

# Исследование изменений состава мишени высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O при ионном распылении

© А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, М.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Д.В. Мастеров

Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Поступила в Редакцию 22 июня 1999 г.

В окончательной редакции 6 сентября 1999 г.)

Методом электронной оже-спектроскопии исследуется элементный профиль мишеней высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O, подвергшихся ионно-плазменному распылению в магнетронной напылительной системе и ионно-лучевому распылению в камере оже-спектрометра. Установлено, что во всех случаях имеет место преимущественное распыление меди с образованием поверхностного измененного слоя и области обеднения медью. Предполагается, что формирование этой области происходит в результате интенсивной диффузии меди из объема к поверхностному измененному слою вследствие градиента концентрации.

Работа выполнена в Институте физики микроструктур РАН в рамках программ ГКНТ "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (направление "Сверхпроводимость", проект № 98064), "Поверхностные атомные структуры" и при поддержке РФФИ (грант № 99-02-18037).

В работах [1–4] в результате анализа диаграмм состав–свойство было установлено, что оптимум сверхпроводящих свойств Y-Ba-Cu-O (YBCO) пленок, полученных in-situ, не соответствует стехиометрическому составу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и расположен в области составов, сильно обогащенных медью и менее сильно — иттрием (области атомных соотношений  $Cu/Ba \approx 2.2–3.5$  и  $Ba/Y \approx 1.0–1.5$  соответственно). Дело в том, что в области стехиометрии существует большая вероятность процессов катионного разупорядочения в элементарной ячейке YBCO (замещение иттрия барием и формирование вакансий атомов меди), которые искажают решетку и резко снижают сверхпроводящие свойства пленок [2,5]. В результате этого YBCO-пленки стехиометрического состава с "гладкой" поверхностью (согласно [3], отклонения состава от 123 не должны превышать 1%) обладают более низкими электрическими параметрами [6–8]. С другой стороны, избыток меди и иттрия в YBCO-пленках с высокими электрическими параметрами формируется в виде частиц вторичных фаз, наличие которых крайне нежелательно для большинства технических применений. Таким образом, катионный состав определяет практически все свойства YBCO-пленок: электрические параметры, микроструктуру, фазовый состав и поверхностную морфологию. Причем оптимальные составы, соответствующие различным параметрам YBCO-пленок, не совпадают. Очевидно, что получение YBCO-пленок с заданными свойствами возможно только при понимании особенностей формирования катионного состава пленок в ходе их роста. Это относится в первую очередь к технологиям получения YBCO-пленок, использующим многокомпонентные моноисточники материала (лазерное испарение, ионное распыление), поскольку в этом случае отсутствует возможность управления эмиссией каждого компонента, как например в технологиях MOCVD и со-evaporation. Однако в настоящее время напылительные системы, использующие моноисточники,

получили наибольшее распространение прежде всего благодаря своей простоте и надежности, как например цилиндрическая магнетронная распылительная система (ICMS) [9].

Одной из причин отклонения состава пленки от исходного состава многокомпонентной мишени при ионном распылении может быть изменение состава мишени в результате преимущественного распыления и селективной диффузии компонентов из объема мишени в поверхностный измененный слой [10]. Настоящая работа посвящена исследованиям изменений состава YBCO-мишени, происходящих в результате магнетронного распыления в ICMS-системе, а также в результате ионно-лучевого распыления в оже-спектрометре.

## 1. Эксперимент

Исследования изменений элементного состава YBCO-мишеней были проведены с использованием электронного оже-спектрометра "ЭСО-3". Энергия зондирующего электронного пучка составляла 3 keV, диаметр области детектирования —  $5 \mu m$ . Остаточное давление в аналитической камере не превышало  $5 \cdot 10^{-8}$  Pa. Анализировались оже-линии (126 eV), Ba (600 eV) и Cu (920 eV). В качестве эталона использовалась керамика КИБ-1 (ТУ 48-0531-390-88) состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , являющаяся исходным материалом мишеней. Поскольку диаметр области оже-детектирования  $\sim 5 \mu m$ , а наиболее вероятный размер зерна керамики СКИБ-1  $\sim 1 \mu m$ , предполагается, что какие-либо локальные неоднородности не влияют на результаты измерений. Исследовались изменения состава YBCO-мишеней, произошедшие в результате ионно-лучевого распыления непосредственно в оже-спектрометре и в результате магнетронного распыления в ICMS-системе. Исследование изменений катионного

