

Исследование особенностей роста оксидных материалов для новых сверхпроводниковых лент методом химического осаждения из паровой фазы (МОСVD)

Адаменков А. А.

Лаборатория химии координационных соединений

Активно развивающаяся в настоящее время технология получения длинномерных проводов на основе ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ основана на получении оксидных покрытий на текстурированных металлических лентах. В настоящее время в мире разработаны технологические подходы, позволяющие получать ВТСП-ленты длиной до нескольких сотен метров. Однако нередко для получения оксидных слоев используются физические методы осаждения, требующие высокого вакуума. Более доступным подходом, позволяющим получать плёнки высокого качества, является метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (англ. МОСVD). Широкое применение в нём находят β -дикетонаты металлов, что связано с их способностью к сублимации при достаточно невысоких температурах (до 250°C). Большую техническую перспективу имеют дивалоилметанаты металлов (хелатные комплексы металлов с 2,2,6,6-тетраметилгептандионом-3,5), ввиду их доступности, а также химической и температурной устойчивости. Термодинамическая несовместимость металлического никеля с соединением $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ делает необходимым создание буферных слоев между металлической лентой и сверхпроводником.

Целью данной работы является исследование особенностей получения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии $Y:Ba:Cu$ 1:2:3 методом МОСVD с использованием дивалоилметанатов. Также в работе исследовались особенности эпитаксиального роста буферного слоя манганита лантана.

Известно, что в методе МОСVD компоненты переносятся из паровой фазы в плёнку инконгруэнтно, т.е. катионный состав пара отличается от катионного состава получаемой плёнки. Зависимость состава плёнки от состава пара, определяемая коэффициентами обогащения ($K_{A/B}$), в настоящее время малоизученна. В нашей работе предполагается провести всестороннее изучение зависимости коэффициентов обогащения от условий проведения процесса МОСVD (соотношения компонентов, общего давления, газовых потоков, давления кислорода).

В ходе работы были получены тонкие плёнки разного катионного состава вблизи фаз $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $LaMnO_3$. Эксперименты по осаждению проводили, варьируя состав исходной смеси при фиксированных условиях осаждения: $T=810^\circ\text{C}$, $p=5$ мбар, поток Ar 10 л/ч, поток O_2 2.5 л/ч, а также изменяя давление и потоки газов в смеси при фиксированном составе прекурсоров.

Пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Рентгеновские спектры говорят о высокой степени ориентации полученных плёнок. Хорошо видимые под оптическим микроскопом различия поверхности плёнок разного катионного состава указывают на целесообразность использования этого метода для качественного анализа фазового состава.

Определенные в результате работы коэффициенты обогащения $K_{Ba/Cu}$ и $K_{Y/Cu}$ позволяют синтезировать плёнки заданного состава при различных газодинамических условиях. Определены условия (давление и потоки газа), в которых $K_{Ba/Cu}$ и $K_{Y/Cu}$ близки к 1, что улучшает стабильность процесса осаждения. В то же время, близость коэффициентов к 1 значительно упрощает получение равномерных по составу покрытий в зоне осаждения большой протяженности (например, при осаждении на ленты). Полученные в результате работы тонкие пленки манганита лантана обладают высокой текстурой необходимой для синтеза тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ высокого качества.

Сведения об авторе работы

1. ФИО	Адаменков Александр Анатольевич
2. Название ВУЗа	г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова
3. Полное название вуза	Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
4. Курс	4 курс
5. ФИО, ученая степень и должность руководителя работы,	Самойленков Сергей Владимирович, к.х.н., с.н.с. ОИВТ РАН

ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

Адаменков Александр Анатольевич пришел в лабораторию химии координационных соединений кафедры неорганической химии на первом курсе и с тех пор выполняет научно-исследовательскую работу под моим руководством. С самого начала его работа оказалась связана с получением тонких покрытий высокотемпературных сверхпроводников для актуальной задачи создания длинномерных токонесущих ВТСП-проводов. Основными объектами изучения в работе студента являются пленки соединения $YBa_2Cu_3O_7$ и материалов буферных слоев, таких как манганит лантана или оксид магния. Изучаются малоизвестные до сих пор особенности метода химического осаждения этих соединений; в ходе работы получены важные результаты, позволяющие более полно понимать процесс роста ВТСП-покрытия на движущейся ленте. Александр Анатольевич проявил себя как очень активный студент; за те три года, которые он провел в лаборатории, выполнен без преувеличения очень большой объем экспериментальной работы. Особенно стоит отметить заинтересованность студента в исследовательском процессе, живое внимание к актуальным вопросам современного материаловедения, большой интерес к проблеме получения сверхпроводниковых материалов. На основе данных, полученных в ходе работы Адаменкова, в настоящее время готовятся к публикации 2 научных статьи. Считаю, что Адаменков Александр Анатольевич заслуживает присуждения в этом году премии имени Николая Николаевича Олейникова.

9 сентября 2009 г.

к.х.н. Самойленков Сергей Владимирович

Объединенный Институт Высоких Температур
старший научный сотрудник

**Факультет Наук о Материалах
Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова**

**Исследование особенностей роста оксидных материалов для новых
сверхпроводниковых лент методом химического осаждения из
паровой фазы (MOCVD)**

Выполнил:

Адаменков А. А.

Научный руководитель:

с.н.с. ОИВТ РАН,

к.х.н. Самойленков С.В.

Москва 2009

Введение

В последние годы явление сверхпроводимости и его применения играют в нашей жизни всё большую роль. Ещё в 1970-х годах это было лишь интересным явлением, и основным его применением были сверхпроводящие магниты из сплавов ниобия на некоторых промышленных объектах. С открытием высокотемпературной сверхпроводимости возможности применения этого интересного явления значительно расширились. И хотя обширное применение сверхпроводников затруднено немалым числом технологических проблем, с недавнего времени можно говорить о применении сверхпроводимости для нужд населения. Одним из наиболее перспективных сверхпроводников является $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (или YBCO или Y-123 или 123). Обладая хорошими критическими характеристиками, его массовое использование всё же затруднено, главным образом из технологических и экономических соображений. В настоящее время в качестве проводов на основе используются тонкие плёнки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на подложке из никелевого сплава, покрытого разнообразными буферными слоями. В настоящей работе был изучен синтез буферного слоя манганита лантана на подложке из текстурированного никеля покрытого слоем MgO. Также исследована возможность создания условий в реакторе MOCVD для конгруэнтного разложения смеси прекурсоров. Знание соответствующих условий позволяет создавать тонкие плёнки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ высокого качества на протяжённых подложках.

