

Химия летучих β -дикетонатов и их использование при синтезе тонких высокотемпературных сверхпроводящих пленок

Г.В.Базуев, Л.Д.Курбатова

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343–2)44–4943*

Рассмотрены основы химии летучих β -дикетонатов: зависимость их летучести от координационной насыщенности комплексов, строения лигандов, природы металла. Обсуждены газофазная термостабильность β -дикетонатов, структурные изменения, происходящие с β -дикетонатами при переходе в газовую фазу. Приведены основные результаты по синтезу тонких пленок $Y-Ba-Cu-O$, $Bi-Sr-Ca-Cu-O$, $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ методом химического осаждения из газовой фазы.

Библиография — 106 ссылок.

Оглавление

I. Методы получения эпитаксиальных высокотемпературных сверхпроводящих пленок	1037
II. Летучие β -дикетонаты металлов, применяемые в CVD-технологии	1038
III. Структурные изменения β -дикетонатов металлов при переходе в газовую фазу	1039
IV. Газофазная термостабильность β -дикетонатов иттрия, бария, меди, кальция, висмута, применяемых в CVD-технологии	1040
V. Применение CVD-технологии для синтеза высокотемпературных сверхпроводящих пленок	1041

I. Методы получения эпитаксиальных высокотемпературных сверхпроводящих пленок

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), как следует из литературных данных,¹ находят практическое применение в виде пленок. Это обусловлено следующими обстоятельствами. В лучших образцах высокотемпературных сверхпроводящих пленок, полученных к настоящему времени, зарегистрированы высокие значения плотностей критического тока. Использование ВТСП в виде пленок позволяет решать многие практические задачи криоэлектроники. В частности, в устройствах, в основу работы которых положен эффект Джозефсона, необходима плотность тока (10^2-10^3 А/см²) можно получить даже на поликристаллических пленках. Ряд исследований (например, с применением туннельной спектроскопии, оптических методов и т.п.), принимаемых с целью определения физических характеристик материала и установления механизма сверхпроводимости ВТСП, иногда необходимо проводить на пленках.

Г.В.Базуев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией химии редких элементов ИХТТ Уральского отделения РАН. Исследования в области химии высокотемпературных сверхпроводников, соединений переходных металлов и материалов на их основе.
Л.Д.Курбатова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Исследования в области физикохимии комплексных соединений переходных металлов.

Дата поступления 13 августа 1993 г.

Анизотропию физических характеристик материалов изучают в настоящее время на монокристаллических (эпитаксиальных) пленках ВТСП, причем лучшие пленки по своим качествам оказываются ближе к идеальному кристаллу, чем большинство существующих монокристаллов.² Исследование стабильности (старения) ВТСП также удобнее проводить на пленках, так как на них легче обнаружить проявление эффектов химической или физической нестабильности, например при изучении влияния на свойства ВТСП облучения частицами, обладающими высокой энергией. Пленки широко используются и при поиске новых сверхпроводников, в частности, в виде пленок были получены высокотемпературные метастабильные фазы $NbGe$ и Nb_3Si .

Для получения пленок ВТСП, наряду с физическими, используют различные химические методы. Из последних, как следует из обзора³, наиболее перспективным является метод химического осаждения из паровой фазы или CVD (Chemical Vapour Deposition). Сущность метода состоит в том, что компоненты получаемой пленки транспортируют в виде паров их летучих соединений к подложке, где происходит разложение паров и образование пленки требуемого состава. В качестве летучих соединений используют галогениды, гидриды или металлоорганические соединения, такая разновидность метода обозначается MOCVD. Существует ряд преимуществ CVD-метода перед физическим методом напыления пленок PVD (Physical Vapour Deposition).

1. Возможность нанесения однородных по составу и толщине пленок на детали сложной конфигурации. Для ВТСП-пленок это особенно важно в связи с перспективой изготовления длинномерных токонесущих пленочных конструкций, магнитных экранов и других «непланарных изделий».

2. Возможность достижения высоких скоростей осаждения (до нескольких микрометров в час) с одновременным

сохранением высокого качества пленки (ее эпитаксиального характера, высокой плотности и кристалличности). В отличие от физических методов распыления, где требование высокой производительности связано с высокой энергией потока частиц распыляемого вещества и, как следствие, с опасностью нарушения поверхности подложки (или уже образовавшейся пленки), в методе CVD высокая производительность достигается за счет высокого давления пара летучего вещества или большой скорости потока газа-носителя.

3. Хорошая воспроизводимость свойств покрытий при неизменности параметров процесса.

4. Легкость управления процессом и гибкость на этапе отладки технологического режима, в первую очередь, в отношении изменения химического состава покрытия.

5. Возможность перехода от высоковакуумной аппаратуры к установкам с разрежением ~ 10 Па или к проточной аппаратуре, работающей в интервале давлений $10^2 - 10^5$ Па.

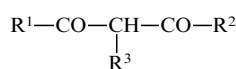
Наибольшего развития технология CVD достигла в Японии и США. Именно в этих странах методом CVD впервые получены наилучшие образцы пленок ВТСП.^{4,5} Следует отметить, что эти работы, в отличие от многочисленных работ по напылению пленок в вакууме физическими методами, производятся в лабораториях крупных фирм, таких, как «Riken», «Nissan Motor», «Ori Electronic», «Westing house» и др., что, по-видимому, указывает на благоприятные перспективы внедрения CVD-технологии пленок ВТСП в промышленность.

II. Летучие β -дикетонаты металлов, применяемые в CVD-технологии

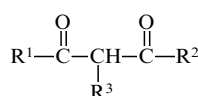
При разработке технологии CVD первым и основным вопросом является выбор летучих соединений, удовлетворяющих как минимум двум требованиям: они должны иметь технологически приемлемое давление пара и переходить в паровую фазу (испаряться и сублимироваться) без разложения, так как при разложении возможно изменение летучести, затрудняющее соблюдение постоянства скорости нанесения и состава пленки.

В работах по синтезу пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ перенос компонентов через газовую фазу осуществляли, применяя β -дикетонаты — хелатные металлоорганические комплексы, обладающие высокой летучестью при сравнительно низких ($100 - 300^\circ\text{C}$) температурах.

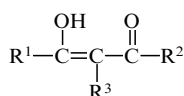
β -Дикетоны общей формулы



представляют собой жидкие или твердые бесцветные соединения, существующие в двух таутомерных формах

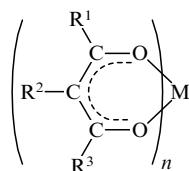


кетон-форма



енольная форма

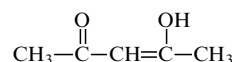
В водных растворах β -дикетоны обладают слабокислыми свойствами и реагируют со многими металлами с образованием соединений хелатного типа



где n — заряд иона металла. Двойная связь в металлоцикле делокализована и обе связи $\text{O}-\text{M}$ равноценны.

Многочисленные исследования в области химии β -дикетонатов позволяют считать известными основные закономерности, связывающие летучесть этих соединений с их составом и строением.⁶⁻⁸ Поскольку при испарении или сублимации молекулы преодолевают силы межмолекулярного взаимодействия, наибольшей летучестью обладают координационно насыщенные комплексы, не склонные к образованию олигомеров или водородных связей.