состава YBCO-мишеней в результате ионно-лучевого распыления проводилось методом послойного анализа. Используемая в данной работе методика послойного оже-анализа высокого разрешения подробно описана нами ранее в [11]. Элементный профиль был получен путем распыления поверхности стехиометрической мишени  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергиями 2 keV под углом  $46^\circ$ . Плотность ионного тока на мишень составляла  $\sim 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Диаметр распыляемой области  $\sim 2 \text{ mm}$ . Скорость распыления мишени в таком режиме составляла  $\sim 4 \text{ nm}/\text{min}$ . В этом режиме происходят заметные изменения состава в приповерхностном слое мишени, обусловленные преимущественным распылением. При магнетронном распылении на мишени выделялась плотность мощности  $\sim 14 \text{ W}/\text{cm}^2$ , напряжение на мишени составляло  $\sim 150 \text{ V}$ , давление рабочего газа —  $\sim 40 \text{ Pa}$ . Скорость распыления мишени в таком режиме составляла  $\sim 150 \text{ nm}/\text{min}$ . Анализировались элементы мишеней с глубиной зоны эрозии 1.5 и 3.5 mm. Для детального исследования распределения состава в поверхностном измененном слое мишеней, подвергшихся магнетронному распылению, проводился послойный оже-анализ образцов в области зоны эрозии путем распыления поверхности пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергиями 0.5 keV под углом  $46^\circ$ . Как показало исследование эталона, изменения состава YBCO-мишени, вносимые послойным анализом в этом режиме, пренебрежимо малы по сравнению с изменениями, произошедшими в результате магнетронного распыления. Для исследования распределения состава на больших глубинах проводился послойный оже-анализ образцов с энергией распыляющих ионов 2 keV. Во всех случаях калибровка скорости распыления при послойном анализе осуществлялась с использованием YBCO-пленки известной толщины. С целью исследования распределения состава в объеме мишеней, подвергшихся магнетронному распылению, были приготовлены поперечные сколы элементов мишеней в области зоны эрозии. Исследовалось пространственное распределение отношений концентраций Cu/Ba путем измерения интенсивностей (peak-to-peak) сигнала элементов вдоль поверхности поперечного скола. В качестве эталона использовался скол керамики КИБ-1.

## 2. Результаты эксперимента

Рассмотрим вначале изменения катионного состава, происходящие в YBCO-мишени в результате ионно-лучевого распыления. На рис. 1, *a* представлен элементный профиль мишени, полученный методом послойного анализа. Видно, что в данном режиме распыления YBCO-мишени имеет место преимущественное распыление меди и иттрия. Известно, что преимущественное распыление наблюдается при распылении многокомпонентной мишени, когда отдельные компоненты распы-

