

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТЕХІОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ТОНКИХ ПЛІВОК $YBa_2Cu_3O_7$, ОТРИМАНИХ У РІЗНИХ РЕЖИМАХ ЛАЗЕРНОГО НАПИЛЕННЯ

І.Е. Качер¹, Ю.Я. Томашпольский², М.П. Чучман¹, О.К. Шуайбов¹,
Л.В. Месарош¹

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. А. Волошина, 54
e-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

²Фізико-хімічний інститут ім. Л.Карпова, вул. Обуха, 10, 103064 Москва, Росія

Досліджено мікростехіометричний склад плівок сполуки $YBa_2Cu_3O_7$, отриманих у різних режимах імпульсного лазерного напилення. Проаналізовано вплив режиму роботи лазера, температур підкладки і мішені на мікростехіометрію плівок, які напилюються. Показано, що плівки містять значну кількість крапель мікрOMETРОВОГО РОЗМІРУ. Виявлено, що краплі збагачені ітрієм та барієм, збіднені міддю, в той час як плівка між краплями навпаки – збагачена міддю та збіднена ітрієм та барієм. Дано рекомендації щодо оптимізації умов напилення.

Вступ

Багатокомпонентні, кисневмісні сполуки $YBa_2Cu_3O_7$ є високотемпературними надпровідниками (ВТНП) з фазовим переходом у ВТНП стан в області температур поблизу 90 К. У зв'язку з цим, існує можливість їх широкого практичного використання. До цього часу плівки ВТНП виготовляються багатьма методами [1-3], але повного подолання технологічних труднощів в їх отриманні не досягнуто. Найкращі властивості проявляють монокристалічні плівки, з повною відповідністю стехіометрії та необхідною орієнтацією кристалічної структури. Для отримання конденсатів з такими властивостями потрібні подальші фізичні дослідження і удосконалення способів контролю та управління властивостями плівки. Значною мірою цим вимогам задовольняє метод імпульсного лазерного напилення, тому й не дивно, що цей метод привертає значну увагу для отримання багатокомпонентних, кисневмісних плівок [4].

Відомі два способи отримання монокристалічних плівок. При першому напилюють аморфну плівку, яку потім відпалюють при температурі >1000 К отримуючи монокристалічну плівку внаслідок термодифузії. У другому

випадку, при великих температурах підкладки (~ 1000 К) напилюють тетрагональну фазу і перетворюють її в надпровідну орторомбічну доокисленням [5].

В першому способі, вплив низьких температур мішені та підкладки на властивості плівки є дуже цікавим, але є порушення стехіометрії (особливо по кисню), які усуваються відпалом при високих температурах підкладки. Дефект по кисню долається доокисленням в атмосфері кисню з температурою плівки біля 600 К [5]. Нестачу кисню також можна частково компенсувати напиленням в атмосфері кисню, що сприяє залученню кисню в хімічні реакції в пароплазмовій фазі з утворенням значної кількості молекул YO , YO [6]. При цьому найкращі властивості плівок отриманні при низькій частоті повторення порівняно низькоінтенсивного лазерного випромінювання [3]. В обох випадках одним із основних факторів, які впливають на якість плівки є температурний режим напилення, відпалу і доокислення.

У цій статті з метою вивчення впливу режиму роботи лазера і температурного режиму на осадження плівок, які потребують відпалу, проведено аналіз стехіометричного хімічного складу плівок $Y-Ba-Cu-O$, отриманих при різних

умовах напилення.

Техніка і методика

ВТНП плівки Y-Ba-Cu-O були отримані за допомогою YAG: Nd³⁺ лазера, що працює в режимі вільної генерації (ВГ) та в режимі гігантського імпульсу (ГІ). Тривалість імпульсів генерації у режимі ВГ складала 100 мкс, а в режимі ГІ 20 нс. Питома потужність лазерного випромінювання 10⁷ і 10⁸ Вт/см² в режимі вільної генерації і гігантського імпульсу відповідно.

Частота повторення імпульсів 21,5 Гц. Температура підкладки (Т_п) змінювалася від 113 до 673 К, з кроком 50 К, температура мішені (Т_м) залишалася кімнатною (293 К). Напилення проводилось на протязі 30 хвилин. В якості вихідного матеріалу використовувалися зразки стехіометричного складу розміром Ø10 мм.

Підкладка із сколу MgO поміщалась на відстані 10 см паралельно до мішені. Напилення проводилося у вакуумній камері при залишковому тиску атмосферних газів 10⁻⁴ Па. Після напилення плівки не відпалювалися, що стабілізувало їх склад і не спотворювало вплив умов осадження на властивості плівок.