Рассмотрим в качестве примера ацетилацетонаты металлов. Ацетилацетон в енольной форме



взаимодействует со многими металлами с образованием прочных незаряженных внутрикомплексных соединений — хелатов, связь между металлом и лигандами в которых во многих случаях имеет ковалентный характер. Комплексы ацетилацетона с бериллием(II), алюминием(III), хромом(III) координационно насыщены и обладают высокой летучестью. Ацетилацетонаты лития, натрия и магния, напротив, практически нелетучи, что, вероятно, обусловлено ионным характером связи, а также полимеризацией в конденсированной фазе.

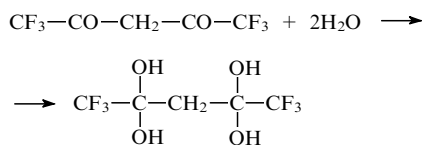
Комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с ацетилацетоном координационно ненасыщены, поскольку их к.ч. составляет $8 \div 11$, а β -дикетоны занимают во внутренней координационной сфере металла только шесть координационных мест. Поэтому многие β -дикетонаты РЗЭ гидратированы и обычно содержат две или три молекулы воды. Гидратированные хелаты металлов при нагревании подвергаются гидролитическому расщеплению с образованием нелетучих оксосоединений. Кроме того, координационно ненасыщенные β -дикетонаты многих металлов нередко олигомеризуются или полимеризуются. Такие соединения обладают малой летучестью и при нагревании подвергаются термическому разложению.⁹

Замена концевых метильных групп в ацетилацетоне на более тяжелые неразветвленные углеводородные радикалы (этильные, n -пропильные, n -бутильные, фенильные и др.) приводит к уменьшению летучести соответствующих комплексов. Это объясняется как увеличением молекулярной массы, так и возрастанием межмолекулярного взаимодействия. Второй фактор, по-видимому, играет значительную роль, так как летучесть β -дикетонатов в большей степени зависит от разветвленности углеводородных концевых групп. Такие хелаты проявляют меньшую тенденцию к гидратации и полимеризации. За последние годы наибольшим вниманием исследователей пользовались β -дикетонатные комплексы металлов, в которых концевые метильные группы замещены на *трет*-бутильные (дипивалоилметан, ДПМ).¹⁰⁻¹⁷

Другим доказательством зависимости летучести хелатов от формы молекулы является тот факт, что летучесть β -дикетонатов РЗЭ в ряду лантан-лютеций не уменьшается, а возрастает, несмотря на увеличение молекулярной массы. Сикре с сотр.¹⁸ объяснил это уменьшением ионного радиуса металла (лантановидное сжатие). В результате либо происходит уменьшение внутримолекулярных локальных диполей, либо они лучше экранируются от соседних молекул, что приводит к ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия.

Замена атомов водорода в концевых метильных группах ацетилацетона (АА) на фтор приводит к значительному повышению летучести соответствующих β -дикетонатов, по-видимому, также за счет уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия и увеличения ковалентности связи металл — лиганд.^{19,20} Координационно насыщенные хелаты

гексафторацетилацетона (ГФА) $\text{CF}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CF}_3$ наиболее летучи из всех известных β -дикетонатов металлов. Однако гексафторацетилацетон обладает существенным недостатком — он реагирует с водой с образованием тетраоксисоединения¹⁹



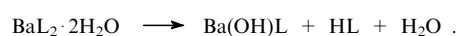
Поэтому наиболее «популярным» лигандом является трифторацетилацетон (ТФА) $\text{CF}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$. Летучесть большинства образованных им хелатов несколько ниже, чем хелатов с ГФА, но значительно выше, чем с ацетилацетоном. В то же время ТФА практически не реагирует с водой, что позволяет осуществлять синтез хелатов экстракцией водных растворов металлов растворами ТФА в органических растворителях. Трифторацетилацетонаты, по-видимому, менее склонны к образованию аддуктов, чем гексафторацетонаты.⁸

Таким образом, замена водорода на фтор приводит к увеличению летучести β -дикетонатов, однако при этом уменьшается термостабильность комплексов. Поэтому авторы работ^{8, 21, 22} пришли к выводу, что целесообразнее использовать комплексы с β -дикетонами, содержащими наряду с фторированным радикалом, повышающим летучесть, трет-бутильный радикал, обеспечивающий достаточную термостабильность. К таким комплексам относятся пивалоилтрифторацетон (ПТФА) и 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтороктан-3,5-дион (ФОД), содержащие соответственно радикалы CF_3 и C_3F_7 . Редкоземельные металлы образуют с ФОД моногидраты, которые легко дегидратируются без разложения при высушивании в вакууме над P_2O_5 . Хелаты РЗЭ с ПТФА могут присоединять нейтральные доноры с образованием термостабильных комплексов.²³

Летучесть β -дикетонатов зависит и от природы металла-комплексобразователя. Например, для получения пленок ВТСП можно использовать комплексы меди с различными лигандами, в том числе и с ацетилацетоном $\text{Cu}(\text{AA})_2$, поскольку они все обладают достаточным давлением пара и термостабильностью (таблица).^{24–26}

Ионы щелочноземельных металлов — компонентов ВТСП (Sr^{2+} и особенно Ba^{2+}) — образуют малолетучие олигомерные комплексы с β -дикетонами. Свежеприготовленные комплексы этих металлов являются мономерными и содержат от двух (β -дикетонаты магния, кальция, бария) до четырех (β -дикетонаты стронция) молекул воды. Однако после обезвоживания и нагрева в ИК- и КР-спектрах²⁷ появляются дополнительные линии в области колебаний металл–лиганд (400 , 650 см^{-1}) и деформаций хелатного цикла (600 – 900 см^{-1}). При этом хелаты характеризуются

отсутствием летучести, а масс-спектры комплексов свидетельствуют о появлении частиц, молекулярная масса которых значительно превышает молекулярную массу мономерного соединения. Вероятно, появление дополнительных полос в ИК- и КР-спектрах после обезвоживания и термообработки комплексов связано с полимеризацией при дегидратации, что и является основным фактором, препятствующим переводу соединений в газовую фазу. Степень олигомеризации в значительной мере зависит от природы центрального атома и увеличивается с возрастанием порядкового номера металла. Установлено, что на летучесть хелатов щелочноземельных металлов заметное влияние оказывает способ обезвоживания полученных соединений, а также способы их хранения.²⁸ При хранении со временем ухудшаются сублимационные характеристики даже наиболее пригодного для CVD-технологии дививалоилметаната бария ($\text{BaL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Результаты фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе и термического анализа позволяют установить, что при хранении происходит гидролиз дививалоилметаната бария



Дополнительная гидратация $\text{BaL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при хранении способствует более глубокому протеканию процессов гидролиза. Следует отметить, что хранение над P_2O_5 также нежелательно, поскольку этот осушитель, по-видимому, способствует усилению гидролиза вследствие смещения равновесия из-за взаимодействия P_2O_5 с парами кислоты HL , выделяющимися при гидролизе $\text{BaL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Значительные изменения сублимационных свойств при хранении препаратов над P_2O_5 характерны и для β -дикетонатов других металлов, например дививалоилметанатов РЗЭ.²⁹