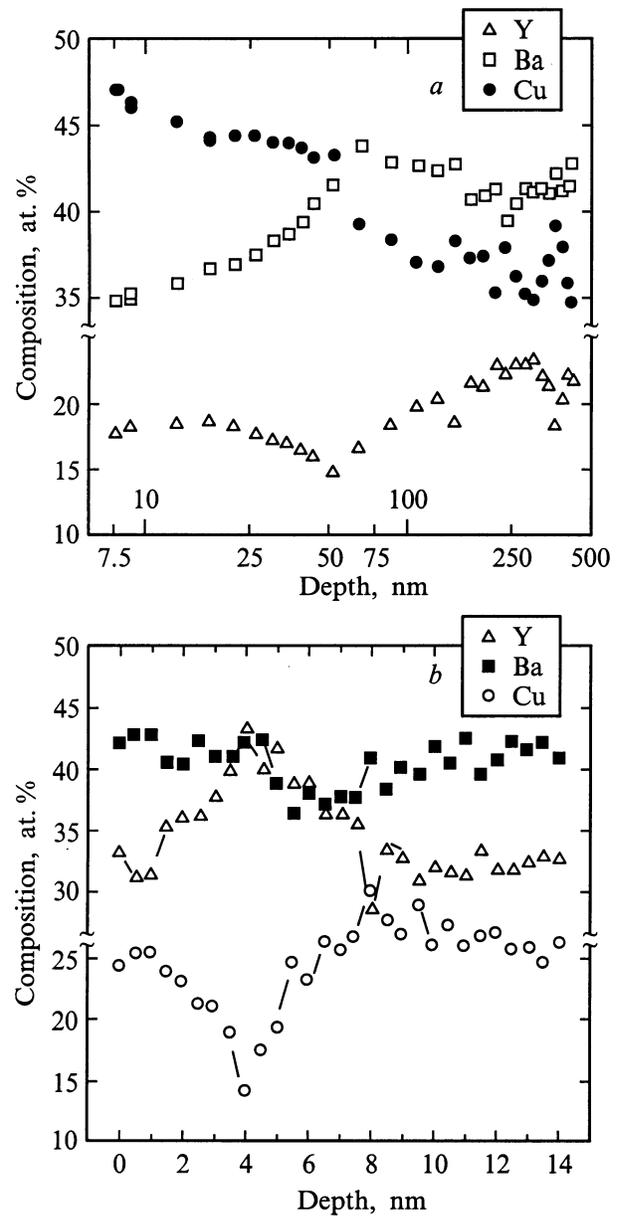


Рис. 1. Элементный профиль YBCO-мишеней, подвергшихся ионному распылению: *a* — ионно-лучевое распыление; *b* — магнетронное распыление (глубина зоны эрозии 3.5 mm).

ляются непропорционально поверхностной концентрации вещества, и обусловлено в основном следующими факторами: 1) различием в массах атомов компонентов мишени, вызывающим различие длин каскадов столкновений, и 2) различием в поверхностной энергии связи или в химической энергии связи между компонентами мишени [12]. Преимущественное удаление одного из компонентов с поверхности приводит к образованию так называемого поверхностного измененного слоя. При достаточно низких температурах, когда диффузия из объема незначительна, измененный слой сохраняет определенную толщину и могут быть достигнуты равно-

весные условия, при которых распыленное количество каждого из компонентов пропорционально концентрации последнего в объеме. Тогда вещество, теряемое мишенью, имеет состав, идентичный объемному. Картина меняется, если при достаточно высоких температурах и/или высоких коэффициентах диффузии массоперенос одного из компонентов из объема к поверхностному измененному слою вследствие возникающего градиента концентрации начинает преобладать над обеднением из-за преимущественного распыления. Это означает, что распыление происходит уже не в равновесном режиме, т.е. состав распыляемого материала уже не соответствует составу в объеме, а состав в объеме постоянно изменяется. Из рис. 1, *a* видно, что в нашем случае формируется поверхностный измененный слой глубиной  $\sim 50$  nm, обогащенный барием. Однако равновесные условия распыления не достигаются. При дальнейшем распылении мишени происходит заметное уменьшение поверхностной концентрации меди (от  $\sim 43$  до  $\sim 37\%$ ) и обусловленное этим увеличение поверхностной концентрации иттрия. Это свидетельствует о наличии массопереноса меди из объема к поверхностному измененному слою под действием градиента концентрации. Из рис. 1, *a* видно, что область обеднения медью простирается на глубину до  $\sim 200$  nm.

На основе полученных данных можно оценить относительные коэффициенты распыления и относительные поверхностные энергии связи YBCO-компонентов, а также коэффициент диффузии меди. В соответствии с [12] при преимущественном распылении многокомпонентного материала выполняется соотношение

$$Y_A^c/Y_B^c = (c_A/c_B)/(c_A^s/c_B^s), \quad (1)$$

где  $Y_i^c$  — коэффициент распыления компонента,  $c_i$  — объемная и  $c_i^s$  — поверхностная концентрация  $i$ -го компонента. В качестве  $c_i^s$  будем использовать значения концентраций на глубине поверхностного измененного слоя  $\sim 50$  nm (рис. 1, *a*), в качестве  $c_i$  — стехиометрические значения концентраций YBCO-компонентов ( $c_Y = 17$ ,  $c_{Ba} = 33$ ,  $c_{Cu} = 50\%$ ). Из выражения (1) получаем следующие соотношения коэффициентов распыления YBCO-компонентов:

$$Y_{Cu}^c/Y_Y^c = 1.75, \quad Y_{Cu}^c/Y_{Ba}^c = 1.68, \quad Y_{Ba}^c/Y_Y^c = 1.04.$$