Литературный обзор

1. Высокотемпературные сверхпроводники

Сверхпроводимость была известна давно. Открытая ещё в 1911 году Камерлинг-Оннесом, она долгое время оставалась лишь интересным эффектом низких температур, но не более того. В течение многих лет учёные пытались объяснить её природу и найти вещество с более высокой критической температурой (T_c) и большим значением критической плотности тока (J_c), но эти попытки привели лишь к открытию сверхпроводников с T_c до 23К (для Nb_3Ge) и $J_c = 10^7 A/cm^2$ (для Y_3Ga) [1]. Однако в 1986 году учёным Г. Беднорцу и А. Мюллеру удалось совершить долгожданный прорыв в этой области. В процессе поиска новых сверхпроводников среди сложных оксидов они обнаружили, что соединение $(La,Ba)_2CuO_4$ переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 35К. Это на 12К превышало предыдущий рекорд. С тех пор были поставлены тысячи экспериментов, в попытке найти аналогичные соединения с более высокой критической температурой. Нынешний рекорд составляет 136К у соединения $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ (для равновесных фаз). Хочется верить, что даже это не является пределом, и в будущем сверхпроводимость будет наблюдаться и при комнатной температуре. О применении сверхпроводников также можно сказать многое. И если такое применение как передача энергии без потерь лежат на поверхности, то в последние десятилетия создаются более сложные проекты. Высокая чувствительность сверхпроводников к магнитному полю позволяет создавать измерительную технику высокой точности. Большое распространение получили сверхпроводящие квантовые интерферометры (СКВИДы) [2]. В медицинской практике широко используются томографы, позволяющие создавать «объёмные картины» человеческого тела посредством мощных магнитных полей, создаваемых сверхпроводящими магнитами (магнитно-резонансная томография). Сверхпроводящие магниты применялись при создании установок ядерного синтеза типа «токамак». Международный проект термоядерного реактора ИТЭР (ITER) также предусматривает использование сверхпроводящих магнитов для удержания плазмы. Кроме того, существуют проекты создания интегральных схем на основе эффектов Джозефсона, что позволит создавать ЭВМ с быстродействием, превышающими современные полупроводниковые машины и очень малыми потребностями в энергии. Иначе говоря, в будущем вполне вероятно «сверхпроводящая революция».

В настоящее время одним из наиболее привлекательных сверхпроводников считается соединение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0$), которое часто обозначают аббревиатурой YBCO (Рис.1). Оно

является относительно недорогим, нетоксично и достаточно стабильно. Помимо того, этот сверхпроводник имеет критическую температуру порядка 90К (а значит, в качестве хладагента может использоваться жидкий азот) и высокой устойчивостью сверхпроводящего тока во внешнем магнитном поле.(рис 2)

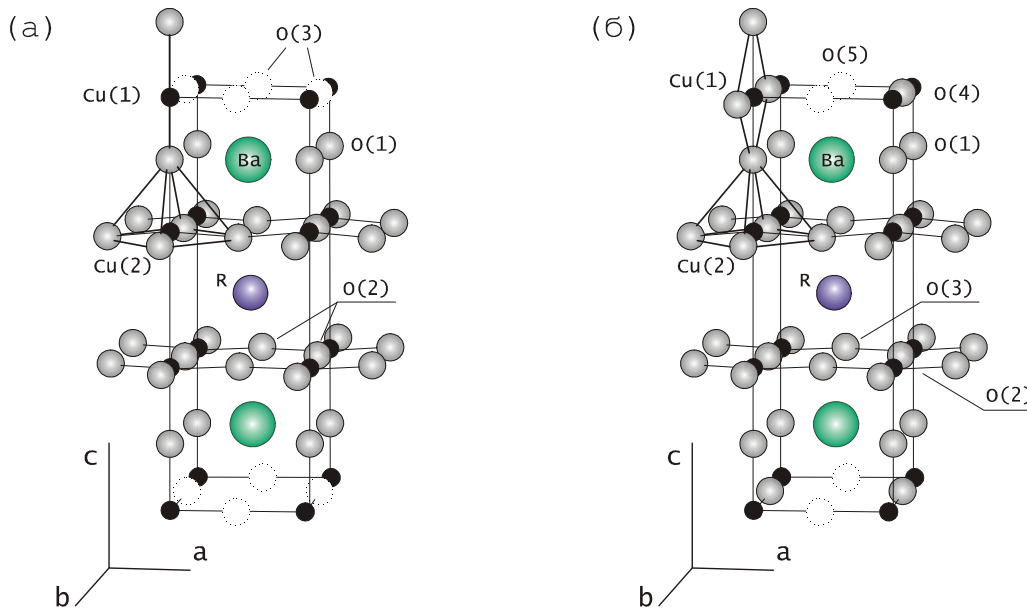
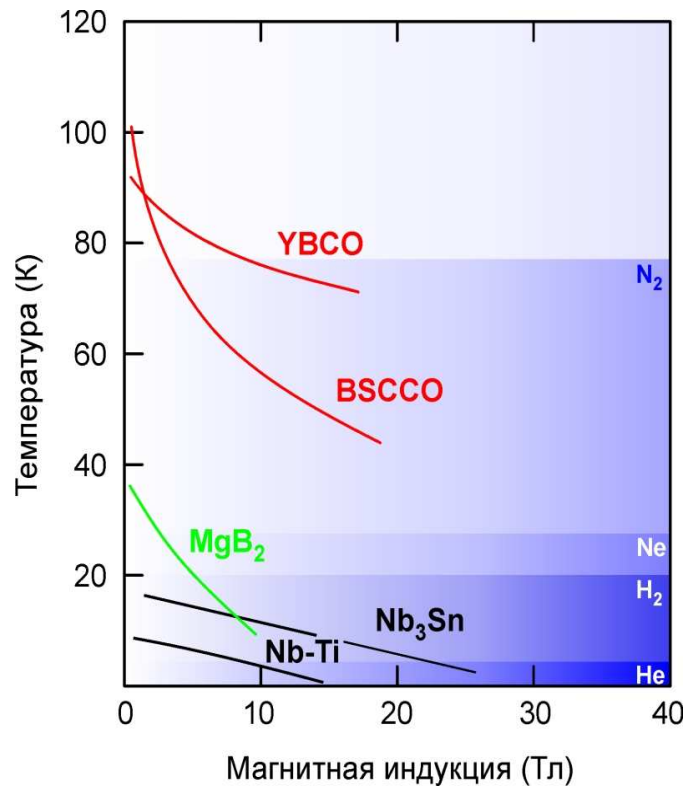


Рис.1. Структура тетрагональной (x=1) (а) и орторомбической (x=0) (б) модификаций $RBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Рис. 2 Зависимость поля необратимости от температуры для некоторых сверхпроводников.



