

## 05.4

О ФОРМИРОВАНИИ ПЛЕНОК ВТСП  
ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ  
ЖИДКИХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

В.Д. Б о р м а н, С.А. Д у д к о,  
И.В. С и н и ц ы н, В.И. Т р о я н,  
Е.А. Ф и л и п п о в, А.В. Х м е л е в

В работах [1, 2] показана возможность получения пленок ВТСП разложением карбоксилатов металлов ( $Y, Ba, Cu$ ) в пленке жидкого раствора. Высокие технические параметры таких пленок открывают возможность разработки технологии, не требующей вакуума и снимающей ограничения на размер и конфигурацию обрабатываемых образцов. В настоящей работе установлено влияние эффекта нестационарности лазерного нагрева [2] на состав и свойства формируемых пленок сложных оксидов.

Формирование пленок  $YBa_2Cu_3O_x$  осуществлялось в процессе разложения на воздухе смеси карбоксилатов  $Y, Ba, Cu$  в растворе высших изомеров карбоновых кислот (с содержанием углерода 7-9 атомов на молекулу) с отношением концентраций металлов 1:2:3. Реакция разложения инициировалась нагревом подложки (монокристалл сапфира, либо он же с нанесенным слоем  $ZrO_2$ ), покрытой слоем раствора толщиной  $\sim 10^{-3}$  см при поглощении в ней излучения лазера ЛТН-102 В ( $\lambda = 1.06$  мкм). Нагрев осуществлялся

до температуры  $T = 1200$  К с характерным временем  $\tau_H = \frac{T_0}{dT/dt} = 3 \cdot 10^3$  с ( $T_0 = 300$  К). Кинетика реакции и ее продукты исследовались с использованием масс-спектрометрического (МСХ-6), термогравиметрического ( $Q - 1500$  Д), электронографического (ЭМР-100), фотоэлектронноспектроскопического (XSAM -800) анализов, а также зондирующего излучения по методикам, описанным в [3]. Установлено, что при нагреве за время  $\tau_H \approx 10^3$  с последовательно протекают процессы испарения кислот ( $T = 420$  К)

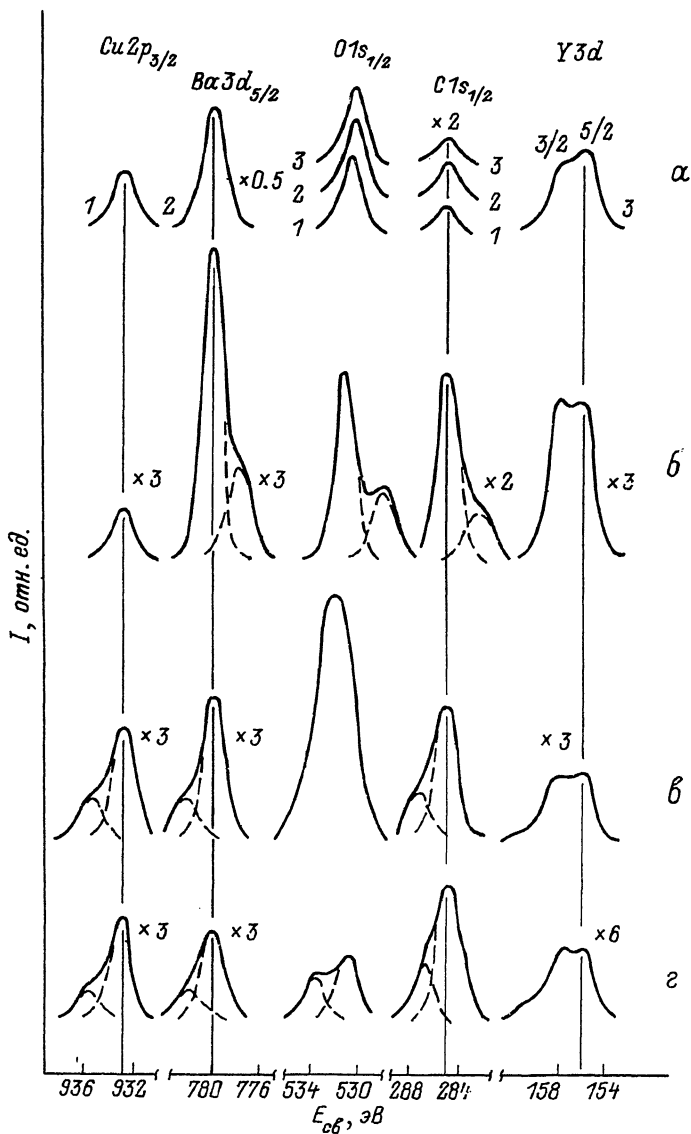


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры твердых продуктов разложения  $\alpha$  - карбоксилатов металлов ( $\tau_H \approx 10^3$  с). 1 -  $\text{Cu}$ , 2 -  $\text{Ba}$ , 3 -  $\text{Y}$ , и их смеси; б -  $\tau_H \approx 3$  с; в -  $\tau_H \approx 10^3$  с; г -  $\tau_H \approx 10^3$  с ( $T = 800$  К),  $\tau_H \approx 3$  с ( $T_{\text{max}} = 1200$  К).

