпонентным системам.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния термической обработки в вакууме ($P = 2 \cdot 10^{-2}$ Па) при температурах 373-773 К на концентрационно-фазовые неоднородности и удельное электросопротивление никелевых контактов к тонким пленкам системы $Y-Ba-Cu-O$.

Пленочные образцы системы $Y-Ba-Cu-O$ толщиной 500 нм были получены магнетронным методом аналогично [10] на подложки из ситалла ($T_{\text{подл}} = 873$ К) марки СТ 50-1 при токе и напряжении разряда 1.5 А и 300 В соответственно. При этом использовалась мишень состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ производства Уральского завода химических реактивов, получаемая холодным прессованием по методу „золь-гель” (ТУ 6-09-02-487-89).

Слой Ni толщиной 200 нм на поверхность пленки $Y-Ba-Cu-O$ напылялся электронно-лучевым испарением при $T_{\text{подл}} = 293$ К в вакууме $2 \cdot 10^{-4}$ Па ($J = 170$ А, $U = 5.8$ кВ).

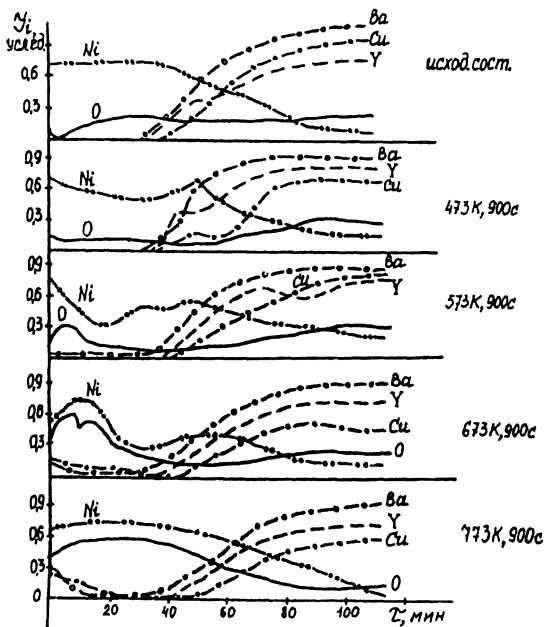


Рис. 1. Зависимости интенсивности тока вторичных ионов от времени распыления для образцов „YBaCuO-Ni“ после отжига в вакууме при различных температурах.

С целью определения концентрационных профилей компонентов применялся метод масс-спектрометрии вторичных ионов [11]. Послойный анализ проводился на установке МС 7201 М с использованием первичных ионов Ar^+ с энергией 4кэВ и плотностью ионного тока 0.4 mA/cm^2 . Использовались также рентгеноструктурный анализ в излучении медного анода и фазовый электронографический анализ „на отражение“ (при ускоряющем напряжении 75 кВ). Электросопротивление образца в целом измерялось четырехзондовым методом в интервале температур 373–773 К.

На рис. 1 представлены данные метода МСВИ об интенсивности токов вторичных ионов компонентов от времени распыления образцов YBaCuO после термообработки в вакууме.

В исходном состоянии и при отжиге в вакууме, вплоть до 473 К, наблюдается диффузионное проникновение атомов Ni в пленку металлоксида. Однако, если в исходном состоянии Ni, по данным метода МСВИ, равномерно распределяется по толщине (из этого, однако, не следует, что никель равномерно распределен по объему слоя Y-Ba-Cu-O), то при $T=473 \text{ K}$ и времени отжига $\tau=900 \text{ с}$ фиксируется всплеск интенсивности тока вторичных ионов Ni^+ на границе раздела пленок.

