

## СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

К. С. Александров, А. Д. Васильев, С. А. Звезгинцев, А. А. Лепешев, М. И. Петров,  
В. И. Хабаров, В. П. Хрусталева

В данной работе приводятся первые результаты исследования структуры и магнитных свойств сверхпроводящих керамических покрытий, полученных методом плазменного напыления. Исходным материалом для приготовления образцов служила керамика  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-3}$ , синтезированная из оксидов по стандартной технологии [1, 2]. Из полученных брикетов приготавливались порошки дисперсностью  $30 < d < 80$  мкм, которые распылялись на титановую подложку с нанесенным на нее предварительно плазменным напылением подслоя из  $CuO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ . Распыление осуществлялось электродуговым плазмотроном с коаксиальной подачей порошка в среде аргонокислородной плазмы при мощностях распыления 15—28 кВт.

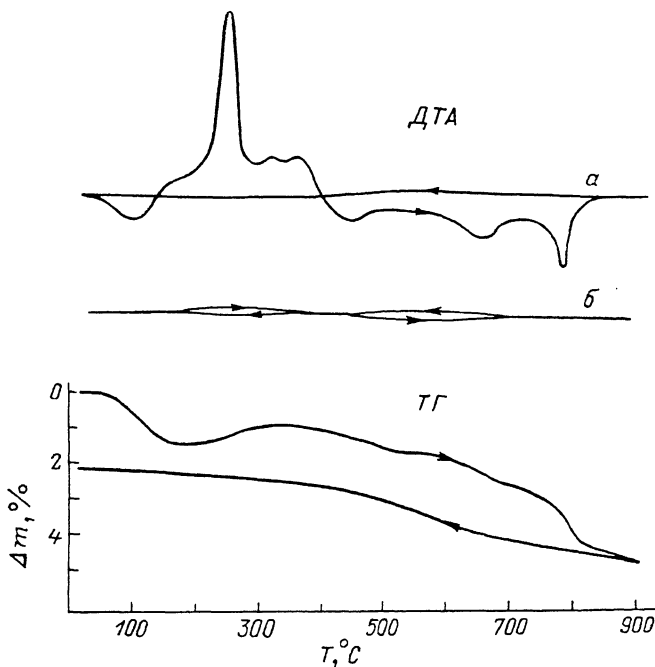


Рис. 1. Дериватограммы отделенного от подложки покрытия  $Y-Ba-Cu-O$ .

Полученные керамические покрытия имели толщину от 50 до 600 мкм. Адгезионная прочность напыленных слоев  $0.4-0.8$  кг/мм<sup>2</sup>. По электрическим свойствам свежеприготовленные покрытия представляли собой диэлектрики с удельным сопротивлением более  $2$  МОм·см, переход в сверхпроводящее состояние не наблюдался. Рентгеноструктурный анализ показал, что свеженанесенные покрытия являются рентгеноаморфными. После обжига на воздухе покрытие становится проводящим и обнаруживает сверхпроводящий переход.

Ступенчатый отжиг и рентгенофазовый анализ показал, что кристаллизация аморфного покрытия начинается при температуре обжига  $\sim 400$  °С. Наиболее резкое изменение рентгеновского спектра происходит во время обжига при  $750-800$  °С, однако и при более высоких температурах обжига наблюдается дальнейшее изменение структуры.

Термоаналитические исследования материала полученных покрытий были проведены на дериватографе Q-1500. Навеска исходного образца (порошок из отделенного от подложки покрытия) помещалась в открытый платиновый конический тигель, в качестве инертного вещества использовалась предварительно прокаленная окись алюминия. Нагрев осуществлялся со скоростью  $5$  град/мин. Исследования проводились в воздушной среде, кроме того, дополнительно применялась продувка нагреваемого пространства воздухом. Результаты анализа —

кривые ДТА и изменения веса ТГ для одного из образцов представлены на рис. 1. Первый эндотермический пик (кривая *a*) при 100 °С и соответствующее ему уменьшение веса связаны с удалением из образца поглощенной из воздуха влаги. При 245 °С наблюдается довольно интенсивный экзотермический эффект, вес образца при этом увеличивается примерно на 0.5 %. Этот эффект, вероятно, связан с переходом вещества из аморфного состояния в кристаллическое и сопровождается незначительным окислением. Отметим, что на неотделенных от подложки покрытиях кристаллизация начинается при более высоких температурах.