и трехстадийного разложения каждого из карбоксилатов металлов. Третья стадия разложения карбоксилатов *Сu, Y, Ba* заканчивается соответственно при температурах 530 К, 670 К и 800 К. С уменьшением времени нагрева до  $\tau_H \sim 1$  с эти температуры возрастают ~ на 200 К, при этом реакция разложения протекает в присутствии растворителя, не успевающего полностью испариться за это время. Полнота осаждения металлов на подложку близка к 100% и не зависит от времени нагрева в исследованном диапазоне  $\tau_H$ . Газообразными продуктами реакции являются  $C_nH_{2n}$  ( $n = 2, 4$ ),  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 1, 2$ ), а также  $CO, CO_2, H_2O$ . Формируемые в реакции в одном цикле нанесения - разложения исходной смеси твердые пленки толщиной  $2 \cdot 10^{-5}$  см имеют поликристаллическую структуру при  $\tau_H \approx 10^3$  с и аморфную - при  $\tau_H \approx 3$  с. Кристаллизация пленок, полученных при  $\tau_H \approx 10^3$  с разложением каждого из карбоксилатов *Сu, Y, Ba* в отдельности, происходит при температурах 530 К, 670 К и 800 К. Установлено, что линии в спектре, соответствующие энергиям связи ( $E_{CB}$ ) электронов  $Y3d_{5/2}$  (156 эВ),  $Ba3d_{5/2}$  (780 эВ),  $Cu2p_{3/2}$  (933,5 эВ),  $O1s_{1/2}$  (531 эВ),  $C1s_{1/2}$  (285 эВ), совпадают в пределах погрешности 0,5 эВ для пленок, полученных разложением карбоксилатов *Сu, Y, Ba* каждого в отдельности (рис. 1,а), а также полученных разложением их смеси (рис. 1,б-г). Приведенные значения  $E_{CB}$ , калиброванные по линии  $Au4f_{7/2}$ , напыляемого на поверхности пленок твердых продуктов разложения отдельно карбоксилатов *Сu, Y, Ba*, указывают [4], что в состав последних (рис. 1,а) входят  $Y_2O_3, BaO, CuO$ , а также молекулы углеводородных загрязнений. В спектре пленок, полученных разложением смеси карбоксилатов *Сu, Y, Ba* при нагреве за время  $\tau_H \approx 3$  с (см. рис. 1,б), в отличие от спектра рис. 1,а, присутствует линия  $O1s_{1/2}$  с  $E_{CB} = 528,2$  эВ, а также пик  $Ba3d_{5/2}$  с  $E_{CB} = 778$  эВ, указывающие [4] на присутствие в анализируемом слое фазы сложного оксида  $YBa_2Cu_3O_x$ . Линия в спектре  $C1s_{1/2}$  с  $E_{CB} = 282$  эВ соответствует [5] карбидным соединениям металлов. В спектрах пленок, полученных разложением смеси карбоксилатов *Y, Ba, Cu* при нагреве за время  $\tau_H \approx 10^3$  с до  $T_{max} = 1200$  К (1,в) и до  $T = 800$  К с последующим нагревом до  $T_{max} = 1200$  К за время  $\tau_H \approx 3$  с (1,г), указанные дополнительные пики  $O1s_{1/2}, Ba3d_{5/2}, C1s_{1/2}$  отсутствуют. Вместе с тем наблюдается линия  $C1s_{1/2}$  с  $E_{CB} = 288$  эВ, свидетельствующая [5] о наличии карбонатных соединений металлов, а также линии  $Cu2p_{3/2}$  ( $E_{CB} = 935,5$  эВ),  $Ba3d_{5/2}$  ( $E_{CB} = 783$  эВ),  $O1s_{1/2}$  ( $E_{CB} = 533,5$  эВ), которые могут быть связаны как с зарядкой поверхности диэлектрических фаз окислов, так и с наличием в пленке смеси соединений сложных оксидов *Y, Ba, Cu*. Анализ интенсивностей линий ( $I$ ) в спектрах, полученных при послойном травлении пленок ионами  $Ar^+$ , показывает (рис. 2), что при нагреве раствора за время  $\tau_H \approx 3$  с и  $\approx 10^3$  с распределения концентраций соответствующих металлов ( $C \sim I$ ) по глубине формируемых пленок не отличаются в пределах ошибок измерений. При этом в