Дослідження плівок проводилося на растровому електронному мікроскопі JSM-35CF, обладнаному рентгенівським спектрометром Link 860. Обробка результатів проведена на комп'ютері з

використанням програми ZAF-4. Аналіз еталону проводився при різних прискорюючих напругах, з комп'ютерною обробкою спектрів. Аналіз плівок проводився при мінімальній прискорюючій напрузі 10 кВ, з метою мінімізації глибини аналізу. У випадку аналізу крапель матеріалу на підкладках коректність і точність методу є високими, відносна похибка по кожному елементу не перевищує 2%. У випадку неоднорідних об'єктів у вигляді суміші, похибка буде більшою, оскільки концентрації стають змінними. Аналіз власне тонких плівок між краплями, через високе спектральне випромінювання підкладки, суттєво менш точний. Відносна похибка може досягати 20%. Для усередненої оцінки хімічного складу зразків були зібрані спеціальні дані з відносно великих площ 300×200 мкм.

Дослідження еталону

Еталон представляв собою чорний, крихкий, зернистий шматок кераміки. Аналіз окремих кристалів показав, що домішок фаз типу CuO, BaCuO і т.д. майже відсутній. Однорідність перемішування і взаємної дифузії компонент сполуки висока, але очевидно, що це не чиста фаза ідеального складу. Всі дані аналізу наведені в таблиці 1 в атомних відсотках, загальна сума з киснем у кожному випадку 100%. Склад використаних еталонів порівняний з еталонами інших організацій, що показує їх задовільну стехіометричну відповідність.

Таблиця 1

Середній хімічний склад ВТНП фази по еталону

Склад	Y-Ba-Cu, %	Формула
Ідеальний	8-16-24-52	2:4:6:13
Середній по еталону	7.25-19.85-20.25-52.65	1.79:4.9:5:13

Наведені в таблиці усереднені значення відповідають аналізу 15 точок еталону. Рамки коливання процентного складу при цьому наступні: Y- від 3,1 до 9,8; Ba - від 14 до 41; Cu від 5 до 27. Вміст

кисню в кожній формулі 13 атомів виходячи з валентного відношення. Таке значення приймалося для спрощення розрахунків, так як аналіз по кисню не проводився. Наведені дані для еталона

дають можливість більш широко аналізувати отримані результати.

Дослідження плівкових зразків

Виміри виконані в точках на краплях (кількість яких значна на об'єктах) і на плівках між краплями. Для зручності усереднення результатів зроблені виміри по площах, але внаслідок різного хімічного складу від точки до точки результати по площах є орієнтовними.

Деякі об'єкти (особливо ті, які отримані при низьких температурах мішені) мають острівкове упорядкування плівок. Між острівками, розміри яких 50-70 мкм і які мають неправильну форму, знаходиться простір шириною ~ 5 мкм, практично чистої підкладки без крапель і плівки. Нерівні і неоднорідні об'єкти дослідження, як видно, дають наближений результат, особливо по площі. На рис. 1 наведені дані аналізу плівок усереднені по площі, порівняно з ідеальним складом.

Більш глибокий аналіз стехіометричного складу крапель на плівці і самої плівки при різних умовах осадження можна зробити використовуючи табл. 2 і рис. 2 відповідно.

В табл. 2 наведені дані аналізу крапель різних розмірів, які наявні у плівках. Найбільша зміна стехіометричного складу крапель пов'язана з відхиленням кількості барію (в межах 14-35 %), хоча для міді та ітрію відхилення теж значне (14-27 % і 4-15 % відповідно). Через те, що дані у міжкрапельному просторі для всіх точок зразка дуже близькі, на рис. 2 наводиться лише усереднене значення складу для вимірів у трьох точках.

Обговорення результатів

Згідно рис. 1(а) у режимі вільної генерації при всіх температурах підкладки спостерігається майже повна відсутність ітрію в складі плівки. Це перешкоджає

використанню даного режиму роботи лазера для напилення якісних плівок.

Найкращі умови для напилення плівок ВТНП $YBa_2Cu_3O_7$ стехіометричного складу відповідають режиму Гігантського імпульсу (рис. 1б) при температурі підкладки біля 470 К. У даному режимі при збільшенні температури підкладки спостерігається значне відхилення від стехіометричного складу, по міді - у більшу сторону, а по ітрію і барію - у меншу. На рис. 2 приведені результати дослідження складу плівки в міжкрапельному просторі. Результати подібні рис. 1, за винятком того, що зменшення концентрації ітрію та барію з ростом температури підкладки виражено набагато сильніше. Цей результат визначає перспективність використання лазера для розпилення ВТНП в режимі ГІ. Основними причинами низького вмісту в плівках ітрію є по-перше - інконгруентне плавлення $YBa_2Cu_3O_7$, що найбільше проявляється при тривалій дії на мішень джерела температури. При інконгруентному плавленні вже при 1210 К із складу $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ виділяється Y_2BaCuO_5 , а після прогрівання до 1290 К із розплаву виділяється оксид ітрію [7].