Поскольку энергия распыляющих ионов (2 keV) соответствует режиму линейных каскадов, можно воспользоваться моделью Андерсена–Зигмунда [13], согласно которой

$$Y_A^c/Y_B^c = (M_B/M_A)^{2m} (U_B/U_A)^{1-2m}, \quad (2)$$

где  $M_i$  и  $U_i$  — масса и поверхностная энергия связи атома  $i$ -го компонента,  $m$  — параметр, зависящий от потенциала взаимодействия падающий ион–атом мишени, обычно  $0 \leq m \leq 0.2$ . При расчетах положим  $m = 0.2$ , т.е. будем предполагать, что помимо поверхностной энергии

связи в процесс преимущественного распыления вносит вклад и массовый фактор, поскольку масса атомов меди примерно в 1.5 раза меньше атомов иттрия и более чем в два раза — атомов бария. Из выражения (2), используя полученные из (1) значения соотношений коэффициентов распыления, получаем следующие значения соотношений поверхностных энергий связи YBCO компонентов:

$$U_Y/U_{Cu} = 2.04, \quad U_{Ba}/U_{Cu} = 1.42, \quad U_Y/U_{Ba} = 1.43.$$

Коэффициент диффузии меди  $D$  можно оценить, воспользовавшись диффузионными моделями Пикеринга (термическая диффузия) [14] и Хо (термическая и радиационно-ускоренная диффузия) [15]. В соответствии с этими моделями эффективная толщина обедненной зоны, образующейся в результате диффузии одного из компонентов многокомпонентной мишени к поверхностному измененному слою, определяется выражением

$$\delta = D/u, \quad (3)$$

где  $u$  — скорость эрозии мишени. В нашем случае скорость распыления мишени в режиме послойного анализа  $u = 4$  nm/min. В соответствии с данными на рис. 1, *a*  $\delta \approx 200$  nm, тогда  $D = 1.3 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/c.

Рассмотрим теперь изменения катионного состава, происходящие в YBCO-мишени в результате магнетронного распыления. на рис. 1, *b* представлен элементный профиль YBCO-мишени с глубиной зоны эрозии  $\sim 3.5$  mm, полученный методом послойного анализа. Как уже отмечалось выше, используемый режим послойного анализа не вносит изменений в профиль, сформированный магнетронным распылением. Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Слой от поверхности до глубины  $\sim 4$  nm образован, по-видимому, веществом, осевшим на поверхность мишени за счет обратной диффузии из рабочего газа после выключения разряда. Обратные потоки на мишень должны быть существенными, поскольку простые оценки длин направленного движения распыленных атомов YBCO-компонентов при используемых давлениях рабочего газа ( $\sim 40$  Pa) дают величины порядка 1 mm. Следующие 2 nm на элементном профиле соответствуют поверхностному измененному слою, обедненному медью. Следовательно, в используемом режиме магнетронного распыления, так же как и при ионно-лучевом распылении, имеет место преимущественное распыление меди. Из рис. 1, *b* видно, что состав объема мишени сильно отличается от исходного стехиометрического ( $c_Y = 17$ ,  $c_{Ba} = 33$ ,  $c_{Cu} = 50\%$ ). Это указывает на то, что равновесные условия распыления не достигаются. Как и при ионно-лучевом распылении, происходит диффузия меди из объема мишени к поверхностному измененному слою. Используя данные рис. 1, *b*, рассчитаем относительные коэффициенты распыления YBCO-компонентов из выражения (1)

$$Y_{Cu}^c/Y_Y^c = 2.55, \quad Y_{Cu}^c/Y_{Ba}^c = 1.90, \quad Y_{Ba}^c/Y_Y^c = 1.34.$$

Используя данные рис. 1, *b*, можно также определить соотношения поверхностных энергий связи YBCO-компонентов. Поскольку при магнетронном распылении энергия распыляющих ионов ( $\sim 150$  eV) ниже диапазона энергий, в котором справедлива теория линейных каскадов [13], для расчетов будем применять модель Келли [16]. В модели Келли считается, что изменен состав лишь верхнего монослоя, атомам которого энергия при распылении передается так же, как и адсорбированным атомам. На наш взгляд, такая модель наиболее адекватно отражает условия магнетронного распыления в данном режиме, так как значительная часть распыленного вещества возвращается на поверхность мишени за счет обратной диффузии в рабочем газе и снова распыляется, находясь в адсорбированном состоянии. В соответствии с моделью Келли

$$Y_A^c/Y_B^c = [(c_A + c_B\gamma)/(c_B + c_A\gamma)](U_B/U_A), \quad (4)$$

где  $\gamma = 4M_A/M_B/(M_A + M_B)^2$ . Расчеты по формуле (4) дают

$$U_Y/U_{Cu} = 2.56, \quad U_{Ba}/U_{Cu} = 1.96, \quad U_Y/U_{Ba} = 1.33.$$

Отличие значений соотношений поверхностных энергий связи от результатов, полученных по формуле (2), отражает указанную выше специфику состояния распыляемой поверхности мишени при магнетронном распылении в используемом режиме. Видно, что поверхностная энергия связи атомов меди здесь, по сравнению с невозмущенной мишенью, еще ниже.