Таким образом, гидролиз $\text{BaL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процессе хранения и последующей сублимации является одной из основных причин нестабильности этого соединения. Однако не менее важной причиной может быть и развивающаяся со временем олигомеризация безводного дививалоилметаната бария. Авторы статьи²⁸ отмечают, что стабильные результаты по сублимации препаратов дививалоилметаната бария можно получить при исключении факторов, способствующих полимеризации. Одним из путей решения этой проблемы является выделение BaL_2 в форме соединений с дополнительными нейтральными лигандами $\text{BaL}_2 \cdot n\text{Q}$, введение которых в состав комплекса исключает гидролиз и способствует деполимеризации $(\text{BaL}_2)_n$ вследствие насыщения координационной сферы иона Ba^{2+} за счет донорных молекул дополнительных лигандов Q . В качестве примера в работе²⁷ описан комплекс пивалоилтрифторацетоната бария(II) с диметилформамидом.

Казалось бы, увеличения давления пара хелатов бария можно достичь, повышая температуру. Однако этот способ ограничен термической стабильностью β -дикетонатов. Конкуренция процессов сублимации и термического разложения комплексов бария является одной из проблем в разработке CVD-технологии получения пленок $\text{Y}(\text{Ln})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Как отмечается в обзоре¹, эта проблема может быть решена при тщательном подборе режима сублимации и способа синтеза хелатов, при котором возможность олигомеризации сводится к минимуму.

III. Структурные изменения β -дикетонатов металлов при переходе в газовую фазу

Обычно катион металла присоединяется к β -дикетонат-аниону через два атома кислорода, принадлежащих гидроксильной и карбонильной группам, образуя хелат. Однако физико-химические исследования последних лет показали, что существуют и другие способы координации β -дикетонатных лигандов, в частности монодентатное координирование

Летучие хелатные соединения, используемые для получения пленок ВТСП из паровой фазы

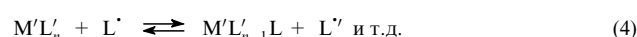
Металл	Лиганд		Обозначение хелатов
	R	R'	
Cu	CH_3	CH_3	$\text{Cu}(\text{AA})_2$
Cu, Y, Ba, Sr, Ca	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$\text{M}(\text{ДПМ})_n$
Cu, Ba	CF_3	CF_3	$\text{M}(\text{ГФА})_2$
Ba, Y	C_3F_7	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$\text{M}(\text{ФОД})_n$
Cu	$\text{CH}_3\text{—C(=NH)—CH}_2\text{—CO—CH}_3$		$\text{Cu}(\text{Acim})_2^a$

^a Acim — ацетилацетонимин.

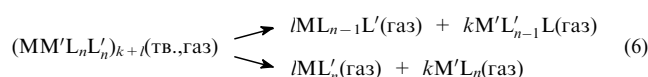
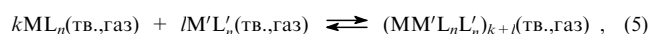
металла атомом кислорода. К таким соединениям можно отнести комплексы $\text{Cu}(\text{ГФА})(\text{MeNHCH}_3\text{NHMe})$, $\text{Cu}(\text{AA})_2\text{En}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{AA})$, $(\text{CH}_3)\text{Hg}(\text{AA})$, где Me — метилен, En — этилендиамин.^{30–34}

Аналогичный способ координации возможен также при температурах, близких к температуре термораспада. Исследования методами ЭПР, электронной и ИК-спектроскопии показали, что при переходе в газовую фазу при высоких температурах наблюдается понижение к.ч. комплекса за счет размыкания хелатного цикла. Наиболее отчетливо это проявляется для соединений, содержащих дополнительную электронодонорную молекулу, например $\text{M}(\text{ГФА})_2 \cdot 2\text{ТБФО}$, где М = Co, Ni, Cu; ТБФО — трибутилфосфиноксид.^{35,36} С позиций термодинамики это свидетельствует о том, что по крайней мере в газообразном состоянии β-дикетонаты металлов могут равновесно существовать в двух изомерных формах: хелат и раскрытый цикл. Количественное соотношение между би- и монодентатными формами зависит как от температуры, так и от энергии связи М—О в комплексе. Монодентатно координированные β-дикетонаты металлов вследствие своего строения должны быть химически более активными, склонными к реакциям присоединения и обмена.

Авторы работы³⁷ показали, что процесс парообразования сопровождается обменными реакциями, и привели три механизма этих реакций. Первый — радикально-цепной

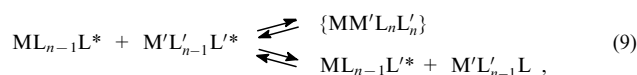


Второй механизм — образование полимерных частиц в конденсированной или газовой фазе с последующей диссоциацией в процессе парообразования на мономерные молекулы



По этому механизму, вероятно, протекают обменные реакции между β-дикетонатами, которые либо имеют олигомерную структуру в конденсированном состоянии, либо образуют димерные молекулы в газовой фазе.

Третий механизм обмена лигандами возможен в том случае, когда β-дикетонаты существуют в раскрытой форме. При этом на поверхности конденсированной фазы образуется неустойчивая полимерная молекула, которая затем распадается на исходный и смешанный комплексы



где L^* (L'^*) — монодентатно координированный лиганд.

Возможность реализации описанных выше механизмов необходимо учитывать при синтезе пленок сверхпроводников из газовой фазы пиролизом металлоорганических соединений. Так, в работе³⁸ с применением метода ИК-спектроскопии установлено, что при нагревании в атмосфере аргона при 200°C смеси газообразных $\text{Cu}(\text{AA})_2$ и $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ наблюдается перераспределение лигандов и образование малолетучих комплексов $\text{Ba}(\text{AA})_2$ и $\text{Ba}(\text{AA})\text{L}$, что

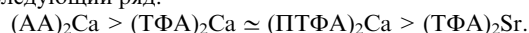
приводит к нарушению стехиометрии между Ba и Cu. Для предотвращения нарушения стехиометрии при осаждении BaO и CuO/Cu₂O на ориентированном Si(100) авторы предлагают использовать в качестве источника Cu-фазы дипивалоилметанат меди.

IV. Газофазная термостабильность β-дикетонатов иттрия, бария, меди, кальция, висмута, применяемых в CVD-технологии

β-Дикетонаты таких элементов, как иттрий, барий, медь, висмут и т.д. применяются в качестве исходных компонентов для синтеза тонких пленок ВТСП методом химического осаждения из паровой фазы. В работах^{39–46} приведены сведения о термостабильности этих соединений, а также о влиянии кислорода и взаимном влиянии β-дикетонатов на процесс термолитиза.