По-друге, аналізуючи температурні залежності парціальних тисків компонент сполуки складу Y-Ba-Cu-O [8], можна відмітити, що найнижчі парціальні тиски парів характерні для ітрію, максимальні для барію і проміжкові між ними для міді (рис. 3). Тому відсутність ітрію в складі конденсату при теплових умовах розпилення (режим ВГ) можна також пояснити найнижчими парціальними тисками його парів. В режимі плазмоутворення (ГІ) різниця парціальних тисків для складових сполуки $YBa_2Cu_3O_7$ набагато менша, з'являються заряджені продукти лазерної абляції Cu^+ , Ba^+ , Y^+ , YO^+ , які мають близькі кінетичні енергії [6]. Вільна енергія іонної компоненти на порядок перевищує енергію нейтральних компонент, вони ефективніше зв'язуються із підкладкою і можуть стати центрами зародкоутворення.

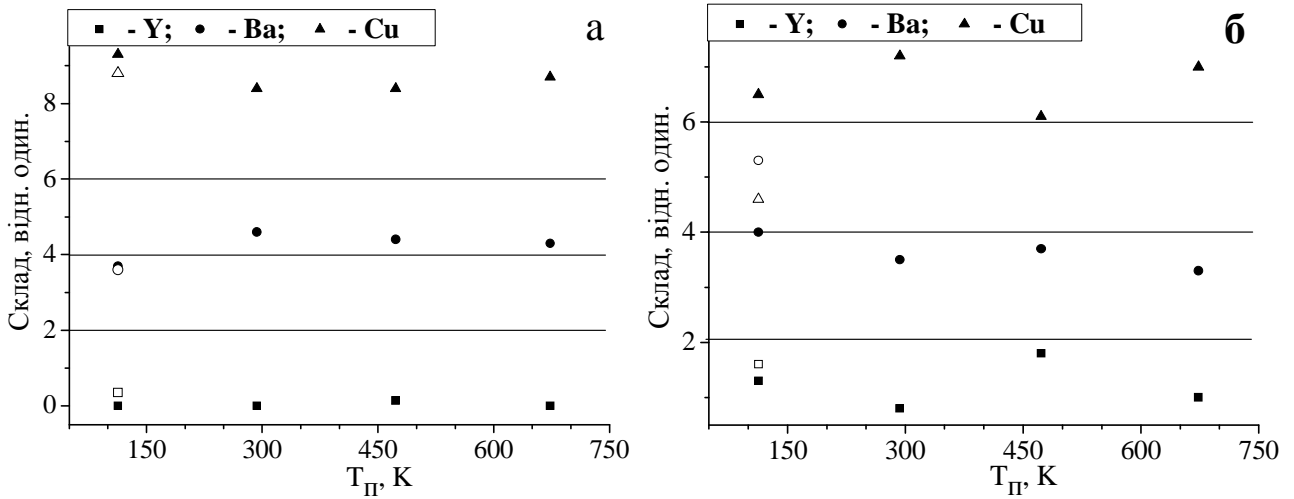


Рис. 1. Залежність усередненого по площі плівки стехіометричного складу від T_{II} при кімнатній температурі мішені в режимі ВГ (а) і ГІ (б). Суцільні лінії відповідають за стехіометричний склад компонент $Y(2)$, $Ba(4)$, $Cu(6)$ в сполучі. Незаповненими точками показано стехіометричний склад плівки, отриманої при $T_M=T_{II}=113$ К.