В настоящее время во всем мире прилагается много усилий для создания ВТСП кабелей на основе YBCO. Отчасти это связано с тем, что в крупных мегаполисах обыкновенные медные кабели перестают справляться с возрастающими потребностями населения в электроэнергии. Кроме того, значительная часть энергии теряется при передаче к потребителю из-за резистивных потерь. Использование сверхпроводников поможет решить эти проблемы, однако в технологии их производства есть немало нерешенных пока задач. Как и большинство оксидных материалов, YBCO является довольно хрупким соединением, что препятствует попыткам создания длинных проводов из него. Эту проблему можно попытаться обойти, создавая тонкие сверхпроводящие плёнки на металлической подложке (чаще всего из никелевого сплава).

Однако сохраняется и другая проблема, а именно анизотропия вещества. И хотя YBCO перейдёт в сверхпроводящее состояние при температуре жидкого азота даже в виде порошка, такая характеристика как критический ток оказывается сильно зависящей от кристаллографической ориентации. Контакты отдельных частиц ВТСП образуют так называемые «слабые связи», которые существенно понижают значение критического тока. Фантастические значения (для традиционных материалов) плотности критического порядка 1 MA/cm^2 удается получить лишь в образцах с высокой текстурой (монокристаллы, тонкие пленки). Но эпитаксиальные плёнки превосходят монокристаллы в значениях критического тока, так как в их случае преодолеваются противоречащие требования о наличии/отсутствии планарных дефектов [3]. Для создания тонких плёнок используется различные методы (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition, ISD – Inclined Substrate Deposition [4], и др.). Одним из наиболее перспективных методов нанесения тонких плёнок на данный момент является метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений, MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition). В этом методе на подложку из текстурированного никеля (RABiTS – Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) наносится слой YBCO и закрывается слоем благородного металла (защитный слой также выступает в роли ограничителя тока). Правда и здесь имеется определенная сложность. Сверхпроводник YBCO, содержащий медь в высокой степени окисления, термодинамически несовместим с металлическим никелем, и в условиях роста пленки сверхпроводника никель окислится. В результате текстура подложки, а значит и нанесённого сверхпроводника будет нарушена. Поэтому на никелевую подложку, сначала наносят так называемые буферные слои. К буферным слоям предъявляются серьезные требования, такие как подходящие параметры элементарной ячейки для эпитаксиального роста ВТСП, близкий КТР, термодинамическая стабильность и химическая инертность по отношению к никелевой ленте и продуктам синтеза ВТСП и. т. Д. В качестве прекурсоров для метода MOCVD часто используют β -дикетонаты

металлов. Окисляя β -дикетонатные комплексы кислородом получают эпитаксиальные слои буферных слоев и ВТСП на никелевой подложке.

И всё же основной проблемой полученных сверхпроводящих плёнок второго поколения является их длина. Существующие технологии не позволяют получать высококачественные покрытия на протяженных лентах с использованием химически минимального количества буферных слоев. Мировой лидер по производству сверхпроводящих кабелей компания американская компания SuperPower использует технологию, предусматривающую нанесения 5 буферных слоев, что требует дорогого оборудования и негативно сказывается на стоимости кабелей. В настоящей работе исследуется возможность контролируемого роста YBCO на подложках из MgO монокристалл и создание буферного слоя манганита лантана LaMnO_3 на никелевой ленте с нанесенным слоем MgO и последующем нанесением сверхпроводника.

2. Метод MOCVD для роста тонких плёнок.

Создание слоистых композиций полупроводниковых, диэлектрических, и металлических материалов стало одной из важнейших задач в современной электронике, в частности, при создании интегральных микросхем. В настоящее время такие слои получают различными вариантами химического осаждения из паровой фазы (CVD - Chemical Vapor Deposition).

Метод CVD для создания тонких слоёв на подложке нашёл применение ещё в середине 1960-х годов. Тонкая плёнка на нагретой до необходимой температуре подложке появляется как продукт необратимых реакций исходных газообразных веществ. Особенностью CVD является возможность создания слоёв толщиной от нескольких микрометров до десятых долей микрометра на подложках большой площади.

Метод CVD получил широкое распространение за счёт его относительной простоты и высокого качества получаемых плёнок. Этот метод действительно является эффективным, однако требует правильного описательного подхода, который сводится к нахождению некоторых зависимостей.

Во-первых, следует установить связь между скоростью роста слоя и параметрами процесса CVD, то есть температурой, давлением, скоростью газового потока и соотношения концентраций компонентов в газовой фазе. Также следует учитывать геометрию реактора, пространственное положение подложек в реакторе, а также его тепловой и газодинамический режимы. Этими факторами определяется задача оптимизации процесса, то есть достижение максимальной скорости роста слоя при минимальной неоднородности его толщины, состава и т.д.

Во-вторых, необходимо установить взаимосвязь между химическим, фазовым составом и микроструктурой слоёв от входных параметров процесса. Например, состав слоёв нитрида

кремния, полученных по реакции аммонолиза силана отвечает нитриду Si_3N_4 , однако концентрация водорода в таких слоях достигает 20 ат. % и поэтому его необходимо описывать, используя также концентрации групп NH и SiH. Для многих практических приложений такой подход является решающим, поэтому моделирование процесса требует знания всех его стадий.

В-третьих, следует найти зависимость между свойствами осаждённого слоя и условиями осаждения из паровой фазы, так как большинство публикаций, посвящённых описанию свойств получаемого вещества, узко ориентированы на конкретный метод осаждения и малый диапазон параметров процесса CVD [6].

Кроме полупроводниковых или диэлектрических слоёв методом CVD можно получать и другие покрытия, например, сверхпроводящие. Опишем процесс получения покрытия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на подложке из текстурированного никеля методом MOCVD.