Основными газообразными продуктами термораспада ацетилацетонатов иттрия, бария и меди, по данным масс-спектрометрического анализа, являются ацетон и этилен. При переходе от меди к барию количество ацетилена в продуктах термолитиза возрастает от 22 до 87 мол.%. На основании кинетических данных и анализа продуктов авторы работы³⁹ предполагают, что процесс термораспада $\text{M}(\text{AA})_n$ происходит внутримолекулярно в координационной сфере металла. Первой стадией этого процесса является раскрытие хелатного цикла с последующим разрывом связей М—О и С=С в случае $\text{Cu}(\text{AA})_2$ и С=С в случае хелатов иттрия и бария.

При переходе к фторзамещенным β-дикетонатам состав продуктов термолитиза усложняется.⁴⁰ Так, продуктами термораспада трифторацетилацетонатов кальция, стронция, бария, иттрия являются трифторацетон, трифторметанол, трифторэтан, трифторметан, ацетон, этанол, диоксид и оксид углерода, этилен, фтористый водород и метан. Соотношение этих продуктов определяется природой металла. В случае трифторацетилацетона (ТФА) основным продуктом термораспада был трифторацетон, в то время как в случае производных стронция, бария, иттрия основными продуктами были диоксид и оксид углерода. Замена ацетилацетонатного лиганда на фторзамещенный уменьшает термостабильность производных кальция в пять раз. По величине термостабильности β-дикетонаты располагаются в следующий ряд:⁴¹



В работах^{42,43} изучены процессы сублимации дипивалоилметанатов иттрия и бария. Установлено, что сублимация $\text{Y}(\text{ДПМ})_3$ происходит в две ступени при 130 и 160°C. По-видимому, это обусловлено образованием димеров. Соотношение димеров и мономеров равно 1:3. Дипивалоилметанат бария сублимируется при температуре 300°C. Результаты масс-спектрометрических исследований показывают, что в газовой фазе сублимированный продукт является тримером. Термические исследования паров хелатного комплекса показали, что термолитизу предшествует процесс деполимеризации. Авторы статьи⁴⁴ методами масс-спектрометрии и ДТА изучили процессы термораспада паров и твердой фазы хелатов висмута общей формулы $\text{Bi}(\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}')_3$, где $\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$. Анализ масс-спектров показал, что пар этих соединений состоит из мономеров BiL_3 . Летучесть комплексов в зависимости от вида заместителя R' уменьшается в ряду $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3 > \text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}_3 > \text{CF}_3$. При термолитизе паров хелатов газообразными продуктами являются β-дикетоны и их фрагменты.

При изучении термораспада твердой фазы β-дикетонатов висмута в потоке гелия и кислорода обнаружено, что β-дикетонаты, имеющие в качестве лигандов трифторацетилацетон и гексафторацетилацетон, разлагаются в интервале

температур 100–150°C. Термостабильность комплексов, содержащих *трет*-бутильные группы, возрастает до 300°C и они менее склонны к образованию олигомеров из-за стерических факторов, создаваемых объемными заместителями лигандов в октаэдрическом комплексе висмута. Увеличение стерического фактора при замене заместителя $C(CH_3)_3$ на $C(CH_3)_2OSCH_3$ почти полностью исключает возможность димеризации молекул, что позволяет многократно сублимировать образец на 90–95%.

На термостабильность β -дикетонатов в газовой фазе большое влияние оказывает кислород, который подается в реакционное пространство, а также присутствие других летучих β -дикетонатов, являющихся исходными компонентами при синтезе ВТСП.^{45,46} Так, порог термической устойчивости паров дипивалоилметаната меди в вакууме соответствует температуре $330 \pm 10^\circ C$, тогда как в присутствии кислорода он снижается до $280 \pm 10^\circ C$. Для паров дипивалоилметаната иттрия порог устойчивости определяется температурой $490 \pm 10^\circ C$. Кислород снижает этот порог до $395 \pm 5^\circ C$. Установлено, что пары дипивалоилметаната меди оказывают влияние на процесс термоллиза паров дипивалоилметаната иттрия в кислороде. Поскольку пары комплекса $Cu(ДПМ)_2$ имеют более низкую термическую стабильность, чем пары $Y(ДПМ)_3$, то в зоне реакции создаются условия дефицита кислорода при термоллизе паров иттриевого комплекса. Это приводит к повышению температуры его термической стабильности до значений, которые имели место в отсутствие кислородной добавки.

Изучение термостабильности β -дикетонатов иттрия, бария, меди с различными лигандами позволило авторам работы⁴⁶ выбрать оптимальные условия для нанесения покрытий при давлении 1–5 мм рт. ст. на подложки монокристаллического кремния и натрий-силикатного стекла в реакторе колоколообразного типа с горячими стенками, имеющем три обогреваемых испарителя и канал подачи кислорода. Подачу металлоорганического соединения осуществляли в потоке аргона.

Для оксидов меди, бария, иттрия, полученных из соответствующих дипивалоилметанатов, максимум скорости роста пленок зафиксирован при 530–550, 600–620, 550–560°C соответственно. Скорость роста пленок оксида меди из ацетилацетоната уменьшалась с ростом температуры выше 550°C, что, вероятно, связано с частичным разложением металлоорганического соединения в объеме реактора. Определены оптимальные температуры испарителей β -дикетонатов для синтеза пленок с приемлемыми скоростями. Для $Cu(AA)_2$, $Cu(ДПМ)_2$, $Y(ДПМ)_3$, $Ba(ДПМ)_2$ они составляют соответственно 110–140, 90–120, 60–120, 210–260°C.

V. Применение CVD-технологии для синтеза высокотемпературных сверхпроводящих пленок

1. Пленки $Y-Ba-Cu-O$

Летучесть β -дикетонатов в равновесных условиях определяется зависимостью давления насыщенного пара от температуры. В работах^{6,18,47,48} приведены соответствующие давления насыщенного пара β -дикетонатов, применяемых для синтеза пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Однако в реальных условиях эти результаты не всегда воспроизводятся, что объясняется неравновесными условиями, которые реализуются в установках проточного типа. Применение последних связано с низкой летучестью хелатных комплексов бария, а также необходимостью сочетать условия сублимации и транспорта пара с условиями окислительного термораспада летучих соединений вблизи поверхности подложки.

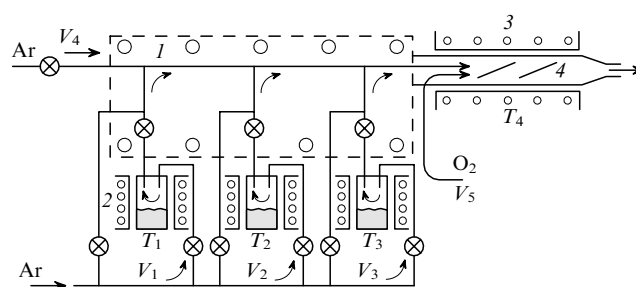


Схема установки для нанесения покрытий из газовой фазы.