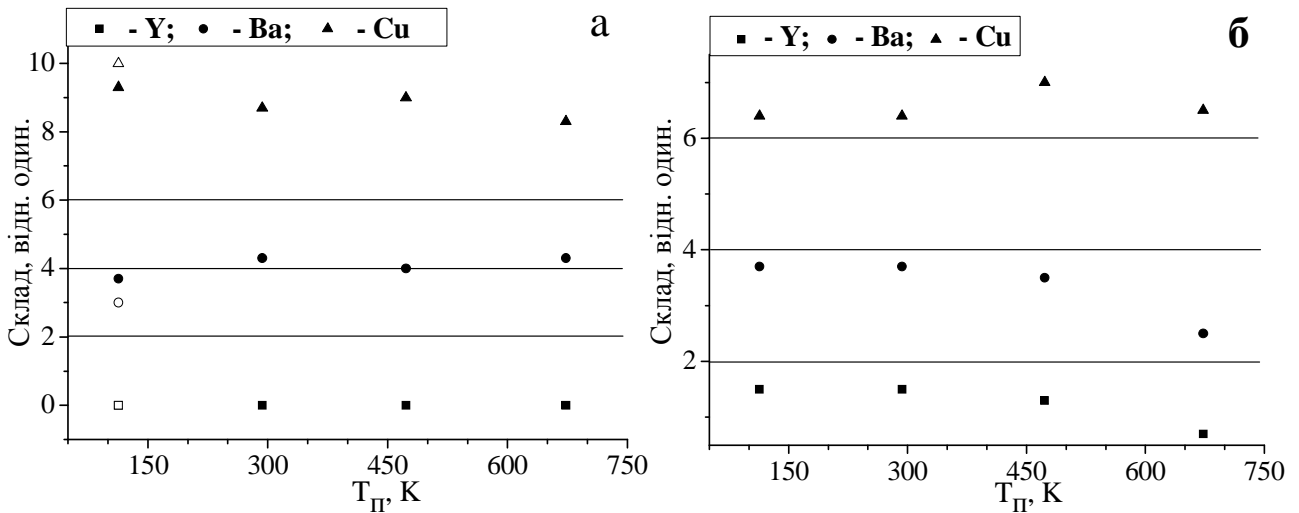


Рис. 2. Залежність усередненого по міжкрапельному простору плівки стехіометричного складу від T_{II} при кімнатній температурі мішені в режимі ВГ (а) і ГІ (б). Незаповненими точками показано стехіометричний склад плівки, отриманої при $T_M=T_{II}=113$ К.

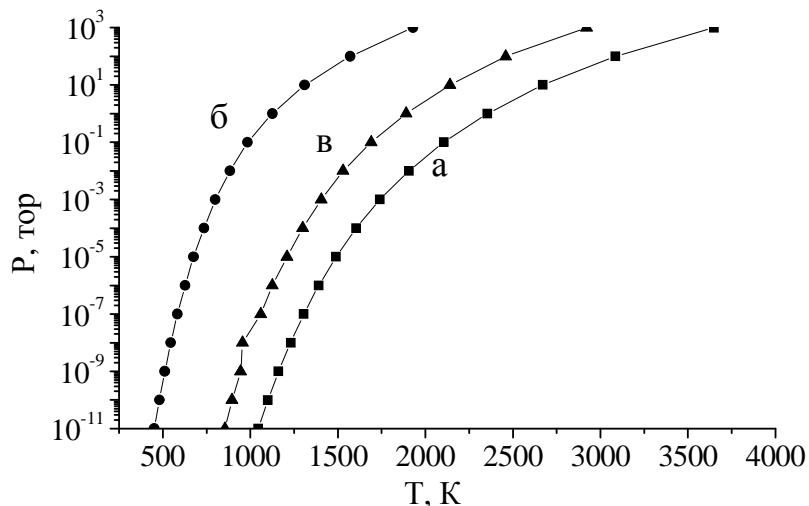


Рис. 3. Залежність парціального тиску парів ітрію (а), барію (б), міді (в) від температури.

Вище приведені дані пояснюють безпосереднє напилення якісних монокристалічних плівок при температурах підкладки біля 113 К [9]. Оскільки, дані про стехіометричний склад отримані по площині плівки не дають можливості більш широко дослідити причини відхилення від стехіометрії, то нижче приводиться докладніший аналіз плівки і крапель на ній (табл. 2), рис. 4, 5.

Фізичний зміст вибору методу для напилення плівок з якісною структурою, і відповідно стехіометрії полягає в необхідності використання порівняно низької інтенсивності і частоти повторення пучків для збереження в структурі кисню і інших елементів і можливості окислення в паровій фазі і на самій підкладці при рості плівки. Дослідження складу лазерного факелу методом мас-спектрометрії і емісійної спектроскопії [6, 10] показують, що в плазмі присутні іони Cu^+ , Ba^+ , Y^+ , YO^+ , O^+ . В емісійних спектрах проявляються випромінювання Cu , Ba , Ba^+ , Y^+ , Y , YO . Виявленому випромінюванню CuO , BaO , Cu^+ властива дуже низька інтенсивність. Також виявлено, що склад лазерної плазми в різних її просторових ділянках різний. В центрі лазерного факелу більше важких частинок, а на краях - легких, на передньому фронті переважають іони, а на задньому - молекули [11]. Тому необхідно додатково пересувати підкладку, або мішень, а також іншими способами подавляти дисперсію матеріалу мішені, яка виникає при русі плазми. Поріг абляції для даної речовини відповідає питомій потужності лазерного випромінювання (10 нс, 10 Гц, 1064 нм) $1,5 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$ [12]. Стосовно наявності на плівках крапель, то їх утворення потребує подальшого вивчення [13, 14]. Відносно цього питання можемо вказати на три механізми їх формування. По-перше, це видалення з мішені рідкої фази. Якраз таке утворення крапель допускаємо і в нашому випадку. По-друге, це продукти конденсації в парах, але для них більш характерні нанометрові розміри. І по-третє, це прояв специфіки осадження і формування плівки. В праці [4] показано, що острівкова фаза, яка виділяється на поверхні плівки може

містити весь осаджений ітрію і полірування такої плівки приводить до повного його видалення. Для усунення даного ефекту автори [4] запропонували можливість нанесення на підкладку буферного шару збагаченого компонентою, якої не вистачає, після чого можна пошарово наносити інші компоненти складу, враховуючи стехіометричний склад майбутньої плівки, а вже після цього термічною обробкою досягають однорідності складу і кристалічної структури.

