

ИССЛЕДОВАНИЕ ВІ-СОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ВТСП, ПОЛУЧЕННЫХ АЛКОКСОМЕТОДОМ

Г.А. Калюжная, Н.Н. Сентюрина, В.А. Степанов, М.В. Сидоров,
Е.П. Туревская *, Н.Я. Турова *, М.И. Яновская **

Из растворов алкоголятов металлов метилцеллозоле с соотношением катионов $Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2$ на монокристаллических подложках $MgO(100)$ и $ZrO_2(100)$ при термообработке получены текстурированные пленки $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ($T_c \approx 80$ К) с примесью фазы 2223 ($T_c = 95 - 97$ К).

Из растворов алкоголятов металлов в метилцеллозоле с соотношением катионов $Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2$ на подложках монокристаллических $MgO(100)$ и $ZrO_2(100)$ при термообработке в интервале $850-860$ °С с последующим быстрым охлаждением получены текстурированные пленки, содержащие по данным рентгенофазового анализа низкотемпературную фазу 2221. Результаты резистивных и индуктивных измерений указывают на присутствие в незначительном количестве высокотемпературной фазы с $T_c = 95-97$ К. Измерена зависимость плотности критического тока в пленках j_c от температуры. При $4,2$ К $j_c = 7,5 \cdot 10^3$ А/см².

Получение пленок ВТСП представляет в настоящее время одну из актуальных задач технологии этих материалов. Наряду с широким использованием физических методов нанесения покрытий находят применение разнообразные химические методы /1/, в том числе нанесение растворов, содержащих соединения - предшественники окисной композиции ("э-гель метод"). В /2/ сообщалось об использовании растворов алкоголятов металлов для получения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, а также составов системы $Bi - Sr - Ca - Cu - O$, в том числе с частичным замещением Bi на Pb /3/. В последнее время появился ряд новых работ по использованию растворных методов для получения $Bi(Pb)$ -содержащих покрытий, в которых сообщается о возможности улучшения сверхпроводящих свойств пленок (повышение T_c до ~ 100 К) при использовании определенных технологических приемов, позволяющих стабилизировать высокотемпературную сверхпроводящую фазу /4-7/.

Ранее нами было показано, что наиболее легко доступными и воспроизводимыми по технологии

* МГУ им. М.В. Ломоносова.

** НИФХИ им. Карпова.

и фазовому составу являются пленки, полученные из растворов, не содержащих соединений свинца и состоящие из низкотемпературной сверхпроводящей фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. При нанесении таких растворов на монокристаллические подложки MgO (100) после термообработки образуются однофазные текстурированные пленки с $T_c \sim 80 \text{ K}$ /3/. Изменение стехиометрии раствора до соотношений 2:1:1:2 или 2:2:2:3 приводит к ухудшению фазового состава пленок (примесь несверхпроводящей фазы 2201), но не влияет существенно на их свойства.

В настоящей работе проведено дальнейшее изучение пленок системы Bi-Sr-Ca-Cu-O : исследованы структура и химический состав, сверхпроводящие свойства, определена зависимость плотности критического тока от температуры.

В качестве исходных соединений наиболее целесообразным оказалось использование целлозольватов металлов - $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_n$, обладающих большей растворимостью, чем обычные алкоголяты $\text{M}(\text{OR})_n$. Синтез этих соединений, приготовление пленкообразующих растворов и методика их нанесения на подложки подробно описаны в /3/. В настоящей работе использовались растворы с соотношением $\text{Bi:Sr:Ca:Cu} = 2:2:1:2$, которые наносили на монокристаллические подложки MgO (100) и ZrO_2 . Режим отжига пленок отличался от описанного в предыдущем сообщении: подложки с нанесенными пленками помещались в печь, предварительно нагретую до $850-860 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживались в течение определенного времени (3-120 мин), а затем вынимались и охлаждались на воздухе до комнатной температуры (быстрое охлаждение), т.е. отсутствовали стадии постепенного нагрева и медленного охлаждения пленки.