T_1-T_2 — температуры испарителей барботажного типа; T_4 — температура подложки; V_1-V_3 — скорости потоков инертного газа (Ar), пропускаемого через испарители; V_4 — скорость потока инертного газа (Ar), пропускаемого через газовый коллектор; V_5 — скорость потока кислорода; стрелками обозначены направления газовых потоков; 1 — газовый коллектор, 2 — испарители, 3 — нагреватели, 4 — подложка

На рисунке приведена схема типичной CVD-установки для получения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.^{49,50} Независимыми переменными параметрами в таких установках являются температуры подложки и трех испарителей барботажного типа, скорости пяти газовых потоков (потоки инертного газа через три испарителя и газовый коллектор, поток кислорода на подложку) и суммарное давление в реакторе. Известно, что область гомогенности по катионам у фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ очень узка, поэтому даже небольшие отклонения от стехиометрии приведут к появлению второй фазы. Во избежание этого необходимо с высокой точностью ($\sim 1\%$) поддерживать скорости потоков инертного газа и температуры испарителей ($\sim 0.1^\circ$).

Определенную трудность вызывает также конструирование «горячих» регуляторов потока на выходе из испарителей и горячего коллектора, температура которых (для предотвращения конденсации сублимированных паров) должна быть не ниже температуры испарителей. Пары β -дикетонатов и продуктов их термического разложения могут взаимодействовать с материалом стенок реактора. Поэтому необходимо изготавливать реактор из инертного материала или использовать материалы, покрытые серебром, поскольку последнее не образует устойчивых β -дикетонатов. Применять кварц в качестве материала не следует, так как при высоких температурах стенки реактора могут поглощать барий из паров (при этом образуется устойчивый силикат бария).

Проанализируем результаты некоторых работ по синтезу пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с помощью CVD-технологии. Авторы исследований^{51–56} в качестве исходных компонентов применяли дипивалоилметанаты иттрия, бария и меди, суммарный расход газа-носителя в трех испарителях был равен 0.3 л/мин; давление в горизонтальном кварцевом реакторе составляло 660–1300 Па. При нанесении конденсата со скоростью 0.8–1.0 мкм/ч на поликристаллическую подложку из $ZrO_2(Y_2O_3)$, нагретую до 800°C, были получены пленки с нулевым сопротивлением при 45 К с включениями $BaCuO_2$ и CuO без текстуры.^{51,52} Повышение температуры подложки до 900°C привело к улучшению качества пленок: при толщине 0.8–1.0 мкм они имели преимущественную ориентацию кристаллитов (ось c перпендикулярна плоскости подложки, так называемая текстура типа 001) и начинали переходить в сверхпроводящее состояние при $T_c^H = 89$ К, $T_c(p=0) = 80$ К. Наилучший переход в сверхпроводящее состояние получен при медленном охлаждении пленок в потоке кислорода ($p_{O_2} = 10^5$ Па).^{53,54} Текстурированные пленки толщиной 2 мкм с нулевым сопротивлением при 84 К и плотностью критического тока $2 \cdot 10^4$ А/см² (при температуре 77 К и нулевом магнитном поле H)⁵⁵ получены при 900°C на

подложке из монокристаллического SrTiO_3 , вырезанной вдоль плоскости (100).

Понижив температуру подложки до 850°C и уменьшив тем самым химическое взаимодействие на границе пленка–подложка, авторы работы⁵⁶ получили наилучшие по своим транспортным свойствам пленки со следующими параметрами при 77 К:

H , Тл	27	8	1	0
J , А/см ²	$6 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^5$	$4.8 \cdot 10^5$	10^6

В данном случае суммарная скорость газа-носителя (аргона) составляла 0.45 л/мин, кислорода — 0.25 л/мин, давление в реакторе 130 Па. Сублимацию $\text{Cu}(\text{ДПМ})_2$, $\text{Y}(\text{ДПМ})_3$ и $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ проводили при 136, 145 и 253°C соответственно. Скорость роста пленки составила 1–6 мкм/ч. Авторы статей^{57, 58} с применением маскирования получили сверхпроводящие пленки толщиной 1 мкм, имеющие $T_c = 92$ К и высокое значение J_c , равное 10^5 – 10^6 А/см² при 77 К в магнитном поле до 30 Тл.

Авторы работ^{5, 59} получили сверхпроводящие пленки на монокристаллическом MgO , разделив во времени конденсацию оксидов и твердофазную реакцию образования сверхпроводящей фазы. Темно-коричневый конденсат, полученный при 400 – 600°C , отжигали при 800 – 920°C в кислороде, а затем медленно охлаждали. Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ переходили в сверхпроводящее состояние в широком интервале температур — 80 – 20 К (см.⁵) и 76 – 60 К.⁵⁹

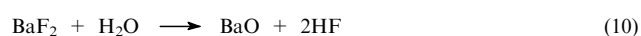
Несколько лучшие характеристики сверхпроводящих пленок приведены в работе⁶⁰. Температура начала сверхпроводящего перехода $T_c^H = 93$ К, нулевое электросопротивление пленки $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ наблюдали при 84 К. С использованием двухстадийной технологии хорошие результаты получены в работах^{61–63}. Так, авторы статьи⁶¹ на подложках из ориентированного в направлении (100) SrTiO_3 во вращающемся высокоскоростном дисковом реакторе синтезировали полупрозрачные пленки, которые при толщине 1 мкм имели сопротивление > 10 МОм. После отжига при 860 – 980°C пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ становились сверхпроводящими, и лучшие образцы пленок имели $T_c = 90$ К и ширину перехода $\Delta T_c < 2$ К. В работе⁶² с использованием 2,2,6,6-тетраметилпептан-3,5-дионов (ТМГД) иттрия, бария и меди, температура испарения которых составляет 112, 208 и 117°C соответственно, получены тонкие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на поликристаллических подложках из стабилизированного ZrO_2 и монокристаллических подложках SrTiO_3 (100), которые отжигали при температуре $\geq 850^\circ\text{C}$. У этих пленок $T_c > 90$ К, $\Delta T_c = 0.2 \div 0.5$ К. Максимальное значение плотности критического тока J_c на подложке из ZrO_2 составляет $6 \cdot 10^3$ А/см² при 77 К, тогда как на подложке из SrTiO_3 пленки имеют $J_c \approx 10^6$ А/см² в нулевом магнитном поле и $\sim 10^5$ А/см² в поле 5.5 Тл. Авторы работы⁶³ с использованием тех же β -дикетонатов получили пленки $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ на подложках из стабилизированного $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{BaF}_2 + \text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$. После обработки при повышенных температурах лучшие пленки на подложке из $\text{BaF}_2-\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ имели $T_c^H \approx 100$ К и $T_c(\rho = 0) = 80$ К.

В работах^{5, 21, 50, 59} отмечается низкая летучесть β -дикетонатов бария, в том числе и его дипивалоилметаната, поэтому даже при высокой скорости барботаж (0.5 л/мин) и температуре барботера 253°C скорость роста пленок недостаточна.⁵ Повышение температуры барботера до 300°C не позволяет достичь высоких скоростей роста пленки, так как ухудшается производительность бариевого источника.^{21, 50} Для увеличения летучести авторы работ^{21, 22, 49} применяли фторированные β -дикетонаты, но не все из них позволяют достичь высоких скоростей нанесения пленок. Так, при использовании гексафторацетилацетоната бария⁴⁹ при температуре испарителя 220°C скорость осаждения составила

только 0.3 мкм/ч. Применение 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилотан-4,6-дионата бария позволило увеличить скорость нанесения пленки до 1.6 мкм/ч в потоке аргона (0.3 л/мин) при температуре испарителя 170°C . При скорости подачи аргона 1 л/мин и температуре испарителя 350°C скорость роста пленки составила 4.6 мкм/ч.²²

Применение фторированных β -дикетонатов значительно усложняет процесс фазовых превращений при синтезе пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом CVD. Разложение фторорганических комплексов бария при 400 – 1000°C даже в атмосфере кислорода приводит к образованию термически устойчивого BaF_2 . Это подтверждается работой⁶⁴, авторы которой наряду с ацетилацетонатом меди и дипивалоилметанатом иттрия использовали гексафторацетилацетонат бария. После обжига в атмосфере кислорода при температуре 900°C образовалась смесь Cu_2O , CuO , Y_2O_3 , $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ и BaF_2 .