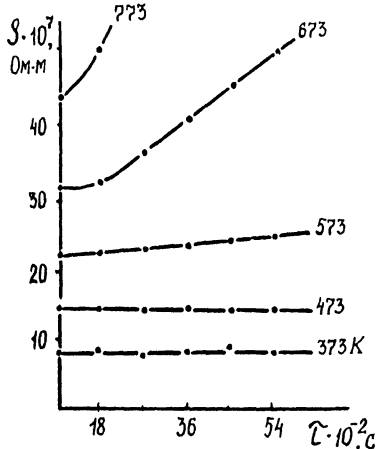


Рис. 2. Временные зависимости удельного электросопротивления для образцов „YBaCuO-Ni“, отожженных в вакууме.

Данные об удельном электросопротивлении (рис. 2) свидетельствуют, что конденсаты Ni в качестве контакта термически стабильны в интервале температур 373–473 К при изотермической выдержке в вакууме в течение 7300 с.

Повышение температуры отжига до 573 К (по данным МСВИ) приводит к массопереносу атомов Ва в пленку Ni (рис. 1). На границе раздела слоев максимум интенсивности тока вторичных ионов Ni⁺ „размывается“. Так как параметр решетки Ni при этом практически не изменяется по сравнению с исходным состоянием (см. таблицу), то можно сделать вывод об отсутствии диффузионного потока атомов Ва в пленку Ni по объемному механизму.

Данные рентгеноструктурного анализа о параметре решетки Ni (Å) для образца YBaCuO-Ni

| Исходное состояние | Температура отжига T, К; $\tau_{\text{отж.}} = 900$ с. | | | | |
|--------------------|--|-------|-------|-------|-----|
| | 373 | 473 | 573 | 673 | 773 |
| 3.521 | 3.522 | 3.521 | 3.519 | 3.514 | - |

Термообработка в вакууме при 673 К в течение 900 с способствует проникновению атомов Си сквозь слой Ni. Концентрация бария на внешней поверхности изменяется несущественно по сравнению с температурой 573 К. Значение удельного электросопротивления никеля при этом возрастает. Параметр решетки Ni после отжига в указанных условиях уменьшается, следовательно атомы Си и Ва проникают в пленку Ni одновременно по зерногранич-

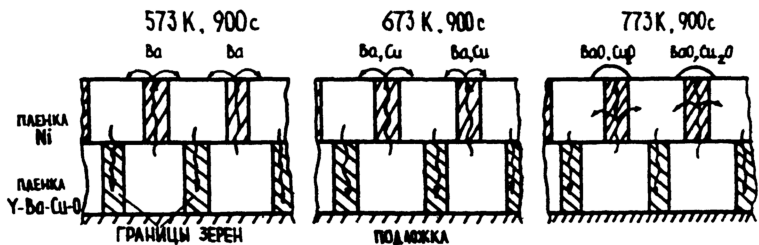
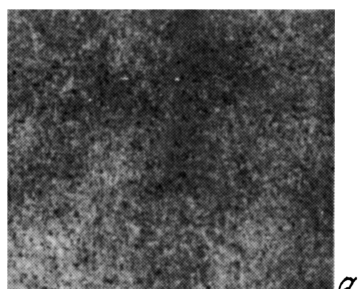
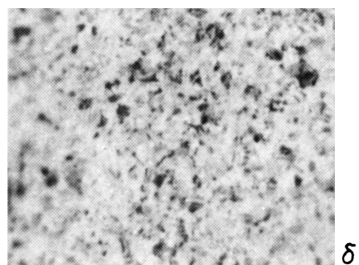


Рис. 3. Схематическое изображение диффузионных процессов в тонкопленочной системе „YBaCuO-Ni“.



$\times 23300$



$\times 23300$

α

δ

Рис. 4. Микроструктура вакуумно-осажденного слоя Ni в исходном состоянии (а) и после отжига при 773 К в течение 900 с (б).

ному и объемному механизму, принятым для описания диффузионных процессов в многослойных металлических системах [12].

При 773 К наблюдается повышение процентного содержания атомов Ba и Cu в поверхностной области образца YBaCuO-Ni. Фаза Ni не фиксируется рентгенографически, что свидетельствует об интенсивной взаимной диффузии компонентов системы Ni-YBaCuO по объемному механизму. Удельное электросопротивление скачкооб-

разно увеличивается, начиная с первых минут отжига. Результаты электронографического анализа „на отражение“ свидетельствуют о формировании на поверхности исследуемого образца оксидов Ва и Си.

