

СВОЙСТВА ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОВОЙ И ИТТРИЕВОЙ КЕРАМИК

А.И. Головашкин, С.И. Красносвободцев, Е.В. Печень, В.В. Родин

Методом лазерного распыления изготовлены пленки La-Sr-Cu-O и Y-Ba-Cu-O с началом перехода в сверхпроводящее состояние 40 и 100 К. Получены покрытия и вискеры с критическими температурами 70 и 92 К. Выполнен сравнительный структурный анализ пленок, покрытий и массивных образцов.

В последнее время были получены новые высокотемпературные сверхпроводящие окислы (керамики) на основе La /1,2/ и Y /3/. Важной задачей для сверхпроводниковой электроники и электротехники является получение пленок и покрытий из таких материалов. В настоящей работе развиты методика приготовления пленок с помощью лазерного распыления и методика получения покрытий и вискеро́в высокотемпературных сверхпроводников на основе лантана и иттрия; изучены их структура и физические характеристики.

Пленки приготавливались с помощью импульсного лазерного распыления. В качестве мишени использовались как таблетки, спрессованные из смеси порошков CuO с La₂O₃ или Y₂O₃ и SrCO₃ или BaCO₃, так и массивные образцы высокотемпературных сверхпроводящих керамик La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y} и YBa₂Cu₃O_{9-y}. Применялся твердотельный АИГ:Nd³⁺ лазер, работающий в режиме модулированной добротности. Длительность импульса составляла 10 нс, частота следования импульсов 50 Гц. Плотность мощности излучения на поверхности мишени варьировалась от 10⁸ до 10¹⁰ Вт/см². Пленки осаждались на подложки из керамики титаната бария или из монокристаллических сапфира, окиси магния и титаната стронция со скоростью 5 – 50 Å/с. Температура подложек варьировалась от комнатной до 800 °С. Распыление проводилось в атмосфере кислорода (давление 2·10⁻¹ – 2·10⁻² торр), аргона (~ 10⁻¹ торр) и в вакууме 10⁻⁶ торр. Пленки, осажденные при температуре ниже 600 °С, подвергались термической обработке в атмосфере кислорода при температуре 900 – 950 °С. В зависимости от температуры отжига время термообработки варьировалось от нескольких минут до 20 часов.

Для изготовления покрытий на сапфировых подложках (покрытия первого типа) исходная смесь порошков многократно перетиралась с промежуточными отжигами при T ≈ 900 – 950 °С в протоке воздуха или кислорода. В результате получался сверхпроводящий порошок с размерами частиц менее одного микрометра. Взвесь этого порошка в спирте, воде или другой нейтральной жидкости наносилась на подложку и подвергалась отжигу при T = 900 – 980 °С в протоке кислорода в течение нескольких часов.

Вискеры Y-Ba-Cu-O выращивались на предварительно приготовленных таблетках этого же вещества, помещенных над перегретой шихтой в печи с вертикальным градиентом. В качестве шихты использовалась смесь исходных порошков окислов Cu, Y и Ba. Температура в центре таблетки составляла 1000 – 1100 °С, шихта разогревалась до 1100 – 1200 °С. Процесс проводился в восходящем потоке воздуха в течение приблизительно 10 часов. Образование вискеро́в происходило в верхней части таблетки. По аналогичной методике приготавливались покрытия на диэлектрических таблетках из иттриевой керамики, полученных при дефиците кислорода (покрытия второго типа).

Измерение критических температур проводилось четырехзондовым методом с использованием прижимных контактов или серебряной пасты. Рентгенофазовый анализ соединений выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием монохроматизованного излучения Cu K_α.

Получены сверхпроводящие пленки на основе лантана и иттрия толщиной от 0,5 до 10 мкм, покрытия толщиной 50 – 100 мкм и вискеры диаметром 3 – 10 мкм и длиной 0,1 – 0,2 мм. Пленки и покрытия имели хорошую адгезию к подложке. Наилучшая адгезия покрытий достигалась при нанесении их на предварительно осажденную пленку из того же материала.

Результаты исследования элементного состава пленок микрорзондовым рентгеновским анализатором показали, что при лазерном распылении соотношение основных компонент не меняется по отношению к составу мишени, если температура подложки не превышает 650 °С.