Аналіз даних табл. 2, де наведено стехіометричний склад крапель, не дає можливості чітко виділити залежність складу від розміру краплі при фіксованих умовах напилення, проте дає можливість твердити, що кількість і розміри крапель збільшуються при зменшенні температури мішені, а також при переході від ВГ до ГІ режиму роботи лазера. Оскільки краплі вносять значний вклад в утворення дефектів, а їхня дифузія є енергомістким процесом, то тут потрібно вибирати між відхиленням від стехіометрії і наявністю крапель. Саме краплі вносять у плівку значну кількість ітрію, дефіцит якого у плівках найбільш відчутний (рис. 1). Слід відмітити, що при рості температури підкладок в режимі ГІ в між крапельному просторі зменшується відносна концентрація ітрію та барію при відносному збереженні складу міді, що характерно і для інтегрального складу плівкового конденсату. Незважаючи на близькі значення кількості ітрію в краплях до стехіометричного складу як в режимі ВГ так і ГІ, тут спостерігається значне відхилення від стехіометрії по міді (зменшення) і по барію (збільшення). Після досягнення температури підкладки 470 К, при роботі лазера в режимі ВГ, кількість барію в краплях поступово зростає по відношенню до міді, а склад наближається до $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. В режимі ГІ склад крапель характеризується співвідношенням $\text{Cu/Ba} < 1$, що знаходиться біля одиниці тільки при температурі підкладки 470 К. При зміні температури підкладки від 113 К до 470 К кількість формульних одиниць для барію зменшується, а після

470 К збільшується. В той час для міді та ітрію кількість формульних одиниць монотонно збільшується. В цілому потрібно відмітити збагаченість крапель ітрієм і барієм, та збідненість міддю. Аналіз гетерогенних включень по розмірам показує, що всі компоненти в них присутні, але менші по розмірам включення зберігають склад вихідної

сполуки, а в великих по розмірам 10мкм зменшується кількість міді. Як показують досліди в режимі ГІ при збільшенні температури підкладки до ~ 1170 К склад плівок знову стає стехіометричним, і дозволяє безпосередньо отримувати тонкі плівки монокристалічної структури в діапазоні температур підкладки 1030-1140 К [9].

Таблиця 2

Аналіз стехіометричного складу крапель на плівках у залежності від режиму роботи лазера, температур підкладки і мішені

Розмір крапель	Y-Ba-Cu, %	Формула
Режим ВГ, $T_{п}=T_{м}=113$ К		
Крапля 1 (Ø1.5 мкм)	9-21-18	2:5:4:4
Крапля 2 (Ø1.5 мкм)	16-16-14	3.8:3.9:3.3
Крапля 3 (Ø7 мкм)	9-19-20	2.2:4.6:5
Режим ВГ, $T_{п}=113$ К, $T_{м}=293$ К		
Крапля 1 (Ø0.7 мкм)	5.7-20-23	1.5:5:5.8
Крапля 2 (Ø2 мкм)	7-21-21	1.8:5.2:5.2
Режим ВГ, $T_{п}=T_{м}=293$ К		
Крапля 1 (Ø3 мкм)	0-17.4-32.3	0:4.5:8.4
Режим ВГ, $T_{п}=473$ К, $T_{м}=293$ К		
Крапля 1 (Ø8 мкм)	4.3-29-16	1:7.4:4
Крапля 2 (Ø1 мкм)	5-25-18	1.3:6.3:4.5
Режим ГІ, $T_{п}=T_{м}=113$ К		
Глобула 1 (Ø2 мкм)	6-26-15.6	1.5:6.5:3.9
Глобула 2 (Ø1 мкм)	7-27-14	1.8:6.7:3.6
Глобула 3 (Ø3 мкм)	25-17-1.4	5.8:4:0.3
Глобула 4 (Ø5 мкм)	4.5-28-17	1.1:7:4.3
Режим ГІ, $T_{п}=113$ К, $T_{м}=293$ К		
Крапля 1 (Ø3 мкм)	8.7-18-21	2.2:4.5:5
Крапля 2 (Ø10 мкм)	2.3-35-10	0.6:9:2.5
Крапля 3 (Ø2 мкм)	16-16-14	4:4:3.4
Крапля 4 (Ø2 мкм)	7.1-28-12	1.8:7:3
Крапля 5 (Ø0.5 мкм)	6.5-14-27	1.6:3.5:7
Режим ГІ, $T_{п}=T_{м}=293$ К		
Крапля 1 (Ø4 мкм)	11-15-21	2.7:3.7:5.2
Крапля 2 (Ø1.5 мкм)	10-22-15	2.4:5.5:3.6
Крапля 3 (Ø3 мкм)	2.3-29-18	0.6:7.4:4.6
Режим ГІ, $T_{п}=473$ К, $T_{м}=293$ К		
Крапля 1 (Ø2.5 мкм)	6.7-18-23	1.7:4.6:5.6
Крапля 2 (Ø.05 мкм)	8-15-24	2:3.7:6.1
Крапля 3 (2×4 мкм)	11-18-17	2.6:4.5:4.2
Крапля 4 (Ø3 мкм)	12-23-12	3:5.7:3
Режим ГІ, $T_{п}=673$ К, $T_{м}=293$ К		
Крапля 1 (Ø1.5 мкм)	4.5-17-27	1.1:4.2:6.7
Крапля 2 (Ø1 мкм)	7-15-24	1.8:3.8:6
Крапля 3 (4 мкм)	15-19-13	3.5:4.6:3