Послойный оже-анализ мишени с глубиной зоны эрозии 3.5 mm, проведенный с энергией распыляющих ионов  $Ar^+$  2 keV, показал, что границы области диффузионного обеднения медью находятся глубже  $1.5 \mu m$ . Поэтому для исследования распределения состава в объеме мишеней, подвергшихся магнетронному распылению, были приготовлены поперечные сколы элементов мишеней в области зоны эрозии. Исследовалось пространственное распределение отношений концентраций Cu/Ba путем измерения интенсивностей (peak-to-peak) сигналов элементов вдоль поверхности поперечного скола. На рис. 2, *a* и *b* представлены значения отношений Cu/Ba (в формульных единицах) в объеме мишеней с глубиной зоны эрозии 1.5 и 3.5 mm соответственно. Штриховая линия соответствует эталонному значению  $Cu/Ba = 1.5$ , измеренному на сколе керамики КИБ-1. Символы погрешности показывают максимальные допустимые отклонения значений Cu/Ba в составе керамики КИБ-1 по ТУ 48-0531-390-88 ( $\sim 7\%$ ). Сплошная кривая на рис. 2, *b* представляет собой сглаживающий полином второй степени. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. В процессе магнетронного распыления возникают существенные изменения состава мишени на значительную глубину. В мишени с глубиной эрозии 1.5 mm (рис. 2, *a*) обнаружено обеднение медью глубиной порядка  $100 \mu m$ , содержание меди у поверхности зоны эрозии около 90% от эталона. В мишени

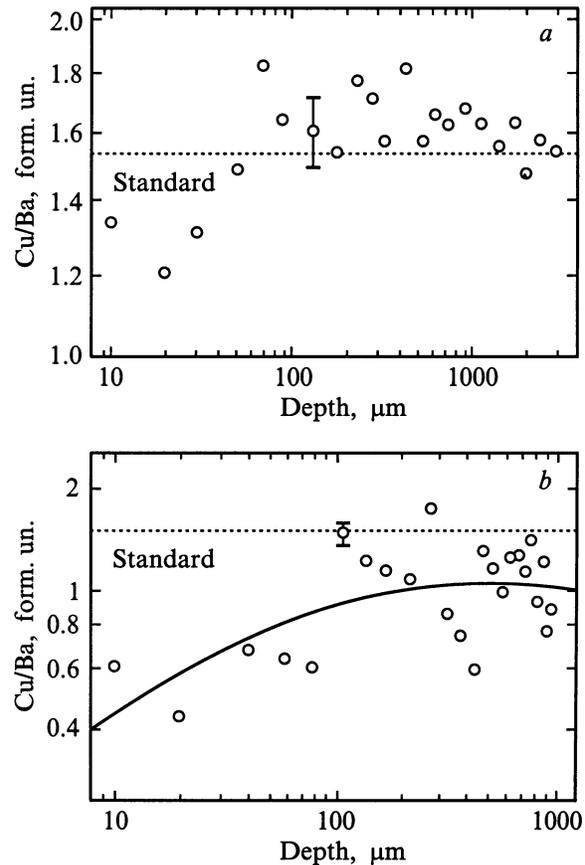


Рис. 2. Распределение состава в объеме YBCO-мишеней, подвергшихся магнетронному распылению: *a, b* — глубина зоны эрозии 1.5 и 3.5 mm соответственно.

с глубиной зоны эрозии 3.5 mm (рис. 2, *b*) обеднение медью наблюдается на всю глубину оставшейся части мишени ( $\sim 1000 \mu m$ ), содержание меди у поверхности не превышает 30% от эталона. В поверхностной области эти результаты хорошо согласуются с исследованиями мишеней методом послойного оже-анализа. Из выражения (3), используя данные рис. 2, *a*, можно оценить коэффициент диффузии меди  $D$ . При  $\delta = 100 \mu m$  получаем  $D \approx 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Однако на основе данных рис. 2, *b* можно сделать вывод, что в случае распыления мишени до глубины эрозии 3.5 mm вообще не достигается стационарный (т.е. с  $\delta = \text{const}$ ) режим распыления.