Для конверсии BaF_2 в оксидную фазу обычно используют смесь кислорода с водяным паром.^{21, 22, 65} Как показано в исследованиях^{65, 66} для смещения равновесия реакции



вправо необходим большой избыток водяного пара по отношению к HF. Так, при 830°C $\Delta G < 0$, если $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{HF}} > 10^5$, а при 1200°C $\Delta G < 0$, если $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{HF}} > 10^3$.

В действительности процесс проходит в неравновесных условиях: инертный газ или кислород, насыщенный водяным паром, уносит HF из реакционного пространства, что способствует конверсии, а образующийся BaO взаимодействует с CuO и Y_2O_3 . В потоке, насыщенном H_2O при 23°C , реакция (10) начинается при 550°C .²² Но BaF_2 в заметных количествах может оставаться в пленках и при более высоких температурах. Включение стадии конверсии BaF_2 в кинетику твердофазной реакции образования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и наличие водяного пара, способствующего интенсификации массопереноса в оксидных системах, изменяют морфологию пленок по сравнению с пленками, полученными из соединений, не содержащих фтор. В работе²² отмечается преобладание в таких пленках кристаллитов с осью a , ориентированной перпендикулярно подложке. Однако, как следует из данных работы¹, до сих пор остается невыясненным влияние остаточных количеств фтора в пленках на их свойства.

Реакция (10) проходит намного лучше, если выделяющийся HF (в результате взаимодействия с SiO_2) связывается в SiF_4 . Для этого стенки реактора должны быть изготовлены из кварца, или же в зоне реактора должна быть специальная засыпка SiO_2 . В работе⁶⁶ показано, что пленки, полученные в присутствии SiO_2 , имеют нулевое сопротивление при температуре 89 К, а в отсутствие SiO_2 — только при 50 К. Наилучшие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученные с применением фторированных β -дикетонатов иттрия, бария и меди, характеризуются температурами перехода в сверхпроводящее состояние, в интервале 90 – 70 К.^{22, 67, 68}

Часть исследований посвящена изучению влияния различных факторов на процесс осаждения из паровой фазы и получению сверхпроводящих пленок $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ высокого качества (максимальные значения T_c и J_c). Так, в работах^{69–71} определялось влияние материала подложки на параметры сверхпроводящей пленки. Осаждение β -дикетонатов проводили на подложки из $\text{MgO}(100)$, $\text{SrTiO}_3(100)$, $\text{ZrO}_2(100)$, сапфира(1102), чистых металлов и металлов, покрытых буферным слоем поликристаллического SrTiO_3 . Наилучшие результаты ($T_c = 90$ К и $\Delta T_c = 2$ К) получены на подложках из $\text{SrTiO}_3(100)$ в работе⁷¹. Авторы этой работы вводили в реакционную камеру хелаты металлов при температуре более 100°C в потоке N_2 . Остаточное давление в камере составляло $1.01 \cdot 10^4$ Па, парциальное давление кислорода — $5.06 \cdot 10^3$ Па. Авторы статьи⁷² для повышения устойчивости пленки к атмосферной деградации предварительно напыляли на подложки буферный слой BaF_2 . Химическим

осаждением $Y(TMGD)_3$, $Ba(TMGD)_2$ и $Cu(TMGD)_2$ при температурах источников 150–250°C на кремниевой подложке, нагретой до 700°C, ими были получены сверхпроводящие пленки с параметрами $T_c^H = 90$ К и $T_c(\rho = 0) = 73$ К.

В работе⁷³ изучено влияние температуры нагрева подложки на свойства пленок, полученных осаждением 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионовых комплексов иттрия, бария и меди в интервале температур 600–700°C на монокристаллический $SrTiO_3(100)$. Установлено, что кристалличность, ухудшающаяся с понижением температуры подложки ($T_c = 71$ и 10 К при температурах подложки 650 и 600°C соответственно), может быть восстановлена благодаря уменьшению скорости подачи кислорода в процессе осаждения.

С целью понижения температуры нагрева подложки в ряде работ^{74–77} был применен усовершенствованный плазменный метод химического осаждения из паровой фазы. Наличие плазмы принципиально изменяет механизм образования пленок: атомный механизм заменяется атомно-ионным или только ионным, что дает значительный энергетический выигрыш при образовании соединения. Пленки $Y-Ba-Cu-O$, полученные при 580°C, имели $T_c = 82$ К и $J_c = 10^6$ А/см² (при 50 К).⁷⁷ В работах^{78,79} исследовано влияние давления пара металлоорганических соединений на качество пленок. Установлено, что с понижением давления пара растет температура $T_c(\rho = 0)$ сверхпроводящего перехода от 66 до 83 К.⁷⁸ В то же время, при понижении давления с $1.33 \cdot 10^3$ до $6.67 \cdot 10^2$ Па увеличивается летучесть хелатов иттрия и меди, а летучесть хелата бария не изменяется, что приводит к обеднению пленки барием. Для получения пленок стехиометрического состава авторы исследований⁷⁹ предложили испарять большее количество 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата бария; это позволило получить пленки стехиометрического состава на подложке из MgO с $T_c = 91$ К ($\Delta T_c = 2$ К), а на подложке из $SrTiO_3$ — пленки, критическая плотность тока которых в нулевом магнитном поле при 77 К равна 10^5 А/см².

В работе⁸⁰ рассмотрено влияние источников кислорода (O_2 , H_2O , $O_2 + H_2O$ и N_2O) на процесс химического осаждения из паровой фазы пленок $Y-Ba-Cu-O$ при использовании β -дикетонатов металлов как содержащих, так и не содержащих атомы фтора. Наилучшие условия осаждения хелатов без фтора наблюдаются при низких давлениях и использовании в качестве источника кислорода N_2O . При использовании фторсодержащих хелатов лучше применять O_2 и H_2O , но в этом случае сужается область осаждения нужной фазы. В работе⁸¹ изучена зависимость величин J_c и T_c от толщины пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (0.2–2.4 мкм), полученных соиспарением и последующим термическим отжигом в O_2 и парах воды при температуре 850°C в течение 3.5 ч на подложках $SrTiO_3(100)$. Найдено, что с ростом толщины пленок J_c экспоненциально падает от $1 \cdot 10^6$ до $4 \cdot 10^3$ А/см², а T_c убывает от 90 до 85 К.