При напиленні плівок, які потребують відпалу, усунення структурних неоднорідностей викликаних краплями буде, на наш погляд, найефективнішим при локалізованому лазерному відпалі. За рахунок цього можна також регулювати відносний склад барію по профілю плівки [15].

Як показано на рис. 3, склад плівки між краплями при напиленні лазером у режимі ГІ також змінюється при збільшенні температури підкладки. Для плівок отриманих у режимі ВГ, склад характеризується майже повною відсутністю ітрію. З даного рисунка випливає, що кількість формульних одиниць ітрію і барію (режим ГІ) поступово відхиляється від стехіометричного значення у бік зменшення при збільшенні температури підкладки. В той же час спостерігається збільшення кількості міді, але тільки при температурі 470 К. Подальший ріст температури підкладки приводить до зменшення кількості міді в стехіометричному складі плівки. В цілому, плівки збіднені ітрієм, барієм, але збагачені міддю. Це протилежно результатам, які отримані для крапель і очевидно є основною причиною підтримання стехіометричного складу плівки при 470 К (як вказує рис. 1). Для міді і барію, як у краплях, так і в плівці з підвищенням температури підкладки спостерігається зменшення їх кількості у складі, причому з різною швидкістю. Після досягнення $T_n=470$ К кількість міді і барію в плівках і краплях змінюється в протилежні сторони (у краплях зростає, у плівках зменшується), хоч їх кількість у складі починає змінюватися однаково (для обох компонент спостерігається одночасне збільшення кількості в краплях і зменшення в плівці). У випадку ітрію плівка між краплями весь час збіднюється ним, а краплі збагачуються. Судячи по складу плівки між краплями її стехіометричне відношення компонент починає змінюватися лише після досягнення температури підкладки 300 К. Тому, вилучення із складу парів крапель привело б до отримання однорідної плівки стехіометричного складу, яку більш

просто (і з меншими втратами часу та енергії) можна привести до монокристалічності. Перелом на залежності усередненого стехіометричного складу крапель від температури підкладки, що спостерігається при 300 К для плівок, які були отримані при роботі лазера в режимі ВГ, а також подібний стехіометричний склад крапель після цієї температури для режиму ВГ та ГІ, говорить про початок температурних ефектів зміни стехіометричного складу плівки. Із [16] і проведеного вище аналізу випливає, що температура внесена гарячими парами складає біля 900-1000 К, яка при зменшенні відстані від мішені до підкладки буде ще більшою [17]. Таким чином можна вказати на можливість напилення стехіометричних плівок ВТНП сполук $YBa_2Cu_3O_7$ кристалічної структури при кімнатній температурі підкладки. Отриманий у праці [16] фазовий аналіз сполуки вказує на присутність у розплаві крім стехіометричної ВТНП фази $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ також сполук Y_2BaCuO_5 , $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$, $BaCuO_2$, CuO , $BaCu_2O_2$. Тому важко судити про склад плівок чи крапель, які з'явилися, але однозначно можна говорити про перерозподіл компонентів між плівкою і краплями, що характерно при інконгруентному плавленні багатокомпонентного матеріалу та термодифузії. Наведені на рис. 4 дані, усереднені по краплях і простору між краплями показують, що в діапазоні температур підкладки 300-600 К стехіометричний склад плівки в цілому, через неоднакову швидкість зміни складу крапель і окремо плівки, змінюється від збідненого міддю, що є наслідком розділення різних компонент речовини при транспортуванні від мішені до підкладки, до збідненого ітрієм. Тому відбувається перехід від виділення фази у склад якої входить мідь, до виділення фази до складу якої входить ітрій. Даний рисунок добре підтверджує висновки зроблені на основі рис. 1, хоча в ньому не враховано масове співвідношення чистої плівки і крапель на ній. Порівняння рис. 1, 2, 4 свідчить про те, що маси крапель на плівці і плівки між краплями значно відрізняються.