### 3. Обсуждение результатов

Полученные значения  $D$  и  $\delta$  указывают на то, что как при магнетронном, так и при ионно-лучевом распылении YBCO-мишеней имеет место интенсивная диффузия меди из объема мишени к поверхностному измененному слою. Для сравнения приведем результаты исследования профиля концентрации сплава 52 at% Ni–Cu после бомбардировки ионами  $Ar^+$  с энергиями 500 eV [17]. При

температуре мишени  $400^\circ\text{C}$  и флуенсе  $7.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$  в поверхностной области формируется обедненный медью слой с  $\delta \approx 3 \mu\text{m}$ , что соответствует коэффициенту диффузии меди  $D \approx 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ . Наши значения  $D$  почти на два порядка величины выше в случае ионно-лучевого распыления и на четыре порядка — в случае магнетронного распыления. По-видимому, здесь необходимо учитывать особенности структуры YBCO-мишени, которая представляет собой спеченную керамику с плотностью  $\sim 4.5 \text{g/cm}^3$ . Расчетное значение плотности монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \sim 6.3 \text{g/cm}^3$ . Это указывает на то, что большая доля объема мишени приходится на поры и, следовательно, возможна интенсивная диффузия в объеме по поверхностям кристаллитов.

Вывод о массопереносе в объеме YBCO-мишени при ионно-лучевом распылении в оже-спектрометре оказался для нас довольно неожиданным, поскольку в указанном режиме послыного анализа мишень практически не разогревается. По-видимому, в данном случае диффузия носит радиационно-стимулированный характер. Мы допускаем, что немонотонный характер элементного профиля на глубинах  $\sim 50 \text{nm}$  (рис. 1, а) может быть обусловлен ростом коэффициента диффузии вследствие накопления радиационных дефектов. Здесь следует заметить, что кинетическая модель преимущественного распыления Хо, используемая нами для оценки коэффициентов диффузии, помимо обычной термической предполагает также и радиационно-ускоренную диффузию. Для подтверждения массопереноса в объеме YBCO-мишени при ионно-лучевом распылении в указанном режиме планируется провести дополнительные исследования.

Что касается причин значительного массопереноса меди в YBCO-мишени при магнетронном распылении, то на данном этапе исследований на этот вопрос также нельзя дать исчерпывающего ответа. Прежде всего необходимо учитывать, что в процессе магнетронного распыления в указанном режиме YBCO-мишень может разогреваться до достаточно высоких температур. Оценки дают температуру мишени в диапазоне  $150\text{--}500^\circ\text{C}$ . При этом диффузия протекает более интенсивно. Кроме того, мы предполагаем, что при магнетронном распылении в указанном режиме образуются дефекты, стимулирующие диффузию: радиационные дефекты и вакансии атомов кислорода. Согласно [18], радиационно-ускоренная диффузия приводит к существенным изменениям состава многокомпонентной мишени при ионном распылении, если температура мишени находится в диапазоне  $0.2 \leq T \leq 0.6T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления. Поскольку для YBCO-монокристалла  $T_m \approx 950^\circ\text{C}$  [19], и с учетом вышеприведенных данных по температуре мишени, в нашем случае указанное соотношение выполняется. Образование вакансий атомов кислорода характерно именно для YBCO-материала. Известно, что воздействия различного рода, в том числе и достаточно мягкие, могут приводить к потере кислорода и образованию кислородных вакансий в цепочках Cu-O в элементарной ячейке YBCO [20–23].

Таким образом, как при магнетронном, так и при ионно-лучевом распылении вследствие высокой пористости YBCO-мишени, по-видимому, имеет место интенсивная диффузия по поверхностям кристаллитов, а диффузия в объеме кристаллитов стимулируется формированием радиационных дефектов и вакансий атомов кислорода. При магнетронном распылении диффузия протекает более интенсивно за счет разогрева мишени. Все это объясняет аномально высокие значения коэффициентов диффузии, определенные из наших экспериментов.