Рентгенографическое исследование пленок толщиной $1000-2000 \text{ \AA}$ свидетельствует об образовании в них (вне зависимости от использованной подложки) одной фазы - сверхпроводящей $\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ с высокой степенью текстурирования (присутствуют рефлексы только с индексами $00l$). Этот результат полностью совпадает с приведенным в /3/, а также с данными для пленок, полученных из растворов карбоксилатов металлов (соотношение $\text{Bi:Sr:Ca:Cu} = 1:1:1:2$), в которых основная сверхпроводящая фаза по уточненным данным имеет состав $2:2:1:2$ /7/.

Исследование химического состава и морфологии полученных пленок проводилось на электронном микроскопе CM-30 фирмы "Philips" с рентгеновским микроанализатором AN-10.000 фирмы "Link Analytical" в режиме обратно рассеянных электронов. Состав пленок определялся как в отдельных точках, так и при сканировании электронным пучком поверхности образца. Рентгеновский микрозондовый анализ (табл. 1) катионного состава одной из пленок дает усредненную формулу $\text{Bi}_{2,4}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{1,5}$ с некоторым дефицитом меди и избытком висмута. Для более точного определения разброса концентрации элементов необходимо учитывать ошибку, вносимую неоднородностями рельефа образца.

*Результаты рентгенозондового анализа различных
участков поверхности пленки*

N	Bi, ат.%	Sr, ат.%	Ca, ат.%	Cu, ат.%	Формула
1	15,92	12,30	7,49	10,29	$\text{Bi}_{2,42}\text{Sr}_{1,87}\text{Ca}_{1,14}\text{Cu}_{1,56}$
2	16,30	12,42	6,98	10,20	$\text{Bi}_{2,48}\text{Sr}_{1,89}\text{Ca}_{1,06}\text{Cu}_{1,55}$
3	16,55	13,23	7,96	8,12	$\text{Bi}_{2,52}\text{Sr}_{2,02}\text{Ca}_{1,2}\text{Cu}_{1,2}$
4	16,88	13,20	6,55	9,13	$\text{Bi}_{2,5}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{1,4}$
5	15,95	12,24	7,44	10,36	$\text{Bi}_{2,42}\text{Sr}_{1,86}\text{Ca}_{1,13}\text{Cu}_{1,57}$
6	15,81	12,23	7,50	10,49	$\text{Bi}_{2,40}\text{Sr}_{1,86}\text{Ca}_{1,14}\text{Cu}_{1,59}$
7	15,93	11,97	7,49	10,6	$\text{Bi}_{2,42}\text{Sr}_{1,82}\text{Ca}_{1,14}\text{Cu}_{1,61}$
8	16,18	12,02	7,05	10,69	$\text{Bi}_{2,46}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,07}\text{Cu}_{1,62}$

Пленка состоит из кристаллитов пластинчатой формы, размер которых растет с увеличением толщины пленки: при средней толщине $\sim 1500 \text{ \AA}$ образуются кристаллиты размером 1-10 мкм.

Типичный рентгеновский спектр поверхности пленки на подложке MgO, представленный на рис. 1а, не содержит посторонних линий характеристического излучения элементов, в частности Mg, кроме тех, которые были введены при нанесении раствора (Bi, Sr, Ca, Cu). Изображение поверхности пленок, полученное в линиях характеристического рентгеновского излучения катионов Bi, Sr, Ca, Cu (рис. 1б), свидетельствует об однородности распределения этих элементов в пленке.