Сначала на подложку необходимо нанести буферный слой. Для этого в реактор при пониженном давлении и повышенной температуре ($P \sim 5\text{-}20$ мбар $T \sim 300\text{-}800^\circ\text{C}$) подаётся летучий комплекс соответствующего металла с β -дикетоном или смесь комплексов. У поверхности подложки происходит термолит комплекс и рост пленки соответствующего оксида. В оптимальных условиях продуктами термолита помимо пленки являются летучие вещества (CO_2 , CO , H_2O и т.д.). После нанесения буферного слоя на него наносится слой YBCO. Для этого используют температуру подложки $700\text{-}900^\circ\text{C}$ и смесь из металлорганических комплексов иттрия, бария и меди, например, дивалолметанатов меди и бария [7]. Скорость роста плёнок обычно составляет от 10 до 1000 нм/мин. Поэтому для промышленного производства плёнок требуется большой реактор MOCVD, что требует соответствующего оборудования для равномерного нанесения слоя. Сейчас это основная проблема для создания длинных сверхпроводящих кабелей методом MOCVD с высоким критическим током.

3. β -дикетонаты металлов.

Ещё на рубеже XIX и XX века Урбен описал синтез ацетилацетоната лантана, однако долгое время соединениям β -дикетонов с металлами не находилось применения. Однако с развитием аналитической химии и технологии ими начали пользоваться для экстракции ионов металлов. В связи с этим началось исследование их свойств в растворах, обнаружена их координационная природа (Рис.3). Через некоторое время β -дикетонаты металлов вновь стали предметом серьёзных исследований, так как была обнаружена их лазерная активность. Последовало большое число публикаций, посвящённых исследованию люминесцентных свойств этих интересных веществ. Через некоторое время некоторые соединения этого типа

стали использоваться в качестве сдвигающих реагентов в методе ЯМР. Ещё одно относительное новое направление в исследованиях и применении β -дикетонатов металлов – это газо-жидкостная хроматография и фракционная сублимация летучих β -дикетонатов металлов. В общем, в настоящее время β -дикетонаты металлов находят обширное применение в разных областях химии [8]

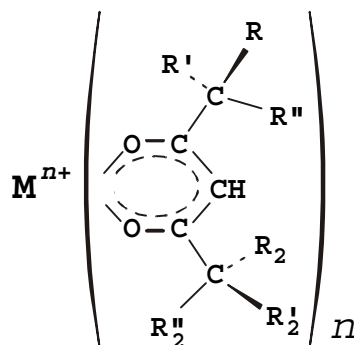


Рис.3. Структурная формула β -дикетоната металла.

Одним из таких применений является использование β -дикетонатов в качестве прекурсоров для получения тонких плёнок методом МOCVD. Причиной является летучесть многих соединений такого типа, а также их способность к термолизу с образованием соответствующих оксидов металлов. Одним из таких оксидов является $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) или YBCO. Причём для создания таких плёнок соответствующие β -дикетонаты металлов являются прекурсорами не только для получения сверхпроводника, но и для создания буферных слоев.

Несмотря на внешнюю простоту, процесс синтеза ВТСП-лент посредством МOCVD требует точной настройки всех параметров МOCVD. С одной стороны треугольник составов в системе оксидов иттрия, бария и меди, включает в себя множество соединений. Так как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ является дальтони́дом, то любое отклонение катионного состава от стехиометрии 1:2:3 приведёт к образованию вторых фаз. С другой стороны процесс термолиза β -дикетонатов иттрия, бария и меди является инконгруэнтным процессом. Таким образом, во-первых, поиск оптимального состава прекурсора может представлять собой хоть и не трудную, но отнимающую значительную часть времени задачу. Во-вторых, инконгруэнтное осаждение слоя ВТСП на протяжённую подложку(лента из никелевого сплава) приведёт к тому, что состав пара на входной части реактора будет значительно отличаться от состава на выходной части, что приведёт к осаждению другого соединения, которое сделает текстуру подложки непригодной для эпитаксиального роста YBCO.

В системе La-Mn-O ситуация сходна вышеописанной однако оксиды марганца и лантана образуют небольшой ряд твердых растворов состава $La_xMn_{2-x}O_3$ ($x \approx 1$)

В настоящей работе мы изучали возможность контроля процессом MOCVD посредством изменения внутренних параметров процесса, а именно состава смеси прекурсоров, давления, общего потока, для создания условий конгруэнтного осаждения ВТСП. Таким образом, мы изучали состав получаемых плёнок как функцию внутренних параметров MOCVD. Чтобы эта зависимость не включала в себя массу прекурсора, она была охарактеризована с помощью коэффициентов массопереноса ($K(A/B)$). $K(A/B)$ определяется как отношение атомного процента вещества «А» в плёнке деленного на атомный процент вещества «А» в смеси прекурсоров к атомному проценту вещества «В» в плёнке деленного на атомный процент вещества «В» в смеси прекурсоров. Математически $K(A/B)$ выражается так

$$K(A/B) = \frac{A_{FILM}}{A_{PREC}} \div \frac{B_{FILM}}{B_{PREC}}, \text{ где } A_{FILM}, B_{FILM}, - \text{ атомные проценты веществ А и В}$$

в плёнке соответственно, а A_{PREC}, B_{PREC} – в смеси прекурсоров.

Несмотря на значимость подобного рода информации для создания длинномерных высококачественных ВТСП-кабелей, количество статей посвящённой этой проблеме невелико.

Также можно отметить, что изменение катионного состояние плёнки изменяет её морфологию, что можно наблюдать с помощью оптического микроскопа. Поскольку различные фазы в треугольнике составов оксидов иттрия, бария и меди различаются внешне, то имеет смысл создать базу данных морфологий тонких плёнок, получаемых в системе оксидов иттрия, бария и меди, что также было сделано в ходе настоящей работы.

Экспериментальная часть

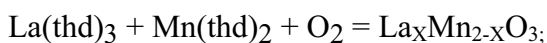
Цель работы:

- Синтез и исследование тонких пленок манганита лантана на подложках из текстурированного никеля покрытого слоем оксида магния.

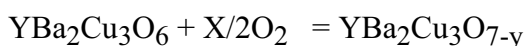
- Изучение возможности конгруэнтного осаждения смеси прекурсоров $Y(thd)_3$, $Cu(thd)_2$, $Ba(thd)_2 \cdot 2Phen$ на разных подложках варьируя внутренние параметры процесса MOCVD при $t = 810 - 826 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим окислением плёнки в кислороде при давлении 1 атм. при $t = 439^\circ\text{C}$.

Таким образом, в реакторе на кристаллических подложках происходили процессы

При температурах $810 - 826^\circ\text{C}$



При $t \sim 436^\circ\text{C}$



Исходные вещества:

Дипивалоилметанаты иттрия, меди, лантана, марганца марки “Ч”.