Результаты исследований, представленные в данной работе, свидетельствуют о том, что существенные изменения в составе многокомпонентной мишени, происходящие вследствие селективной диффузии из объема к поверхностному измененному слою, являются типичным эффектом при получении YBCO-пленок методами ионного распыления вообще и магнетронного распыления в частности. Очевидно, что в этой связи очень важным является понимание того, каким образом изменения, происходящие в составе мишени, могут влиять на свойства формируемых YBCO тонких пленок. Прежде всего, необходимо еще раз подчеркнуть, что оптимальным сверхпроводящим свойством YBCO-пленок находится в области составов, сильно обогащенных медью (атомные соотношения Cu/Ba  $\approx 2.2\text{--}3.5$ ). Причем сверхпроводящие свойства YBCO-пленок изменяются несущественно при изменении состава от указанных до стехиометрических значений и катастрофически ухудшаются, только когда содержание меди становится ниже стехиометрии [2,5]. По-видимому, при магнетронном напылении в результате преимущественного распыления меди в течение длительного времени (десятки часов, согласно [24–26]) получаются YBCO-пленки, обогащенные медью и, следовательно, со сверхпроводящими свойствами, близкими к оптимальным. Кроме того, мы предполагаем, что помимо преимущественного распыления меди состав YBCO-пленок в большой мере, а возможно и в первую очередь, определяется процессом селективного испарения бария с поверхности конденсации. В [27] нами было показано, что при температурах подложки выше  $\sim 700^\circ\text{C}$  начинается заметное обеднение YBCO-пленок барием. Оптимизация температуры подложки в соответствии с определенным (текущим) составом мишени позволяет получать YBCO-пленки с оптимальным составом и, следовательно, оптимальными сверхпроводящими свойствами. Нами были получены высококачественные YBCO тонкие пленки (температура нуля сопротивления  $\sim 90 \text{K}$  и плотность критического тока  $\sim 2 \text{MA/cm}^2$  при  $77 \text{K}$ ) даже тогда, когда содержание меди в объеме мишени уже не превышало 50% от стехиометрии (рис. 1, б).

Результаты исследований, представленные в данной работе и в [27–29], позволяют систематизировать процессы, формирующие катионный состав YBCO-пленок в ходе их роста, следующим образом: 1) использование напылительных систем off axis конфигурации (в частности, ICMS) исключает изменения катионного состава вследствие бомбардировки растущей пленки высоко-

энергетическими частицами (ионами кислорода и вторичными электронами), ускоренными в поле мишени; 2) изменения катионного состава пленок вследствие селективного рассеяния и диффузии распыленных атомов YBCO-компонентов рабочим газом в типичных режимах получения пленок не превышают 15% [28]; 3) изменения катионного состава пленок, обусловленные селективной десорбцией адатомов меди и бария с поверхности растущей пленки в результате бомбардировки ионами плазмы, ускоренными в поле плавающего потенциала подложки, могут достигать 30% [29]; 4) изменения катионного состава пленок, обусловленные преимущественным распылением и селективной диффузией в объеме мономишени, могут достигать 50%; 5) изменения катионного состава пленок, обусловленные селективным реиспарением бария с поверхности растущей пленки при температуре роста около 700°C [27], являются, по-видимому, наиболее существенными, поскольку позволяют получать пленки оптимального состава с изменением температуры роста в узком диапазоне, даже если действуют процессы 1–4.

Таким образом, в результате исследований, описанных в данной работе, установлено, что при ионном распылении керамических мишеней высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O имеет место преимущественное распыление меди с образованием поверхностного измененного слоя, обедненного медью. В используемых режимах ионно-лучевого и магнетронного распыления происходит диффузия меди из объема к поверхностному измененному слою вследствие градиента концентрации, в результате чего состав объема мишени может существенным образом изменяться. Аномально высокие значения коэффициентов диффузии обусловлены, по-видимому, тем, что вследствие высокой пористости мишени имеет место интенсивная диффузия по поверхностям кристаллитов, а диффузия в объеме кристаллитов стимулируется формированием радиационных дефектов и вакансий атомов кислорода. При магнетронном распылении диффузия протекает более интенсивно за счет разогрева мишени. Результаты данной работы позволяют систематизировать процессы, формирующие катионный состав YBCO-пленок в ходе их роста. Проведенные исследования способствуют более глубокому пониманию процессов, происходящих при ионном распылении сложных многокомпонентных и кислородсодержащих соединений. Полученные результаты можно использовать в качестве практических рекомендаций, ограничивающих общее время распыления мишеней при получении тонких пленок YBCO заданного состава.