Таким образом, сопоставляя данные рентгеноструктурного анализа, характеризующие объемную диффузию, и данные метода МСВИ, дающие усредненный по площади химический состав, можно сделать вывод, что перенос атомов Ва и Си в процессе отжига при $T=373-573$ К происходит главным образом по границам зерен Ni (рис. 3). Скорость этого движения определяется размером зерен и плотностью их границ. Микроструктура вакуумно осажденного слоя Ni приведена на рис. 4.

Полученные результаты о характере диффузионных процессов согласуются с представлениями [8, 13, 14] о массопереносе, как о многостадийном процессе, в частности, с представлениями о том, что процессы фазообразования (в нашей работе оксиды бария и меди), протекающие на внешней поверхности, играют существенную роль в развитии диффузионных процессов в тонких пленках и выступают в качестве дополнительной (наряду с градиентом концентрации) движущей силы процесса массопереноса атомов материала „нижнего“ слоя через „верхний“.

Если выходящий на поверхность диффузانت отводится (по механизму поверхностной диффузии) в направлении от стыка „граница зерна-поверхность“, или связывается в оксиды, то градиент концентрации не снижается, и движущая сила процесса, обусловленная градиентом концентраций, продолжает действовать достаточно долго.

Таким образом, при исследовании двухслойной композиции „YBaCuO-Ni“ субмикронной толщины в интервале температур 373-773 К экспериментально подтверждена многостадийная модель диффузии (т.е. совокупность процессов, в ходе которых осуществляется массоперенос), включающая в себя: а) диффузию атомов Ва, а затем Си по границам зерен Ni; б) последовательный выход атомов диффундирующих компонент на внешнюю поверхность Ni; в) накопление диффузантов в приповерхностной области и их окисление; г) проникновение Ва и Си из граничных прослоек вглубь зерен Ni.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Mizushima K., Sagoi M., Miura T., Yoshida J. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 13. P. 1101.
- [2] Tzeng Y., Holt A., Ely R. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 2. P. 155.
- [3] Ekin J., Panson A. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 4. P. 331.
- [4] Губкин М.К., Панкратов А.И., Оболонская Л.Н. и др. В кн.: Тез. П Всес. конф. по ВТСП, Киев: Наукова думка, 1989. Т. 2. С. 305.

- [5] Nakajima H., Yamagushi S., Jnasaki K. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 15. P. 1437.
- [6] Куприянов М.Ю. // Сверхпроводимость: Физика, химия, техника. 1989. Т.2. № 11. С. 136.
- [7] Сидоренко С.И., Белоус М.В., Богданова А.Ф. // Изв. АН УССР, сер. Неорганические материалы. 1987. Т.23. № 8. С. 1386.
- [8] Сидоренко С.И. // Изв. АН СССР, сер. Металлы. 1987. № 4. С. 138.
- [9] Волошко С.М., Красюк А.Д., Сидоренко С.И., Черепин В.Т. // Металлофизика. 1987. Т.9. № 4. С. 59.
- [10] Geerk J., Linker G., Meyer O. // Materials Science Reports. 1989. V. 4. P. 193.
- [11] Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приемы для анализа поверхности материалов, Киев: Наукова думка, 1982. 399 с.
- [12] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакция / Под ред. Дж. Поуга. К.Ту, Дж. Мейера. -М.: Мир. 1982. 576 с.
- [13] Сидоренко С.И., Котенко И.Е. // Металлофизика. 1986. Т. 6. № 2. С. 54.
- [14] Сидоренко С.И., Белоус М.В., Волошко С.М., Красюк А.Д. // Металлофизика. 1986. Т. 6. № 5. С. 60.

Поступило в Редакцию
7 мая 1991 г.
В окончательной редакции
16 декабря 1991 г.