Аддукт дипивалоилметаната бария с фенантролином-1,10

В качестве газа-носителя использовалась смесь аргона с кислородом.

Оборудование:

Установка

Для измерения и поддержания необходимого давления использовалось устройство “BAROTRON” с контролем давления при помощи программного обеспечения VAT v2.1.

Морфология плёнок изучалась с помощью оптического микроскопа Альтами МЕТ- 3, электронного микроскопа Supra VP 50 (Leo) и с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NTEGRA Aura. Элементный состав плёнок изучался посредством анализатора INCA Energy на электронном микроскопе Supra VP 50 (Leo). Фазовый анализ был сделан на дифрактометре Siemens и Rigaku.

Осаждение плёнки LaMnO_3 методом MOCVD

В пластиковую пробирку «эппендорф» была помещена смесь прекурсоров дивалолметанатов лантана в виде порошка в соответствующих количествах. Небольшие дырки сделанные в пробирке позволяли порошку высыпаться в испаритель при вибрации пробирки, которая осуществлялась посредством магнита, закреплённого на пробирке и внешнего переменного магнитного поля. в испарителе частицы прекурсоров сублимировались и в токе газа-носителя(смесь аргона с кислородом) попадали в реактор, где на раскаленных подложках($T_{\text{подложки}} \sim 825^\circ\text{C}$) происходил термолиз прекурсоров с участием кислорода. Во время осаждения общее давление варьировалось от 1,75 до 10 мБар, а общий поток от 5 до 22,5 Л/Ч. Время дрожания пробирки ~ 50 миллисекунд время между дрожаниями – 2,5 секунды, В процессе работы в качестве подложек использовались образцы текстурированного никеля с нанесенным на него слоем MgO

Осаждение плёнки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом MOCVD

В пластиковую пробирку «эппендорф» была помещена смесь прекурсоров дивалолметанатов иттрия бария и меди в виде порошка в соответствующих количествах. снизу пробирки были сделаны небольшие дырки, через которые порошок ссыпался в испаритель при вибрации пробирки, которая осуществлялась посредством магнита, закреплённого на пробирке и внешнего переменного магнитного поля. в испарителе частицы прекурсоров сублимировались и в токе газа-носителя(смесь аргона с кислородом) попадали в реактор, где на раскаленных подложках($T_{\text{подложки}} \sim 825^\circ\text{C}$) происходил термолиз прекурсоров с участием кислорода ($P(\text{O}_2) = 1$ Мбар)). После осаждения реактор охлаждался до температуры 460°C и проводилось окисление полученной плёнке в кислороде при давлении 1 атм. Во время осаждения общее давление варьировалось от 1 до 10 мБар, а общий поток от 5 до 25 Л/Ч. Время дрожания пробирки - 150 миллисекунд время между дрожаниями – 2,5 секунды, во время каждого дрожания высыпалось приблизительно 0,16мг смеси прекурсоров. В процессе работы в качестве подложек использовались монокристаллы оксида магния(100) и титаната стронция(001). Перед осаждением каждая подложка очищалась с помощью полярного растворителя

Результаты и их обсуждение.

По данным метода рентгеновской дифракции проведенного на дифрактометре Rigaku, полученные тонкие плёнки манганита лантана обладают ярко выраженной а-ориентацией(рис 4) с незначительной долей примесной (110) ориентации.

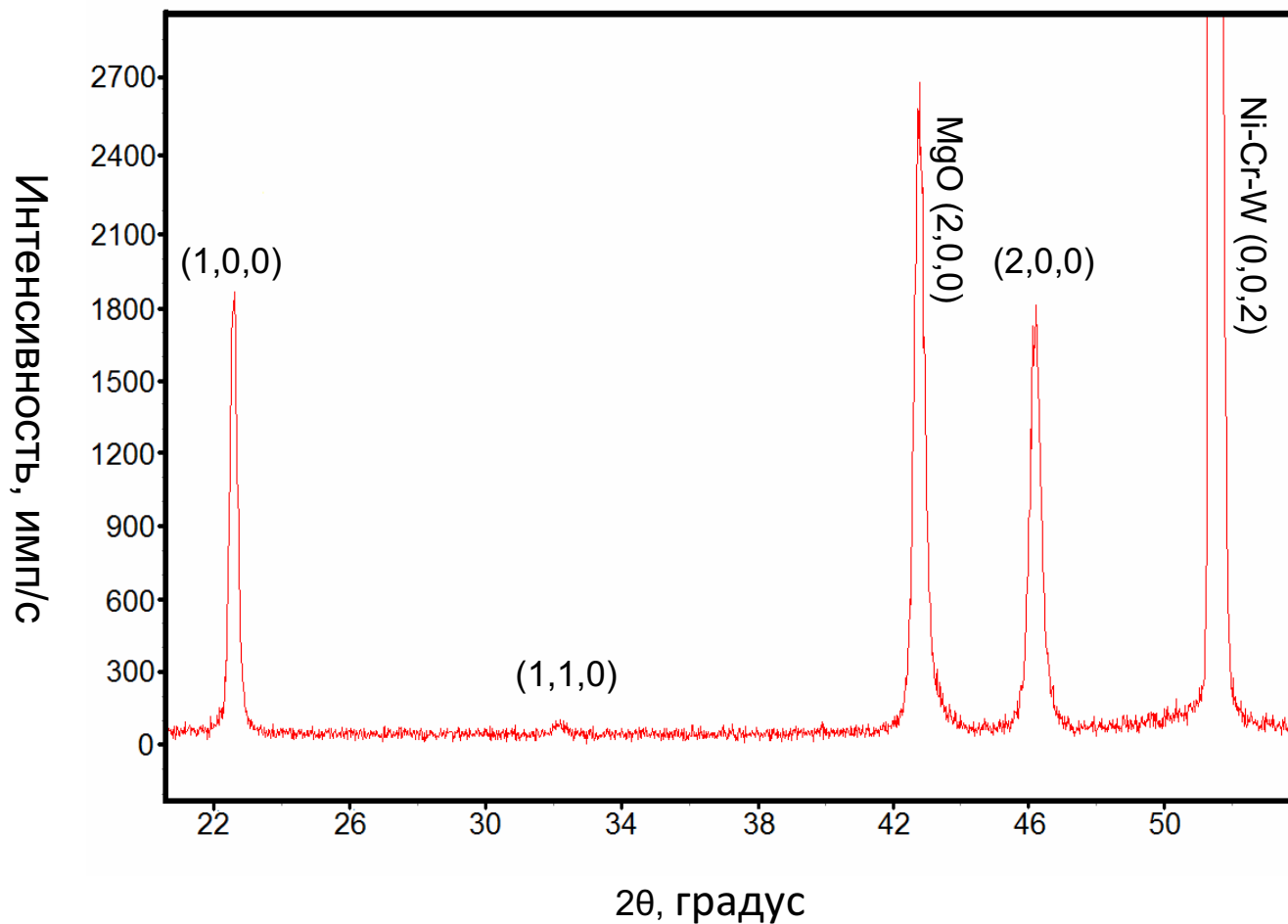


Рис. 4 Рентгенофазовый анализ плёнки манганита лантана.