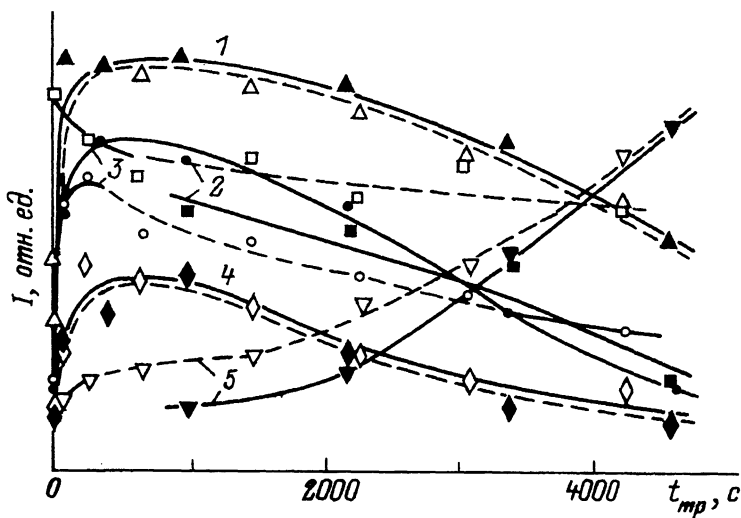


Рис. 2. Зависимости относительных интенсивностей линий. 1 -  $Ba3d_{5/2}$ , 2 -  $O1s_{1/2}$ , 3 -  $Y3d_{5/2}$ , 4 -  $Cu2p_{3/2}$ , 5 -  $Al2s_{1/2}$  от времени травления ионами  $Ar^+$  пленок:  $\tau_H \approx 3$  с (сплошные линии),  $\tau_H \approx 10^3$  с (штриховые линии).

случае  $\tau_H \approx 3$  с содержание кислорода, а также диффундирующего из подложки  $Al$  в пленке оказывается заметно меньше, чем при  $\tau_H \approx 10^3$  с. Удельное сопротивление пленок ( $\rho$ ), исследованное по методике 4-х точечных измерений, отличается для разных режимов их получения (рис. 1, б-г) и составляет соответственно  $\leq 10^{-2}$  Ом·см,  $10^{-1}$  Ом·см,  $10^2$  Ом·см при  $T = 300$  К. Температура сверхпроводящего перехода для пленки, полученной при  $\tau_H \approx 3$  с в 7 циклах нанесения-разложения смеси и отожженной дополнительно в  $O_2$  при  $T = 700$  К в течение нескольких часов, определялась в измерениях с использованием СКВИДа и составляет 80 К, эффект Мейснера  $\sim 10\%$  при  $T = 20$  К.

Обсудим механизм образования пленок  $YBa_2Cu_3O_x$ . Формирование такого соединения из окислов  $CuO$ ,  $BaO$ ,  $Y_2O_3$ , осаждаемых на подложку, (в частности, разложением карбоксилатов металлов) в виде однородно распределенных по объему кристаллитов, происходит, как известно [6], в случае квазистационарного нагрева при  $T > 800$  К через образование 7 промежуточных фаз. Характерное время реакций образования таких фаз составляет  $\tau_{pi} \sim 1$  часа ( $i = 1-7$ ) и определяется, по-видимому, диффузией по границам зерен. При нагреве раствора карбоксилатов  $Y$ ,  $Ba$ ,  $Cu$  за время  $\tau_H \ll \tau_{pi}$ ,  $\tau_H \ll \tau_k$  ( $\tau_k \sim 10$  минут - время кристаллизации окислов  $CuO$ ,  $BaO$ ,  $Y_2O_3$ ) до  $T_{max} = 1200$  К обеспечивается возможность образования  $YBa_2Cu_3O_x$  из молекул окислов в слое аморфного конденсата,