## Список литературы

- [1] E. Waffenschmidt, K.H. Waffenschmidt, F. Arndt, E. Boeke, J. Musolf, X. He, M. Hueken, K. Heime. *J. Appl. Phys.* **75**, 8, 4092 (1994).
- [2] B. Schulte, M. Maul, P. Haussler, H. Adrian. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 6, 633 (1993).
- [3] N.G. Chew, J.A. Edwards, R.G. Humphreys, J.S. Satchell, S.W. Goodyear, B. Dew, N.J. Exon, S. Hensen, M. Lenkens, G. Muller, S. Orbach-Werbig. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 2, 1167 (1995).
- [4] J. Hunder, O. Thomas, E. Mossang, P. Chaudouet, F. Weiss, D. Boursier, J.P. Senateur, M. Ostling, A. Gaskov. *J. Appl. Phys.* **74**, 7, 4631 (1993).
- [5] T. Yoshitake, W. Hattori, S. Tahara. *J. Appl. Phys.* **84**, 4, 2176 (1998).
- [6] J. Gao, W.H. Wong, J. Xhie. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 15, 2232 (1995).
- [7] R.A. Rao, Q. Gan, C.B. Eom, Y. Suzuki, A.A. McDaniel, J.W.P. Hsu. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 25, 3911 (1996).
- [8] C.S. Huang, T.Y. Tseng, B.C. Chung, C.H. Tsai, S.S. Hsu, I.N. Lin. *J. Appl. Phys.* **78**, 12, 7181 (1995).
- [9] А.К. Воробьев, Е.Б. Клюенков, В.В. Таланов, Э.Н. Ботин. *Письма в ЖТФ* **19**, 15, 12 (1993).
- [10] Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Нью-Йорк (1970); [Пер. с англ. / Под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Сов радио, М. (1977). Т. 1. 664 с.].
- [11] М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Н.Н. Салащенко, Н.И. Полешкин, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. *Письма в ЖТФ* **21**, 18, 1 (1995).
- [12] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. В.А. Молчанова. Мир, М. (1986). В. 2. 484 с.
- [13] N. Abdersen, P. Sigmund, K. Dan. *Vid. Selsk. Math. Fys. Medd.* **39**, 3, 1 (1974).
- [14] H.W. Pickering. *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 618 (1976).
- [15] P.S. Ho, J.E. Lewis, H.S. Wildman, J.K. Howard. *Surf. Sci.* **57**, 393 (1976).
- [16] R. Kelly. *Nucl. Instrum. Methods.* **132**, 335 (1976).
- [17] M. Shikita, R. Shimizu. *Surf. Sci.* **97**, L363 (1980).
- [18] N.Q. Lam. *Surface and Interface Analysis* **12**, 65 (1988).
- [19] Masaki Maeda, Mikio Kadoi, Takuro Ikeda. *J. J. Appl. Phys.* **28**, 8, 1417 (1989).
- [20] В.И. Симонов, В.Н. Молчанов, Р.А. Тамазян. В кн: Кристаллы. Рост, структура, свойства. Сб. научн. трудов. Наука, М. (1993). С. 56.
- [21] Atsushi Ando, Koichiro Saiki, Keiji Ueno, Atsushi Koma. *J. J. Appl. Phys.* **27**, 3, L304 (1988).
- [22] J.R. Gavaler, J. Talvacchio, R.W. Weinert. *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **5**, 2, 1173 (1995).
- [23] Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин. *Письма в ЖТФ* **24**, 1, 55 (1998).
- [24] T.I. Selinder, G. Larsson, U. Helmerson. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 22 (1987).
- [25] A.M. Kadin, P.H. Ballentine, J. Argana, R.C. Rath. *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **25**, 2, 2437 (1989).
- [26] H. Morita, K. Watanabe, Y. Murakami, Y. Koyanagi, K. Noto, H. Fujimori, Y. Muto. *J. J. Appl. Phys.* **28**, 4, L628 (1989).
- [27] Yu.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Kluevov, Yu.N. Nozdrin, V.V. Talanov, A.K. Vorobiev. *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **7**, 2, 1642 (1997).
- [28] M.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Kluevov, V.I. Luchin, D.V. Masterov, S.K. Saykov, A.K. Vorobiev. Presented at 98 Applied Superconductivity Conference. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* in press.
- [29] А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, М.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, В.И. Лучин, Д.В. Мастеров. *Письма в ЖТФ* **24**, 24, 13 (1998).