При 445, 650, 790 °С на кривой ДТА обнаруживаются эндотермические пики с соответствующим им на кривой ТГ уменьшением веса. При этих температурах в образце происходят физико-химические реакции, сопровождаемые потерей кислорода, и в окрестности 790 °С заканчивается температурная область формирования катионного остова структуры керамики

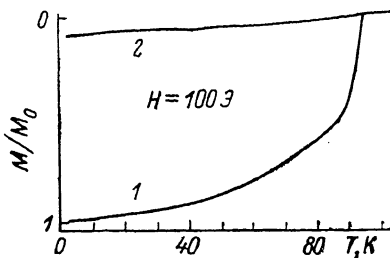


Рис. 2. Температурная зависимость магнитного момента сверхпроводящих покрытий, полученных при различных температурах обжига.

$M_0$  — магнитный момент образца 1 ( $T_{обж} = 800$  °С) при температуре жидкого гелия.

1—2—3. Повторное термоциклирование (рис. 1, кривая *b*) не обнаруживает тепловых эффектов, кривая ДТА близка к нулевой линии.

Таким образом, формирование сверхпроводящей фазы из аморфного состояния заканчивается полностью при температуре обжига 800 °С. Изменение структуры при более высоких температурах обжига, выявляемое рентгеноструктурными исследованиями, видимо, связано с процессами диффузии подложка—покрытие.

Наличие сверхпроводимости полученных покрытий определялось по диамагнитному отклику образцов. При высоких температурах покрытия имеют слабую парамагнитную восприимчивость. В области низких температур покрытия диамагнитны. На рис. 2 приведены температурные зависимости намагниченности двух образцов, подвергнутых во время приготовления к обжигу при 800 (кривая 1) и 875 °С (кривая 2). Покрытие, отожженное при 800 °С, дает почти 100%-ный диамагнитный отклик. Для образца, отожженного при 875 °С, диамагнитный сигнал соответствует лишь 10 % сверхпроводящей фазы.

Для наиболее качественных покрытий ( $T_{обж} \sim 800$  °С) температура начала перехода в сверхпроводящее состояние 93 К, ширина перехода, определенная по кривым  $M(T)$ , снятым в слабых магнитных полях, и по температурной зависимости сопротивления, составляет  $\sim 10$ —12 К. Зависимость  $R(T)$  воспроизводится плохо из-за возникновения микрогребней при термоциклировании.

Петли магнитного гистерезиса показывают, что покрытия являются жесткими сверхпроводниками второго рода. Первое критическое поле несколько превышает значение  $H_c$  исходной керамики [2] и лежит в пределах 30—50 Э.

Укажем еще на одну возможность применения метода плазменного распыления в технологии высокотемпературных сверхпроводников. Используя методику, описанную в работе [3], закалкой расплавленных частиц в жидкий азот был получен аморфный порошок иттриевой керамики 1—2—3 с диаметром частиц 10—30 мкм. Образцы, приготовленные спеканием полученного таким образом порошка, имели сверхпроводящие свойства, аналогичные материалам, проходящим длительный отжиг по стандартной технологии. В настоящее время изучается возможность управления сверхпроводящими свойствами при переходе керамики из аморфного в кристаллическое состояние.

## Выводы

Показана возможность нанесения плазменным методом сверхпроводящих покрытий на металлические детали произвольной формы. Из рентгеновских данных следует, что температура образования сверхпроводящей фазы в покрытиях ниже, чем в массивной керамике. Закалка керамики со скоростями, превышающими  $10^8$  град/с, при плазменном напылении приводит к образованию аморфной фазы.

## Список литературы

[1] Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58. N 4. P. 405—407.