Температура сверхпроводящего перехода полученных пленок определялась стандартными четырехконтактными резистивным и индуктивным методами. Измерения проводились в области температур (4,2 - 130 К). Температура определялась германиевым термометром с точностью до 0,5 К. Кривые сверхпроводящего перехода, полученные индуктивным и резистивным методами (рис. 2, соответственно 1 и 2), свидетельствуют о том, что заметное отклонение сопротивления от линейной температурной зависимости и изменение диамагнитного отклика происходит при температуре $T =$

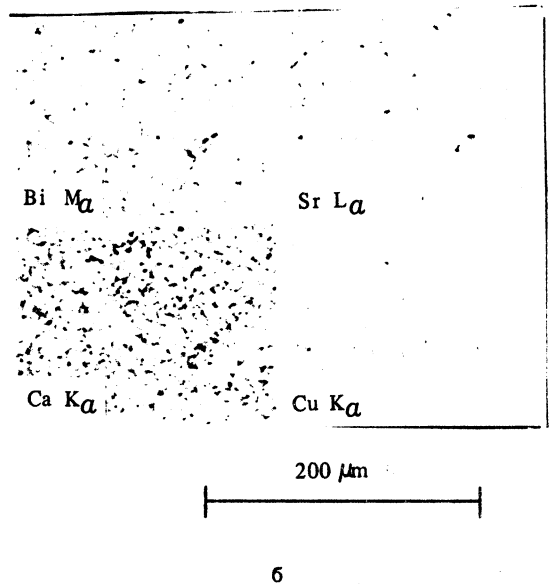
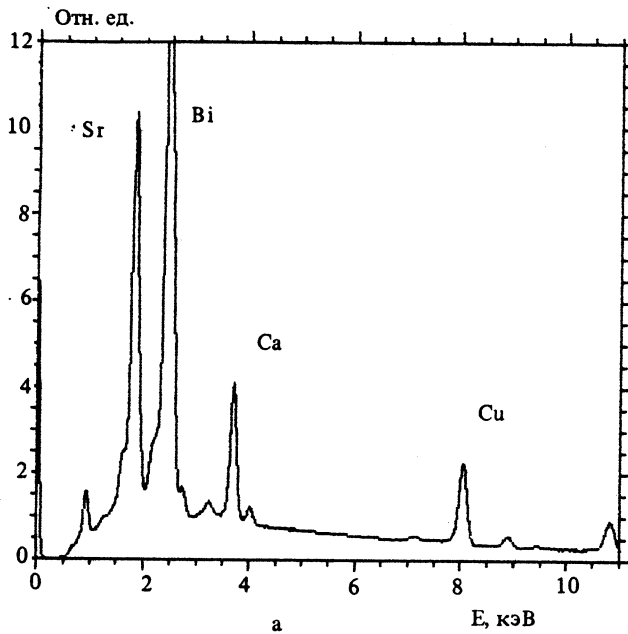


Рис. 1. а) Спектр характеристического рентгеновского излучения образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}$. б) Изображения поверхности пленок, полученные в линиях характеристического излучения катионов.

95-97 К. Этот результат свидетельствует о присутствии небольшого ($\sim 3\%$) количества фазы с $T_c = 95-97$ К. Основной сверхпроводящий переход по данным $R(T)$ лежит в области температур $T = 84-76$ К. Однако по данным диамагнитных измерений основной сверхпроводящий переход начинается при $T = 76$ К и продолжается до $T \sim 30$ К.

Плотность критического тока j_c в пленках (измеренная при температурах 4,2-76 К) линейно зависит от $(1 - T/T_c)^{1,3}$. В области температур 70-76 К j_c пропорциональна $(1 - T/T_c)^{1,8}$ (рис. 3).

При сопоставлении результатов, полученных в настоящей работе, с известными ранее /3/, можно заключить, что режим термообработки (длительность отжига, скорость охлаждения и нагрева) не влияет на фазовый состав пленки и высокую степень ее текстурирования. Напротив, в системах $\text{Bi}(\text{Pb})$, содержащих эти параметры оказываются решающими, так как определяют количественное соотношение низкотемпературной и высокотемпературной фаз и, как следствие, величину T_c пленки /4/. Следует отметить, что при термообработке образцов в отдельных случаях мы наблюдали полное испарение покрытия уже при температуре 850-855 °С. Можно предположить,

что исчезновению пленки способствует существование даже небольшого (1-2 град/см) градиента температуры в печи вдоль поверхности подложки.