когда время диффузии реагентов в  $10^3-10^4$  раз меньше [7], чем в поликристаллической пленке. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и в [8]. Кроме того, при  $\tau_H \approx 3$  с образование  $YBa_2Cu_3O_x$  при  $T_{max} = 1200$  К происходит в присутствии не успевшего полностью испариться растворителя ( $\tau_H \sim 1$  с). В этом случае, согласно оценкам, поток молекул карбоксилатов металлов ( $\sim 3 \cdot 10^{18}$  мол /см<sup>2</sup>.с) из объема пленки на поверхность растущего слоя конденсата окислов и их абсорбция в нем существенно ( $\sim$  в 30 раз) меньше, чем в отсутствие растворителя. Это обуславливает меньшее содержание остаточного углерода в виде карбонатов металлов в формируемых пленках при  $\tau_H \approx 3$  с (рис. 1,б) по сравнению со случаем нагрева за время  $\tau_H \approx 10^3$  с (рис. 1,в,г). В последнем случае за время  $\tau_H \ll \sum_{i=1}^n \tau_{pi}$  сверхпроводящая фаза  $YBa_2Cu_3O_x$  не успевает образовываться, а промежуточные оксидные фазы и соединения металлов с остаточным углеродом (в частности, карбонаты металлов) должны приводить к диэлектрическим свойствам пленки, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, полученные результаты показывают, что временем лазерного нагрева раствора карбоксилатов металлов можно управлять химическим составом и свойствами формируемых пленок сложных оксидов.

Авторы благодарят Н.Г. Демченко, А.В. Анисимова, Ю.Ю. Лебединского за помощь в проведении измерений.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] M a n t e s e J.V., H a m d i A.H., M i - s c h e l i A.L., et al. // Appl. Phys. Lett. 1988, V. 52. N 19. P. 1631.
- [2] Б е л и к о в А.П., Б о р м а н В.Д., Д у д к о С.А. и др. // Изв. АН СССР, Сер. физич. 1988.V. 52. P. 9.
- [3] Б е л и к о в А.П., Б о р м а н В.Д., Н и к о л а е в Б.И. и др. // Химическая физика. 1988. V.7. P. 892.
- [4] F j e l l ä g H., K a r e n P., K j e k - s h u s A., et al. // Sol. State Com. 1987. V. 64. N 6. P. 917-921.
- [5] P a r m i g i a n i F., C h i a r e l l i G., R i p a m o n t i N., et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 13. P. 7148.
- [6] P r a k a s h O.M., V e n k a t a r a n a - m i N., B h a t i a S.N., et al. // Pramana J. Phys. 1987. V. 29. N 1. P. L103-L106.
- [7] Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. М.: Наука, 1985, с. 67.
- [8] Г о л о в а ш к и н А.М., Е к и м о в Е.Е., К р а с - н о с в о б о д ц е в С.И. Эпитаксиальные пленки высо-

Московский инженерно-  
 физический институт

Поступило в Редакцию  
 4 ноября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 2

26 января 1989 г.

11

## ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДАТОМОВ НА АКТИВИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ МАГНЕТИКА

Ю.Н. Девятко, В.Н. Троиин,  
 В.И. Троян

В результате многочисленных экспериментов было установлено аномальное возрастание в окрестности точки Кюри ( $T_K$ ) магнетика скорости таких поверхностных процессов, как начальное окисление  $Fe$  и  $Co$ , сублимация  $Co$ , десорбция водорода с  $Ni$ , восстановление окиси  $Ni$  [1]. Для описания этих активированных процессов была предложена одночастичная модель [2], учитывающая взаимодействие адатомов с термостатом: выход частицы из потенциальной ямы  $U(\vec{r})$  происходит под действием случайных сил, обусловленных флуктуациями равновесного термостата. Поскольку при  $T \rightarrow T_K$  возрастает амплитуда и время жизни флуктуаций спиновой подсистемы магнетика, то в результате аномально увеличивается случайная сила, действующая на адатом со спином  $S$ , и возрастает частота релаксации частицы  $\gamma$  [2].

Однако одночастичное приближение не позволяет объяснить наблюдаемые [3] зависимости энергии активации и величины аномалий скорости окисления  $Ni$  в окрестности точки Кюри от степени заполнения ( $\theta$ ) поверхности адчастицами [3]. Покажем, что взаимодействие между адчастицами может оказывать существенную роль на характер активированных процессов, особенно при больших степенях заполнения и вблизи точки Кюри магнетика. С учетом взаимодействия адатомов друг с другом уравнение Фоккера-Планка для функции распределения частиц по координатам ( $\vec{r}$ ) и импульсам ( $\vec{p}$ ) имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + (\vec{F}_0 + \vec{F}_1) \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \gamma \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \left( mT \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \vec{p} f \right), \quad (1)$$

где  $m$  - масса частицы,  $T$  - температура термостата,  $F_0 = -\nabla U$ ,  $F_1 = -\nabla \int V(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}', \vec{p}, t) d\vec{r}' d\vec{p}$  ( $U(\vec{r})$  и  $V(\vec{r} - \vec{r}')$  - потенциалы взаимодействия адчастицы с термостатом и между собой со-