- [2] Александров К. С., Васильев А. Д., Звездинцев С. А. и др. Препринт ИФ СО АН СССР. № 475Ф. Красноярск, 1988. 31 с.  
[3] Лепишев А. А., Нагибин Г. Е., Тропин Ю. Д. // Физика магнитных полупроводников. Красноярск, 1980. С. 90—98.

Институт физики  
им. Л. В. Киренского СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
5 августа 1988 г.

11; 12

Журнал технической физики, т. 59, в. 8, 1989

## ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДИКИ РОР С ПРЕЦИЗИОННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ К АНАЛИЗУ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК

О. Ф. Афонин, Б. В. Викторов, В. К. Еремин, Н. Б. Строкан

Среди ядерно-физических методов исследования состава и строения твердого тела наблюдение Резерфордского обратного рассеяния (РОР) является наиболее информативным из неразрушающих способов анализа приповерхностных областей многокомпонентных структур либо непосредственно пленок. В последнее время интерес к методу РОР возрос, что стимулировано задачами физики и техники структур с микронными и субмикронными слоями переменного состава. Такие структуры, как известно, лежат в основе современной микроэлектроники, а также сверхпроводящей техники ближайшего будущего. В этой связи определились перспективные требования к точности метода, связанные с разделением элементов с близкими массами, например In и Sb, Y и Sr, Ga и As, при разрешающей способности по глубине до десятков ангстрем.

Напомним, что уровень разрешающей способности метода по массе и координате слоя определяется двумя факторами: степенью монохроматичности пучка зондирующих ионов и разрешением по энергии спектрометра рассеянных частиц. Первое условие успешно реализовано как в оптимальных для практики линейных ускорителях Ван де Графа (монохроматичность пучка  $\sim 10^{-4}$ ), так и на изохронных циклических ускорителях. В результате ограничивающим фактором выступает уровень разрешающей способности спектрометра. В стандартных устройствах с поверхностно-барьерными детекторами величина энергетического разрешения не превосходит 15 кэВ [1] (при среднем значении 20—30 кэВ), что ограничивает диапазон определения атомов, отличающихся на 1 а. е. м. значениями массового числа  $\approx 35$  а. е. м., и обеспечивает локальность по глубине  $\geq 100 \text{ \AA}$  при энергии ионов гелия  $\approx 2$  МэВ. Ниже показано, что использование планарных Si детекторов со встроенным электрическим полем [2, 3] приводит к принципиальному улучшению аналитических возможностей метода.

В работе использовались отечественные детекторы с рекордной разрешающей способностью  $\approx 8$  кэВ для естественных  $\alpha$ -частиц при уровне шума 2.5—3 кэВ. Эксперименты были выполнены на пучке изохронного циклотрона МГЦ-20. Ускоренные до энергии 2.9 МэВ однозарядные ионы гелия-4 проводились через магнитный анализатор, снижающий энергетический разброс в пучке до значения 0.1 % ( $\leq 3$  кэВ), и направлялись в камеру рассеяния. Диаметр входного коллиматора 5 мм, расстояние от мишени до детектора 3 см. Угол регистрации рассеянных ионов составлял  $165^\circ$  относительно падающего по нормали пучка. Рабочий ток на мишень лежал в диапазоне 50—100 нА.

Спектрометр рассеянных ионов состоял из планарного Si детектора, изготовленного в ЛФТИ [2], зарядочувствительного и спектрометрического усилителей формы ORTEC типа 142А и 572 соответственно и амплитудного анализатора АИ-1024-95М либо АМА 02 Ф1 (8192 канала). Перед детектором были помещены две диафрагмы диаметром 1.5 мм, исключающие попадание рассеянных ионов и ультрафиолетового излучения, генерируемого пучком на мишени, на нерабочую область детектора. Аппаратурная ширина линии детектора, установленного в камеру рассеяния при работающем циклотроне, составляла по  $\alpha$ -частицам источника  $^{238}\text{Pu}$  ( $E_\alpha = 5499$  кэВ) 8.5 кэВ при ширине линии генератора 3.5 кэВ.