Рентгенофазовый анализ, ВТСП пленок проведенный на дифрактометре Siemens, показал, что тонкие плёнки ВТСП на монокристалле оксида магния(100) обладают ярко выраженной с-ориентацией(рис 3)

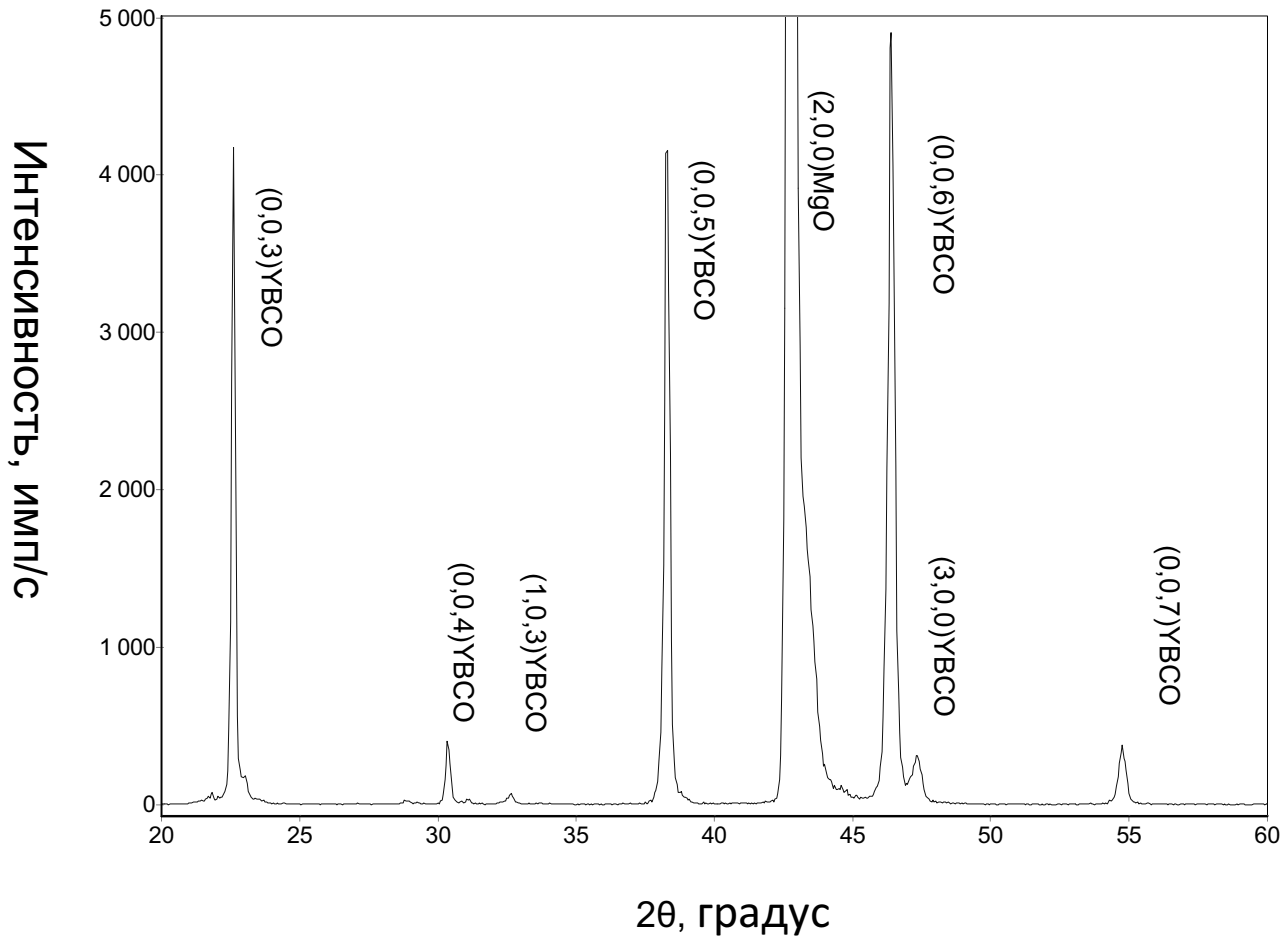


Рис. 5 Рентгенофазовый анализ плёнки YBa₂Cu₃O_{7-y}

Исследование коэффициентов массопереноса

Элементный состав плёнок YBCO был проанализирован с помощью рентгеноструктурного микроанализа (РСМА), что позволило получить значения коэффициентов массопереноса $K(Y/Cu)$ $K(Ba/Cu)$ в относительно широком интервале потоков и давлений (таблица 1 и 2)

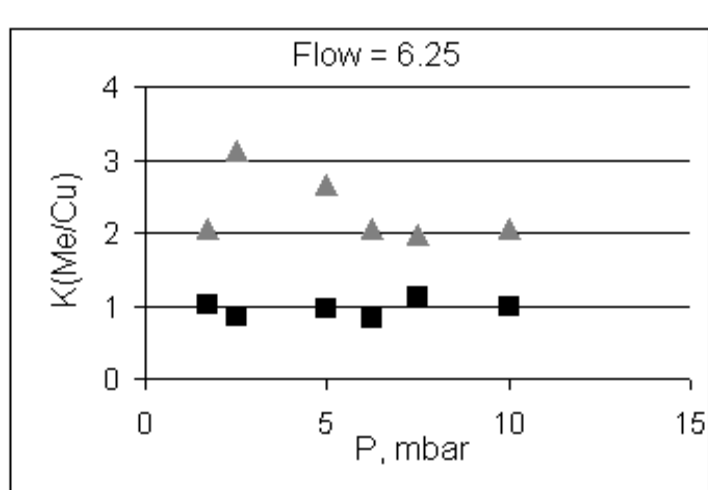
Поток, Л/Ч ↓	Давление, мБар →		K(Y/Cu)		
	2,5	5	6,25	7,5	10
6,25	3,11	2,66	2,05	1,97	2,06
12,5	1,10	0,98	0,89	0,93	1,46
15	0,7	0,69	0,84	0,83	0,97
15,625	0,63	0,76	0,90	0,90	1,00
18,75	0,54	0,62	0,64	1,06	0,51
25	0,55	0,55	0,52	0,87	0,62