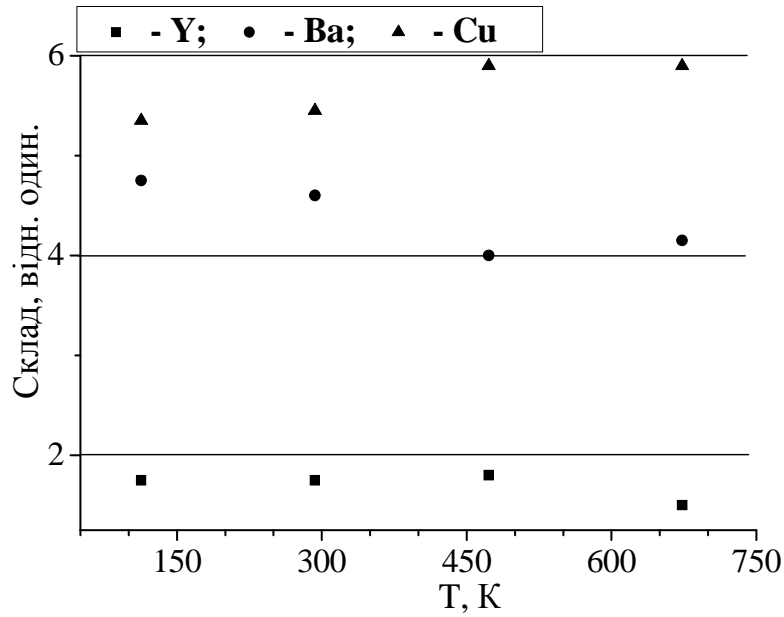


Рис. 4. Залежність стехіометричного складу, усередненого по міжкрапельному простору плівки і краплях без врахування їх масового співвідношення, від T_n при кімнатній температурі мішені в режимі ГІ.

Сам факт внесення крапель матеріалу мішені на підкладку, де формується плівка, при значній різниці складу плівки і крапель на ній є збурюючим фактором, який стимулює подальше розділення фаз при інконгруентному плавленні і обмін атомами між плівкою та краплями внаслідок термодифузії. Динаміка зміни стехіометричного складу плівки при зниженні температури мішені, як видно, є наслідком збагачення складу плівки краплями, які конденсуються.

Висновки

Таким чином, режим ГІ внаслідок швидкого внесення енергії перешкоджає виходу різних складових речовини мішені за межі області взаємодії і зменшує нестехіометричне перенесення речовини від мішені до підкладки. Показано, що внаслідок такого осадження при кімнатних температурах плівка стехіометричного складу може бути отримана в кристалічній структурі підбором відстані від мішені до

підкладки і видаленням крапель із пароплазмової фази.

Краплі збагачені ітрієм і барієм та збіднені міддю (порівняно з ідеальним стехіометричним складом), є недоліком імпульсного лазерного напилення, їх усунення з парової фази може вести до порушення складу конденсату, що особливо небажане у випадку багатокомпонентних сполук взагалі. Незважаючи на ряд переваг імпульсного лазерного розпилення в режимі плазмоутворення (пониження температури епітаксії, значних вільних енергій продуктів ерозії, краще узгодження парціальних тисків компонент), застосування цього методу з приведеним ефектом і наявністю великої кількості структурних дефектів в об'ємі конденсату суттєво обмежене через необхідність додаткової фізичної та хімічної обробки плівки.

Одержані результати свідчать про необхідність пошуку, оптимізації і забезпечення модифікованих режимів імпульсного лазерного напилення багатокомпонентних кисневмісних сполук.