На рис. 1 приведены примеры кривых перехода для пленки (1), покрытия на сапфировой подложке (2) и сетки вискерсов (3) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$. Начало перехода в лучших пленках и покрытиях отмечается при температуре выше 100 К, величина критической температуры T_c (по середине перехода) для пленок — 90,5 К. Покрытия и пленки независимо от материала подложки полностью переходят в сверхпроводящее состояние в жидком азоте. В пленках на подложках из неориентированного титаната стронция достигается полная сверхпроводимость при 87 К. Вискеры имеют $T_c = 70$ К. Получены также полностью сверхпроводящие пленки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ с началом перехода при 40 К. Критический ток в жидком азоте для пленок на основе иттрия составляет $3 \cdot 10^4$ А/см², а в гелии — $5 \cdot 10^5$ А/см².

На рис. 2 показаны кривые перехода в сверхпроводящее состояние покрытий второго типа состава $\text{Y}_{1,8}\text{Ba}_{1,2}\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$, синтезированных при несколько различающихся температурах. Кривые 1 и 3 соответствуют образцам, отожженным в кислороде, кривые 2, 4 и 5 — на воздухе.

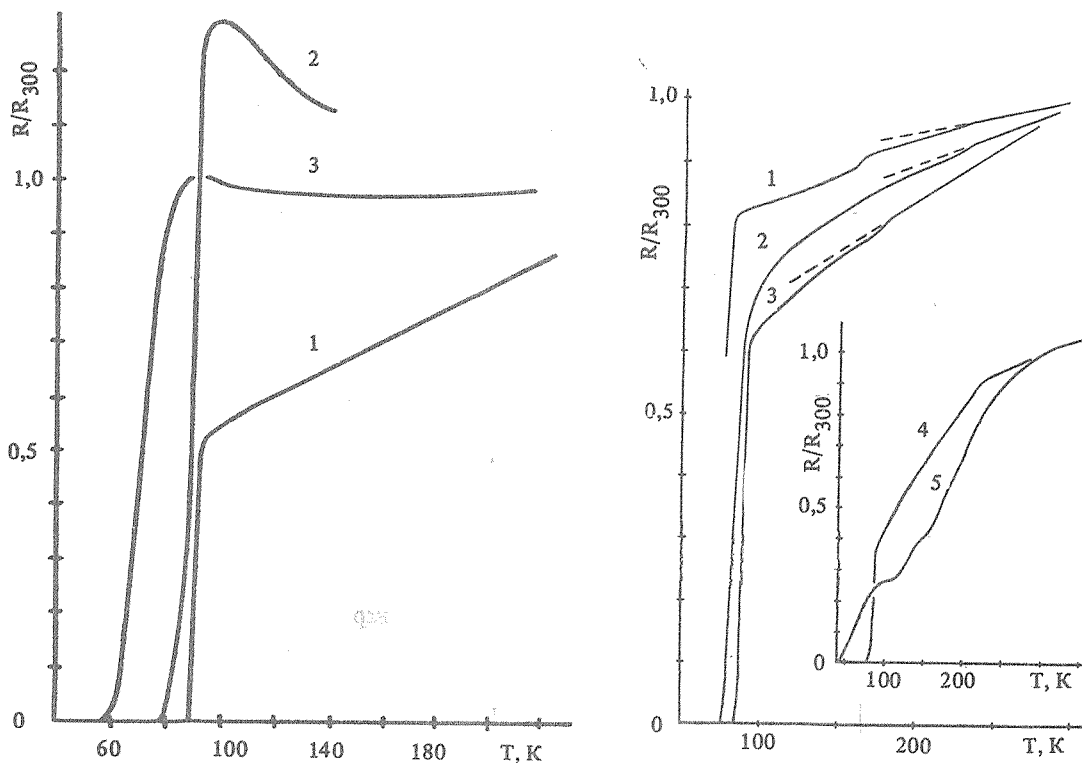


Рис. 1. Кривые перехода в сверхпроводящее состояние для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$, представляющих собой пленку (1), покрытие первого типа (2), вискерсы (3); R_{300} — сопротивление при 300 К.

Рис. 2. Кривые перехода для покрытий Y-Ba-Cu-O второго типа. Образцы (1) и (3) получены в кислороде, остальные на воздухе. Температура и время синтеза: 1020 °С, 6 ч (1); 1030 °С, 6 ч (2); 1050 °С, 12 ч (3); 1040 °С, 10 ч (4); 1060 °С, 10 ч (5).