Результаты измерений электрических и магнитных свойств образцов (рис. 2 и 3) свидетельствуют о наличии в пленках сопутствующих фаз, не определяемых рентгенографически:

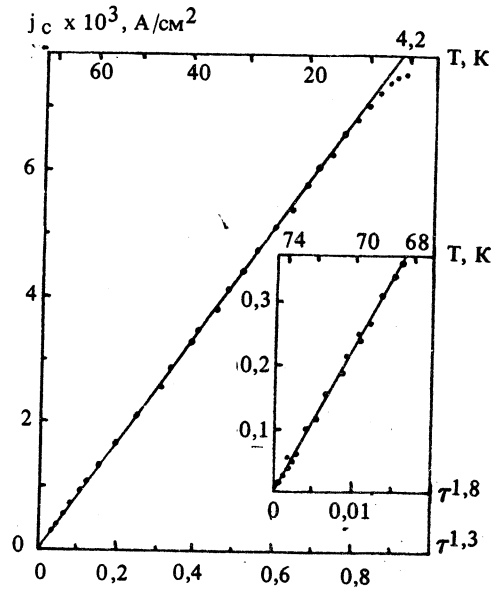
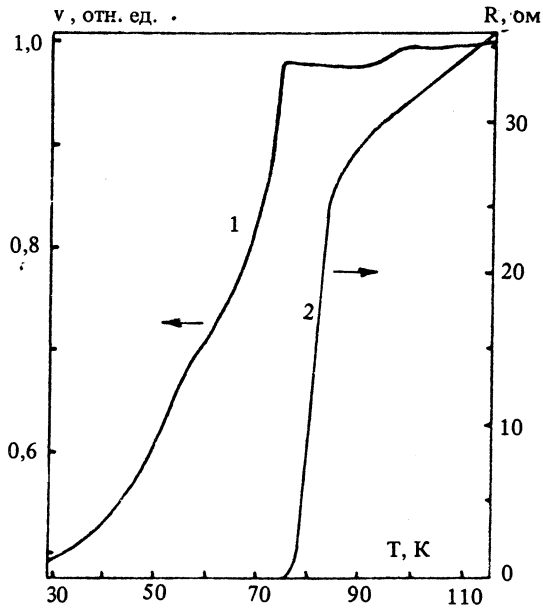


Рис. 2. Кривые сверхпроводящего перехода, полученные индуктивным (1) и резистивным (2) методами. R - сопротивление пленки в Омах, v - переменное напряжение на измерительной катушке в относительных единицах.

Рис. 3. Зависимость плотности критического тока от температуры. На вставке в большем масштабе показана область температур вблизи T_c , $\tau = 1 - T/T_c$.

высокотемпературной фазы с $T_c = 95-97$ К и низкотемпературных или несверхпроводящих фаз, например, на границах раздела зерен основной фазы /9/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кауль А.Р. Журн. ВХО им. Менделеева, **34**, № 4, 492 (1989).
2. Туревская Е. П. и др. Сверхпроводимость, **2**, № 9, 30 (1989).
3. Туревская Е.П. и др. Сверхпроводимость, **3**, № 9, 2101 (1990).
4. Nonaka T. et al. Physica C, **160**, 517 (1989).
5. Matsumura K. et al. Jap. J. Appl. Phys., **28**, № 10, 1797 (1989).
6. Zhuang H., Kozuka H., Sakka S. Jap. J. Appl. Phys., **28**, № 10, 1805 (1989).
7. Klee M., Marbach G., Stotz S. J. Less-Common Metals, **151**, 393 (1989).
8. Klee M., Stollman G., Stotz S. Solid State Communic., **67**, 613 (1989).
9. Бароне А., Патерно Д. Эффект Джозефсона. Физика и применение. М., Мир, 1980.

Поступила в редакцию 13 сентября 1990 г.