

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.312.62.00539.238

ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ПИРОЛИЗОМ РАСТВОРОВ
МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. Г. АСАТЯН, Г. К. БАГДАСАРЯН, В. М. БЕЙБУТЯН, Г. Г. КАРАМЯН,
С. А. САРКИСЯН и Г. А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 22 II 1990

Методом пиролиза смеси растворов додеканатов Y, Ba и Cu получены сверхпроводящие пленки.

Исследованы их рентгеновские и ЭПР спектры, а также электрофизические характеристики.

Рис. 2, библиографических ссылок 5.

Для осаждения пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) широко используются химические методы, например, пиролиз растворов соответствующих солей или металлорганических соединений (МОС) [1, 2, 4]. К преимуществам этого метода относятся простота приготовления стехиометрических смесей и безвакуумная технология.

Сущность метода заключается в нанесении раствора на подложку (пульверизацией, центрифугированием, окутанием) с последующей термообработкой, которая приводит к испарению растворителя и органической составляющей МОС, а также образованию оксида соответствующего металла или смеси оксидов. Важной стадией является получение по возможности более концентрированных вязких растворов для создания более толстых пленок. Растворимость МОС в органических растворителях тем больше, чем длиннее и разветвленнее углеводородные радикалы, поэтому в методе пиролиза используют металлокомплексы высших спиртов или органических кислот (стеараты, нафтенаты, гексанаты и др.).

В качестве исходных МОС нами были синтезированы додеканаты $(C_{12}H_{25}O)_n M$, где $M—Cu, Ba$ и Y . Синтез проводили следующим образом. В атмосфере осушенного азота к смеси 0,5 моля безводного додеканового спирта в 50 мл ацетонитрила добавляли при перемешивании 0,5 моля мелко нарезанного металлического натрия. Смесь нагревали в течение 30 мин при 30—35°. После синтеза додеканата к раствору добавляли ацетаты соответствующих металлов Y, Ba и Cu в соотношении $Y:Ba:Cu = 1:2:3$. В результате реакции замещения получались искомые продукты в виде осадка. После охлаждения раствор фильтровали и выпавшие кристаллы перекристаллизовывали и сушили над P_2O_5 .

Полученные додеканаты Y, Ba и Cu растворяли в смеси диметилформамида, триэтиламина и триэтаноламина (2:2:1). После нагре-

вания до кипения и длительного перемешивания (4 ч) образовывался раствор, в котором суммарное содержание Y, Ba и Cu составляло ~ 1 вес. %.

Несколько капель раствора наносили на вращающуюся подложку из ZrO_2 , сушили при 100° до испарения растворителя, затем высушивали в печи при 550° в течение 5—10 мин.

При этом происходило разложение МОС и образование темно-коричневой пленки, представляющей собой смесь оксидов Y, Ba и Cu. Для получения пленки толщиной 1—2 мкм указанные выше процедуры повторяли до 20 раз.

Заключительной стадией получения пленок является высокотемпературный отжиг. Подложка помещалась в печь, нагретую до $\sim 900^\circ$, и выдерживалась в ней в течение 10 мин. После чего температуру печи медленно снижали и выдерживали при 500° в течение 1 ч, затем печь выключали и после остывания извлекали подложку. Весь процесс проводили в токе осушенного кислорода. В итоге образовывалась гладкая черная пленка. Размеры зерен пленки, оцененные с помощью оптического микроскопа, составляли $2 \div 3$ мкм.

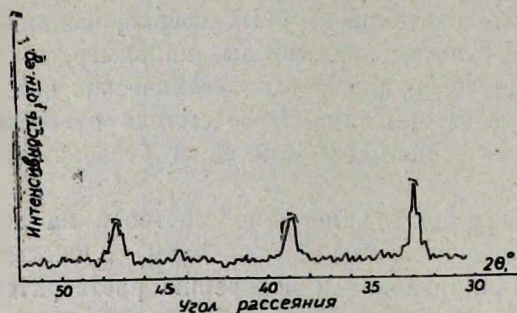


Рис. 1. Дифрактограмма пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

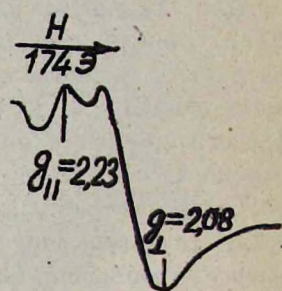


Рис. 2. Спектр ЭПР фазы Y_2BaCuO_5 .