Типичная рентгенограмма пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ приведена на рис. 3. Там же для сравнения дана дифрактограмма массивного образца керамики. Рентгенограммы сверхпроводящих покрытий практически не отличаются от рентгенограмм массивных образцов. Присутствующая в них фаза идентифицируется как ромбическая с параметрами решетки $a = 3,817$ Å, $b = 3,889$ Å, $c = 11,683$ Å. Для пленки, дифрактограмма которой приведена на рис. 3, $a = 3,824$ Å, $b = 3,867$ Å, $c = 11,678$ Å. Этот образец получен на сапфировой подложке. В случае подложки из неориентированного титаната стронция $a = 3,820 - 3,825$ Å, $b = 3,884 - 3,890$ Å и $c = 11,685 - 11,699$ Å. В массивном образце имеется небольшая текстура с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль оси [001].

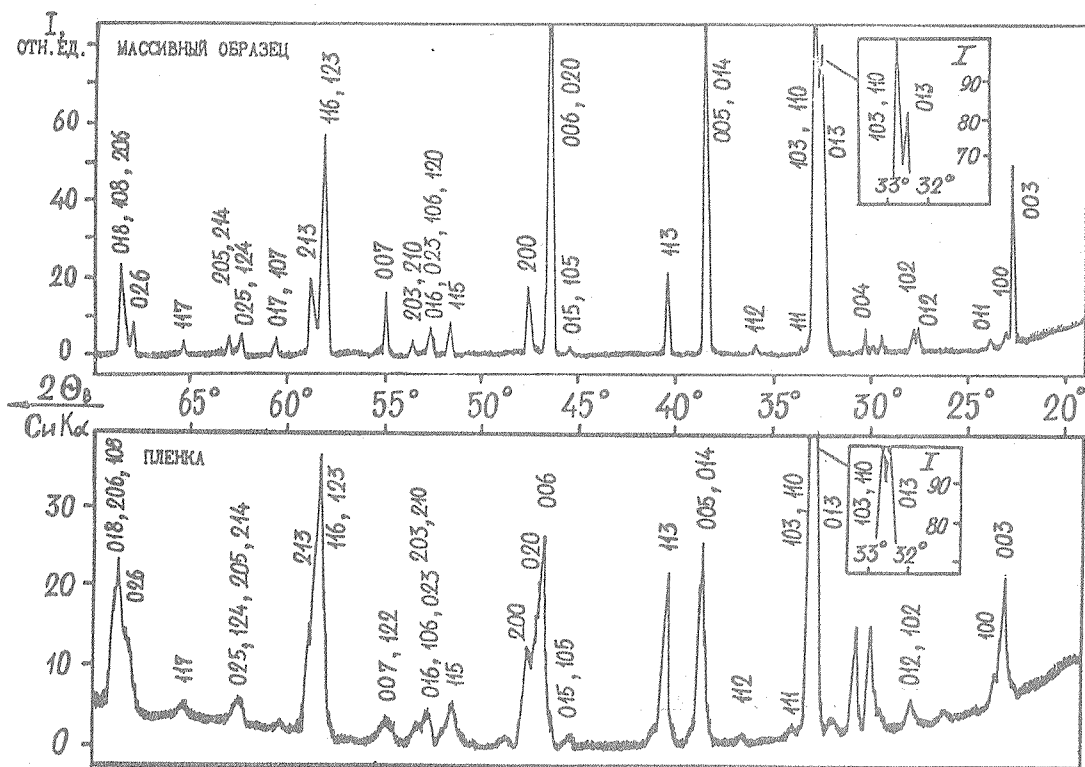


Рис. 3. Дифрактограммы массивного образца и пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$.

Сверхпроводящие пленки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ были как многофазными, так и практически однофазными. Наиболее высокое значение T_c было получено в неоднородной пленке.

Таким образом, в настоящей работе получены сверхпроводящие пленки и покрытия с высокими значениями критических температур. При этом для покрытий второго типа на кривых температурной зависимости сопротивления наблюдались значительные отклонения от линейного хода при температурах 200 – 300К (рис. 2). Возможно, что за это явление ответственна либо искаженная фаза ABO_3 , либо неизвестная фаза системы Y-Ba-Cu-O. На вторую возможность указывает обилие неидентифицированных рефлексов в таких образцах и тот факт, что все такие покрытия получены при относительно высоких температурах (1000 – 1100 °С). Результаты показывают, что пленки с высокими критическими параметрами могут быть получены и другими методами, позволяющими воспроизвести на подложке необходимое соотношение компонент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bednorz J. G., Müller K. A. Z. Phys., В 64, 189 (1986).
2. Cava R. J. et al. Phys. Rev. Lett., 58, 408 (1987).
3. Wu M. K. et al. Phys. Rev. Lett., 58, 908 (1987).

Поступила в редакцию 28 мая 1987 г.