Авторы статьи⁸² предлагают новый, по их мнению более простой, метод аэрозольного металлоорганического химического осаждения из газовой фазы. Особенность метода состоит в том, что дозированное количество исходных веществ в виде аэрозолей вводится в реакционную зону. Были получены очень тонкие монокристаллические пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Для пленок толщиной $d \geq 80$ нм $T_c(\rho = 0) = 78 \div 80$ К, $\Delta T_c \approx 2$ К. Плотность критического тока составила 10^7 А/см² при температуре 4.2 К в магнитном поле 5 Тл. Для более тонких пленок ($d = 10$ нм) $T_c(\rho = 0) = 50$ К, $\Delta T_c \approx 13$ К.

2. Пленки Bi–Sr–Ca–Cu–O

Возможность получения пленок $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ осложняется существованием в этой системе целого ряда купратов висмута и щелочноземельных элементов с близкими термо-

динамическими характеристиками.⁸³ Проблема летучести исходных компонентов, имеющая значение при синтезе пленок $Y-Ba-Cu-O$, отступает на второй план, поскольку летучесть β -дикетонатов стронция и кальция значительно выше летучести аналогичных соединений бария.⁸ Висмут обычно вводят в виде летучих алколюатов или соединений BiR_3 с различными алкильными и ароматическими радикалами, так как β -дикетонаты висмута мало изучены. Работа, в которой описан синтез и свойства β -дикетонатов висмута, появилась не так давно.⁸⁴

Для синтеза пленок $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ авторы исследований^{85,86} применили этилат висмута и дипивалоилметанаты кальция, стронция и меди. Осаждение проводили на подложки из $ZrO_2(Y_2O_3)$ и MgO при температурах 800 и 900°C соответственно. При скорости осаждения 8 мкм/ч были получены сверхпроводящие пленки с $T_c = 70 \div 80$ К, имеющие тетрагональную или псевдотетрагональную решетку.

В работах^{87–93} при осаждении пленок $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ в качестве исходного компонента был применен трифенилвисмут $Bi(C_6H_5)_3$. Авторы статей^{87,88}, используя этот реагент и β -дикетонаты кальция, стронция и меди, при 550°C с последующим отжигом в потоке кислорода при 600–865°C получили на подложке из $MgO(100)$ сверхпроводящую пленку с $T_c = 78.8$ и $\Delta T_c = 7.7$ К (в качестве примеси присутствовала фаза CuO). Рентгенофазовый анализ этой системы показал⁸⁸ наличие фазы $Bi_2(Ca,Sr)_3Cu_2O_x$ с $T_c = 85$ К и следы фаз с параметром $c = 24.4$ и 37 Å и $T_c = 110$ К. В работах^{89,90} описаны пленки $Bi-Sr-Ca-Cu-O$, выращенные на подложках из монокристаллического $SrTiO_3(100)$ с использованием в качестве исходных компонентов трифенилвисмута, а также 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионатов кальция, стронция, меди⁸⁹ и фторуглеродных хелатов этих же металлов.⁹⁰ Применение пониженного давления и плазмы позволило получить⁸⁹ однофазную пленку, кристаллографическая ось c зерен которой ориентирована преимущественно нормально к плоскости подложки. Авторы статьи⁹⁰, проводя процесс в горизонтальном кварцевом реакторе при остаточном давлении ~ 1 Па, после отжига получили пленки с $T_c = 80$ К и нулевым сопротивлением при 50 К.

В работе⁹¹ описан синтез пленок $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ осаждением трифенилвисмута, ацетилацетоната меди и дипивалоилметанатов стронция и кальция на подложке из поликристаллического серебра при 625–700°C. Полученные пленки представляют собой смесь фаз $Bi_2(Sr,Ca)_2CuO_x$ и $Bi_2(Sr,Ca)_2Cu_3O_x$, причем количество фазы с $T_c = 110$ К увеличивается с ростом температуры разложения. Исследование полученных пленок методом сканирующей электронной микроскопии показало, что при осаждении на поликристаллическом серебре значительно улучшается текстура и морфология пленок по сравнению с пленками, полученными на подложке из монооксида магния, что, по мнению авторов, связано с нуклеационной способностью серебра к образованию в пленках фазы 2212. Плотность критического тока полученных пленок составляет $\sim 3.9 \cdot 10^5$ А/см² при 5.5 К.

Для стабилизации высокотемпературной фазы авторы работы⁹² применили легирование Bi-содержащих пленок свинцом. Пленки $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ готовили двумя способами. В первом — свинец вводили чередованием осаждения слоев $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ и PbO_x с использованием летучих металлоорганических соединений $Cu[(CH_3)_2CHCOCOCH_3]_2$, $Sr[CH_2(COC(CH_3)_3)_2]_2$, $Ca[CH_2(COC(CH_3)_3)_2]_2$, $Bi(C_6H_5)_3$ и $Pb(C_6H_5)_4$. Во втором — свинец был введен в первоначально осажденные пленки $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ при использовании в качестве источника PbO . Введение свинца существенно улучшает кристаллическую ориентацию и морфологию пленок. На подложках $MgO(100)$ были получены пленки, состоящие преимущественно из фазы $Bi_2(Sr,Ca)_3Cu_2O_x$ с T_c^H и $T_c(\rho = 0)$, равными 110 и 80 К соответственно. В работе⁹³ методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа был исследован

процесс образования ВТСП во времени на подложках MgO при 850°C. Установлено, что на ранней стадии осаждения образуется фаза 2212 с низкой критической температурой. Фаза 2223 образуется из низкотемпературной фазы только через 30 мин. Пленки толщиной 8 нм начинают переходить в сверхпроводящее состояние при 110 К, а нулевое электро-сопротивление достигается при 21 К.

Таким образом, из описанных выше работ следует, что нагревание подложек, плазменная обработка в процессе роста пленок с последующим термическим обжигом, частичная замена висмута на свинец (до 30%) и последующий длительный обжиг — все это способствует стабилизации высокотемпературной фазы $\text{Bi}_2\text{SrCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ с $T_c = 110$ К.