Таблица 1. $K(Y/Cu)$ Плёнок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ полученных методом MOCVD при различных значениях общего давления и общего потока

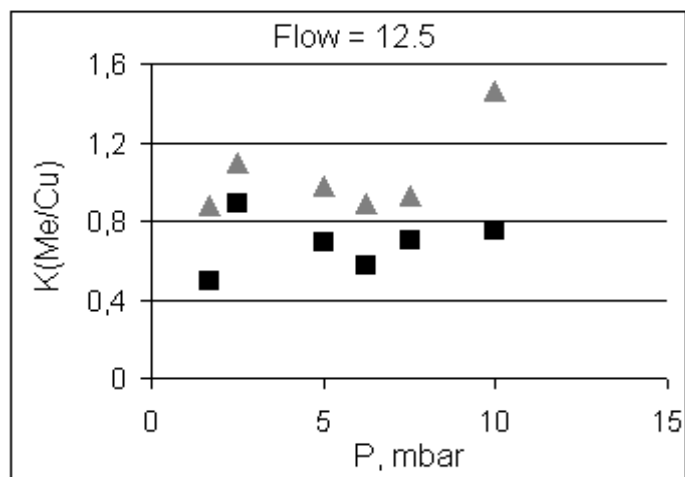
Поток, Л/Ч ↓	Давление, мБар →			K(Ba/Cu)	
	2,5	5	6,25	7,5	10
6,25	0,85	0,95	0,83	1,13	0,98
12,5	0,89	0,69	0,57	0,70	0,75
15	0,51	0,51	0,57	0,63	0,77
15,625	0,58	0,55	0,72	0,66	0,65
18,75	0,51	0,35	0,53	0,59	0,45
25	0,32	0,41	0,41	0,62	0,54

Таблица 2. $K(Ba/Cu)$ Плёнок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ полученных методом MOCVD при различных значениях общего давления и общего потока

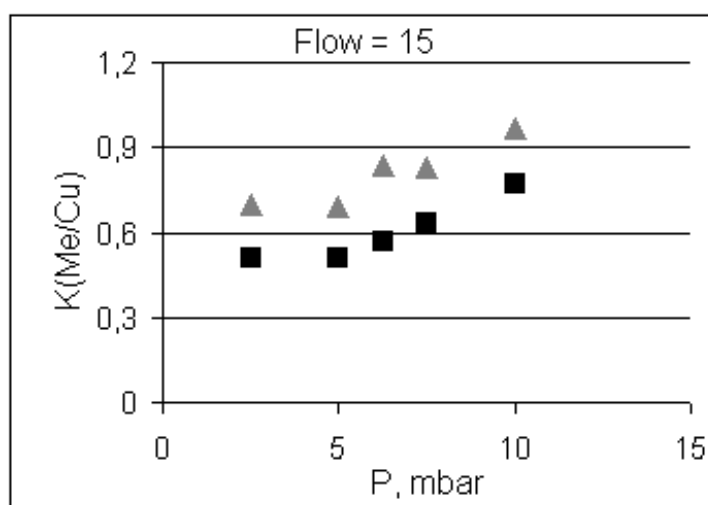
Из приведённых таблиц видно, что при увеличении потока и фиксированном давлении $K(Y/Ba)$ и $K(Ba/Cu)$ убывают (с учётом немалой погрешности. Доверительный интервал с 95% вероятностью составляет 0,12). Поведение коэффициентов массопереноса при фиксированном давлении труднее объяснить даже учитывая погрешность эксперимента, но можно заметить, что при фиксированном потоке поведение $K(Y/Cu)$ сходно с $K(Ba/Cu)$ (рис 6(а), (б), (в), (г)).



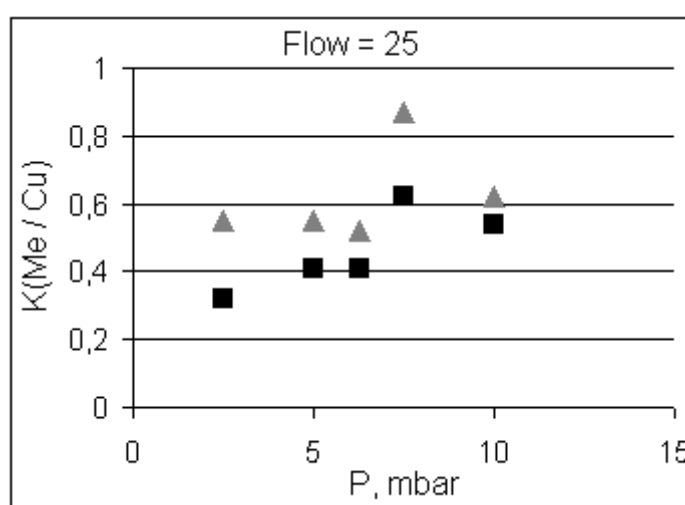
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 6 Корреляция между коэффициентами массопереноса ($K(Y/Cu)$ - ▲ $K(Ba/Cu)$ - ■) и общим давлением (P) при фиксированном общем потоке ($Flow$), (а) поток - 6.25 мБар (б) поток - 12,5 мБар (в) поток - 15 мБар (г) поток - 25 мБар

Такое повторяющееся поведение коэффициентов массопереноса можно объяснить с точки зрения коэффициентов диффузии. Комплекс меди с дипивалоилметаном наиболее легкий и менее прочный, чем дипивалоилметанатные комплексы бария и иттрия, поэтому они наиболее быстро проходят через граничный слой и осаждаются на стенках реактора и на подложке.

Зависимости коэффициентов массопереноса от парциального давления кислорода не наблюдалось (т. е. получаемые значения попали в доверительный интервал). Такой результат, по-видимому, связан с избыточностью газообразного кислорода в реакциях разложения дипивалоилметанатов иттрия бария и меди. Исследования в области низкого парциального

давления кислорода не имеют практической значимости ввиду проникновения в этом случае углерода на поверхность подложки, нарушающих эпитаксиальный рост плёнок сверхпроводника.