Література

1. Chen Y.L., Mantese J.V., Hamdi A.H., Micheli A.L. Microstructure and superconducting properties of Y-Ba-Cu-O and Yb-Ba-Cu-O thin films by metalorganic deposition // *J. Mater. Res.* – 1989. – Vol.4. – № 5. – P.1065-1071.
2. Shirakawa Y., Kobayashi M. Effect of substrat temperature and composition on the crystalline state of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ magnetron-sputtered thin films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol.28. – № 8. – P.L1405-L1407.
3. Гаспаров В.А., Дите А.Ф., Овчинников И.М., Сорокин Н.М., Хасанов С.С., Яременко В.Г. Влияние температуры подложки на эпитаксиальный рост сверхпроводящих пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ при лазерном распылении // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* – 1989. – Т.2. – № 2. – С. 13-16.
4. Ohkubo I., Matsumoto Y., Ueno K., Chikyow T., Kawasaki M., Koinuma H. Synthesis of epitaxial Y-type magnetoplumbite thin films by quick optimization with combinatorial pulsed laser deposition // *Journal of Crystal Growth.* – 2003. – Vol.247. – P.105-109.
5. Berling D., Del Vechio A., Acquaviva S., Bolmont D., Leggieri G., Loegel B., De Giorgi M. Luisa, Luches A., Mehdaoui A., Tapfer L. Reactive laser deposition of high quality YBaCuO and ErBaCuO films // *Applied Surface Science.* – 1996. – Vol.96-98. – P. 739-743.
6. Moon J.Y., Park S.M. Laser ablation of a YBCO target at 266 nm and 1064 nm: reactive scattering of a YBCO plume and an oxygen jet // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1999. – Vol.20. – № 9. – P. 1101-1104.
7. Aselage T., Keefer K. Liquidus relations in Y-Ba-Cu oxides // *J. Mater. Res.* – 1988. – Vol.3. – № 6. – P. 1279-1291.
8. Технология тонких пленок. Под ред. Майссэла Л., Гленга Р. – М.: Сов. радио, 1977. Т.1. – 662 с.
9. Югай К.Н., Серопян Г.М., Скутин А.А., Югай К.К., Муравьев А.Б. Макроструктура высокотемпературных сверхпроводящих YBaCuO пленок, выращенных методом лазерной абляции // *ЖТФ.* – 1998. – Т.68. – № 2. – С. 48-51.
10. Geyer T.J., Weimer W.A. Parametric effects on plasma emission produced during excimer laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Applied Spectroscopy.* – 1990. – Vol.44. – № 10. – P. 1659-1664.
11. Wang X., Amoroso S., Armenante M., Bruzzese R., Spinelli N., Velota R. Charged species analysis in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ laser ablation by time-of-flight mass spectrometry // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 168. – P. 100-103.
12. Yun S.I., Seo H.J. Photothermal beam deflection technique for the study of solids? // *Chinese Journal of Physics.* – 1992. – Vol.30. – № 5. – P. 753-767.
13. Tillack M.S., Blair D.W., Harilal S.S. The effect of ionization on cluster formation in laser ablation plumes // *Nanotechnology.* – 2004. – Vol.15. – P. 390-403.
14. Arnold C.B., Aziz M.J. Stoichiometry issues in pulsed laser deposition of alloys grown from multicomponent targets // *Appl. Phys. A.* – 1999. – Vol.69. – P. S23-S27.
15. Вьюков М.Л., Комарницкий А.А., Сороков А.И. Импульсная лазерная обработка сверхпроводящих пленок Y-Ba-Cu-O // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* – 1989. – Т.2. – № 12. – С. 108-110.
16. Kalanda N.A., Trukhan V.M. Phase transformations in the Y_2BaCuO_5 , « $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ » and Y_2BaCuO_5 - « BaCuO_2 » systems // *Cryst. Res. Technol.* – 2001. – Vol.36. – № 3. – P. 289-294.
17. Опачко И.И. Особенности конденсации пленок компонентами плазмы, созданной наносекундными лазерными импульсами // *ЖТФ.* – 1981. – Т.51. – № 2 – С. 439-442.

INVESTIGATION OF MIKROSTOICHIOMETRICAL COMPOSITION OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ THIN-FILMS PREPARED IN DIFFERENT REGIMES OF LASER DEPOSITION

I.E. Kacher, Ju.Ja. Tomashpolskij, M.P. Chuchman, A.K. Shuaibov, L.V. Mesarosh

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin str., 54
e-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

Karpov Institute of Physical Chemistry, Obuha str. 10, 103064 Moscow, Russia

The microstoichiometric structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ compound films, which are obtained in different regimes of pulsed laser deposition is investigated. The regime of moderate efficiency as a result of rapid depositing of energy is barrier to an output of target components from the interaction area and reduces nonstoichiometric transferring of matter from the target to substrate. It is shown, that film contain a significant amount of micron size droplets. Droplets are enriched with yttrium and barium, depleted in copper, while a film between droplets to the contrary - enriched by copper and depleted in yttrium and barium. The depositing of droplets of target material on a heated substrate, where film formed, is stimulatory to exchange of atoms between a film and droplets as a result of a thermodiffusion. The improvements of the deposition conditions of multicomponent oxygen-containing compounds by a pulsed laser are proposed.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЁНОК $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ

И.Э. Качер¹, Ю.Я. Томашпольский², М.П. Чучман¹, А.К. Шуайбов¹, Л.В. Месарош¹

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. А. Волошина, 54
e-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

²Физико-химический институт им. Л. Карпова, ул. Обуха 10, 103064 Москва, Россия

Исследован микростехиометрический состав пленок соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученных в различных режимах импульсного лазерного напыления. Проанализировано влияние режима работы лазера, температур подложки и мишени на микростехиометрию напыляемых пленок. Показано, что пленки содержат значительное количество капель микронного размера. Обнаружено, что капли обогащены иттрием и барием, обеднены медью, в то время как пленка между каплями наоборот – обогащена медью и обеднена иттрием и барием. Даны рекомендации по оптимизации условий напыления.