Были исследованы рентгеновские и ЭПР спектры, а также электрофизические характеристики полученных пленок.

На рентгенограмме, приведенной на рис. 1, наблюдаются пики, характерные для сверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, соответствующие углам 2θ , равным $32,6; 39$ и 47° .

Известно, что амплитуда, форма и положение сигнала в спектрах ЭПР могут дать информацию о составе ВТСП. Измерения, проведенные на нашем образце, показали, что наряду со сверхпроводящей фазой, наличие которой сопровождается резким усилением сигнала в поле, близком к нулю (при 77 К), в пленках присутствует также не сверхпроводящая фаза Y_2BaCuO_5 (рис. 2). Для нее характерны значения g -факторов $g_{11} = 2,23 \pm 1$ и $g_{\perp} = 2,08 \pm 1$ (при 293 К), которые обусловлены локализованными ионами Cu^{2+} [3].

Для исследования сверхпроводящих свойств проводились измерения зависимости сопротивления пленки от температуры четырехзондовым методом. Контакты к пленке выполнялись с помощью индия и сплава Вуда. Температура измерялась калиброванным кремниевым

диодом. Согласно полученным данным, температура начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c соответствовала 86 К. Температуру, соответствующую нулевому сопротивлению T_0 , определить не удалось, поскольку измерения проводились до температуры жидкого азота, однако сопротивление при 77 К снижалось приблизительно вдвое по сравнению с R_{86} .

По-видимому, такой широкий температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние связан с наличием вышеупомянутой фазы Y_2BaCuO_5 .

Таким образом, методом пиролиза растворов додеканатов Y, Ba и Cu получены сверхпроводящие пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Авторы выражают благодарность Петросян С. С. и Апояну А. К. за снятие дифрактограмм и спектров ЭПР.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ բԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉՆԵՐԻ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ ՄԵՏԱՂԱՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՊԻՐՈԼԻԶՈՎ

Գ. Գ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Գ. Կ. ԲԱԳԴԱՍՍԱՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Գ. Գ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ,
Ս. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Y, Ba և Cu դոդեկանատների լուծույթների խառնուրդի պիրոլիզի մեթոդով ստացված են գերհաղորդչային թաղանթներ: Ուսումնասիրված են նրանց ռենտգենյան, էՊՌ սպեկտրները և էլեկտրոֆիզիկական հատկությունները:

DEPOSITION OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ THIN FILMS BY PYROLYSIS OF METALLO-ORGANIC COMPOUNDS SOLUTIONS

G. G. ASSATRIAN, G. K. BAGHDASSARIAN, V. M. BAYBUTIAN,
G. G. KARAMIAN, S. T. SARGSIAN and G. A. HARUTYUNIAN

Superconducting thin films have been prepared by the method of pyrolysis of Y, Ba and Cu dodekanates solutions.

X-ray, ESR and electrophysical characteristics of the films have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Rice C. E., van Dover R. B., Fisanick G. J. — Appl. Phys. Lett., 1987, v. 51, № 22, p. 1842.
2. Tatsumisago M., Sado H., Mizumi T. — Chem. Express, 1988, v. 3, № 5, p. 511.
3. Jiang-Tsu Yu, Jong Gen Hwang, Chrong-Chu Tsal — Solid State Communication, 1989, v. 70, № 2, p. 167.
4. Кауль А. Р. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1989, т. 34, № 4, с. 492.
5. Джонс Р. — Высокотемпературные сверхпроводники /под ред Д. Л. Нельсона. М., Мир, 1988, с. 336.