В настоящей работе плёнки сверхпроводника осаждались на подложки разных типов. Было показано, что коэффициенты массопереноса не изменяются заметно при переходе от подложек из оксида магния MgO к подложкам из титаната стронция SrTiO₃. ($K(Y/Cu) = 1.09$, $K(Ba/Cu) = 0.71$ для MgO и $K(Y/Cu) = 1.02$, $K(Ba/Cu) = 0.66$ для SrTiO₃)

Морфология плёнок.

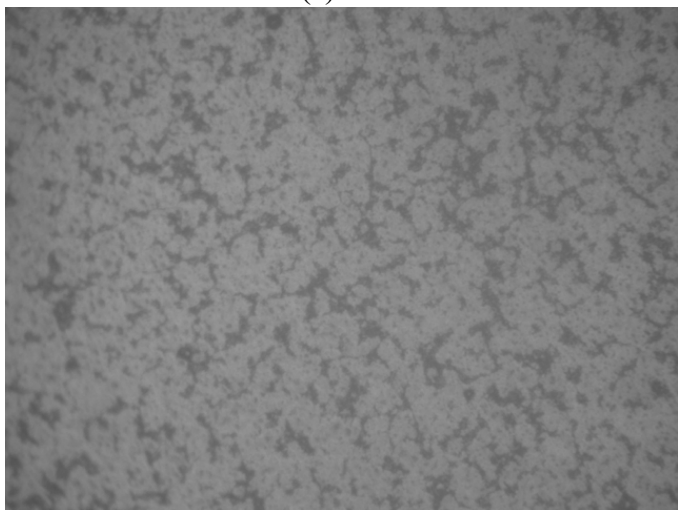
Морфология полученных плёнок изучалась с помощью оптического микроскопа, и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). По данным оптической микроскопии и метода РСМА плёнки с большим содержанием меди содержат многочисленные выделения вторых фаз в виде различных купратов на поверхности плёнки (рис. 7 (а),(б),(е)). Поскольку в этом случае на поверхности оказывается большая часть вторых фаз, то внутренняя структура оказывается высокоориентированной, а сами плёнки имеют высокие значения критических параметров. Однако большое количество купратных вторых фаз нежелательно, так как вторые фазы могут заполнить всю поверхность плёнки, сделав эпитаксиальный рост сверхпроводника невозможным. На плёнках пленки насыщенные оксидом иттрия видны точечные образования оксида иттрия Y₂O₃ (рис. 7(д)). Избыток иттрия в плёнке ведёт к образованию оксида иттрия в качестве второй фазы. Оксид иттрия остается внутри подложки в виде небольших точечных образований. Эти образования в большей степени способствуют образованию дефектов и снижая критические параметры. Однако эти же точечные образования могут служить центрами пиннинга, следовательно, такого рода плёнки могут найти применение в устройствах, работающих в условиях больших магнитных полей. Область насыщенная барием изучалась мало и слабые отклонения от стехиометрии 123 не вызывают значительных изменений на поверхности плёнки (рис. 7(в),(г)), однако по некоторым данным значительные отклонения в бариевую область (треугольника составов оксидов иттрия бария и меди) приводит к образованию «грубой поверхности» [9]. Фотография, показанная на (рис. 4 (д)) сделана после длительного стояния образца на воздухе, её «изъеденная» поверхность демонстрирует неустойчивость оксида бария на воздухе.



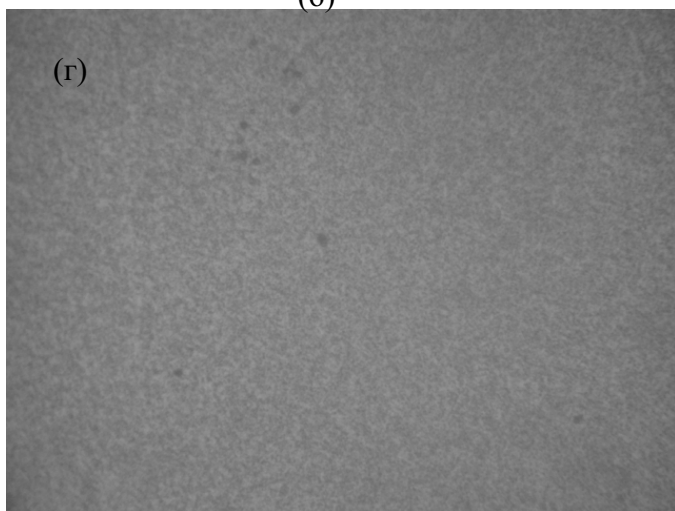
(a)



(б)



(в)



(г)



(д)



(е)

Рис. 7 Морфология плёнок обогащённых (а) – медью (б) - медью и барием (в) – барием (г) – барием и иттрием (д) – иттрием (е) – иттрием и медью

Выводы

В результате работы были получены ВТСП плёнки разного катионного состава вблизи стехиометрии соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и исследованы их свойства.

В ходе работы была отмечена корреляция между составами плёнок и их морфологией.

Определенные коэффициенты массопереноса плёнок при различных условиях, позволили синтезировать в этих условиях плёнки заданного состава. Использование коэффициентов массопереноса позволили создать строго ориентированные тонкие плёнки YBCO с крайне малым содержанием вторых фаз.

Использование зависимости коэффициентов массопереноса от внутренних параметров процесса МOCVD значительно облегчит создание тонких плёнок высокотемпературных сверхпроводников второго поколения на текстурированных никелевых лентах, покрытых буферным слоем.

Синтезированные тонкие пленки LaMnO_3 полученные методом МOCVD на подложке из текстурированного никеля покрытого эпитаксиальной пленкой оксида магния являются эпитаксиальными с незначительным количеством примесной ориентации. Такие пленки могут быть использованы для синтеза эпитаксиальных пленок YBCO в качестве подложки.

Список литературы

- [1] Ю. Д. Третьяков, журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева(1989) 437
- [2] А. И. Головашкин, журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева(1989) 481
- [3] В.М. Пан, журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева(1989)509
- [4] M. Parans Paranthaman, T. Izumi, *MRS Bulletin* **29** (2004) 533.
- [5] R.F. Service, *Science* **314** (2006) 1076.
- [6] В.Ю.Васильев, С.М.Репинский, *Успехи химии* **74** (2005) 1.
- [7] J.E.Crowell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) S88.
- [8] «β-дикетонаты металлов», под ред. В.И.Спицына, М., «Наука», 1978.
- [9] J. Santiso *Physica C* **351**(2001) 155