В работах^{94–97} при синтезе пленок в качестве исходных компонентов использовали летучие галогениды — BiCl_3 , CuI_2 , CaI_2 , SrI_2 , нагреваемые в едином потоке инертного газа. В работе⁹⁴ галогениды помещали в трубчатый кварцевый реактор горизонтальной градиентной печи. Температура зон, в которые помещали реагенты, соответствовала 150–250°C для BiCl_3 , 450–600°C для CuI , 750–850°C для CuI_2 и 800–850°C для SrI_2 . При этом подложку, температура которой была равна 800–850°C, размещали в той зоне, где пары галогенидов, контактируя с парами воды, поступающими вместе с внешним потоком инертного газа, подвергаются пиролизу. Полученная пленка имела состав $\text{BiSr}_{0.8}\text{CaCu}_{3.7}\text{O}_x$, $T_c = 70 \div 80$ К, а величина плотности критического тока при 10 К $\sim 10^4$ А/см². Пленки более высокого качества были получены авторами работы⁹⁵, которые проводили процесс без последующего отжига в кислороде. Пленки осаждали на подложку MgO(001) в интервале 700–850°C из газовой смеси галогенидов после реакции с окислителями, в качестве которых использовали O_2 и H_2O . Пленка средней толщиной 0.1 мкм состоит из смеси фаз с низкой и высокой критическими температурами (~ 80 и ~ 110 К). Пленки, осажженные при 850°C, имеют нулевое сопротивление при 98 К. Плотность критического тока составляет $\sim 1.7 \cdot 10^4$ А/см² при 4.2 К. Авторами отмечается, что характеристики пленок зависят как от концентрации кислорода, так и от температуры осаждения. В работе⁹⁷ методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура тонких пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O , выращенных на MgO(001) из соответствующих хлоридов и иодидов с использованием гелия в качестве газа-носителя и кислорода как окисляющего агента. Лучшие пленки, имеющие температуру сверхпроводящего перехода ~ 100 К, ориентированы вдоль оси c и состоят из больших доменов со средними размерами 15–100 мкм. Найдено пять типов слоев в структуре пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O вдоль оси c , имеющих кристаллическую структуру типа перовскита и различающихся по толщине. Авторы показали, что в пленках Bi-Sr-Ca-Cu-O преобладает фаза с $T_c = 80$ К, в то время как количество фазы с $T_c = 110$ К значительно меньше.

3. Пленки Ti-Ca-Ba-Cu-O

При синтезе пленок высокотемпературных сверхпроводников системы Ti-Ca-Ba-Cu-O также возникает проблема многофазности. Но помимо этого существуют и другие трудности. Высокая токсичность таллия не позволяет применять обычные распылительные установки. Во избежание загрязнения поверхности установок токсичными соединениями таллия их помещают в охлажденные жидким азотом рубашки.⁹⁸ Высокая летучесть оксида Ti_2O_3 требует жесткой фиксации интервала термообработки таллиевых пленок. В то же время, высокая летучесть оксида таллия находит свое применение в технологии пропитки пленки Ba-Ca-Cu-O парами этого соединения.^{99–102}

В работе⁹⁹ пленку Ba-Ca-Cu-O , полученную магнетронным распылением, помещали в лодочку из Al_2O_3 в

центр трубчатой печи, где также находился и тигель с порошком оксида таллия. После выдержки в течение 15–60 мин при температуре 925°C удалось получить пленку с $T_c^H \approx 120$ К и нулевым сопротивлением при 78 К. Основной сверхпроводящей фазой была фаза 2122, наряду с которой в пленках было большое количество BaCuO_2 , CaCuO_3 , CuO и других соединений. Авторы работы¹⁰⁰ при пропитке пленки Ba-Ca-Cu-O , полученной пиролизом солей органических кислот, использовали как чистый оксид таллия, так и смесь порошков Ti_2O_3 , BaO_2 , CaO_2 и CuO , прокаленных при температуре 895°C. В результате были получены толстые пленки с $T_c^H = 126$ К и нулевым сопротивлением при 108 К, причем во втором случае в пленке преобладала высокотемпературная фаза 2223.

Применение массивных керамических образцов в качестве источников оксида таллия позволяет синтезировать пленки стехиометрического состава, так как процесс идет в равновесных термодинамических условиях.⁸³ Лучшие образцы пленок, содержащих в основном высокоориентированную фазу $\text{Ti}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ и следы фазы $\text{Ti}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$, были получены¹⁰² при температуре 895–900°C в зоне образца пленки Ba-Ca-Cu-O и при 810–805°C в зоне лодочки с оксидом Ti_2O_3 . Они имели $T_c(\rho = 0) = 95 \div 105$ К и плотность критического тока 28800 А/см² при 77 К в нулевом магнитном поле. Авторы отмечают, что пленки с наивысшими значениями плотности критического тока обладают высокотекстурированной структурой, образованной пластинчатыми кристаллитами.

В работах^{103–106} описано получение высокотемпературных сверхпроводящих пленок в системе Ti-Ba-Ca-Cu-O непосредственно методом CVD. Авторы статьи¹⁰³ синтезировали пленки Ba-Ca-Cu-O на подложках из $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, используя в качестве исходных компонентов гептафтордиметилэтанодидионат бария, динивалоилметанат кальция и ацетилацетонат меди. Таллий вводили двумя способами — в виде газовой фазы из твердого источника, содержащего Ti , Ba , Ca , Cu , и в виде металлоорганического соединения — циклопентадиенила таллия. Полученные образцы пленок состояли преимущественно из фазы $\text{TiBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $T_c = 100$ К. Разложением органических соединений таллия, кальция, бария и меди на поверхности кристалла $\text{MgO}(100)$ синтезированы эпитаксиальные высокоориентированные пленки фазы 2122 с $T_c > 105$ К.¹⁰⁴ Авторы работы¹⁰⁵ в результате двукратного обжига пленок $\text{Ti}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ на сапфировых подложках при 850 и 500°C (причем первый обжиг проводили в присутствии таблеток $\text{Ti}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ в течение 40 мин) увеличили $T_c(\rho = 0)$ от 87.5 до 94 К, но пленки были загрязнены следовыми количествами фаз BaCO_3 и $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$. Наилучшие образцы таллиевых пленок синтезированы в работе¹⁰⁶. Методом химического осаждения в газовой фазе на подложках из монокристаллического $\text{MgO}(100)$ были получены ориентированные пленки $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1.4}\text{Cu}_2\text{O}_x$ и $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_x$. Для поддержания стехиометрического состава пленок обжиг проводили при температуре 850–900°C в сухом кислороде в присутствии паров Ti_2O_3 . Пленки имели T_c^H и $T_c(\rho = 0)$ равные 125 и 109 К соответственно, плотность критического тока при 90 К составила 10^4 А/см².

* * *

Анализ опубликованных в литературе результатов по химии летучих β-дикетонатов показывает, что последние, обладая высокой летучестью при относительно низких температурах и термостабильностью, нашли широкое применение при синтезе тонких пленок иттрий-, висмут-, и таллийсодержащих высокотемпературных сверхпроводников.

Летучесть β-дикетонатов определяется их составом и строением и зависит от природы металла-комплексобразователя, координационной насыщенности комплексов, раз-

ветвленности углеводородных концевых групп. Наибольшей летучестью обладают координационно-насыщенные комплексы, не склонные к образованию олигомеров и водородных связей. Замена водорода в концевых метильных группах на фтор приводит к значительному повышению летучести. Для увеличения термостабильности целесообразно использовать комплексы, содержащие наряду с фторированным радикалом *трет*-бутильный радикал.

В газообразном состоянии β -дикетонаты металлов равновесно существуют в двух изомерных формах: хелат–раскрытый цикл. Количественное соотношение между би- и монодентатно координированными формами зависит как от температуры, так и от энергии связи М–О в комплексе. Рассмотренные выше механизмы возможных обменных реакций в процессе парообразования следует учитывать при синтезе тонких пленок из газовой фазы. На термостабильность β -дикетонатов в газовой фазе большое влияние оказывает кислород, а также другие летучие β -дикетонаты, являющиеся исходными компонентами при синтезе тонких пленок. Хорошие качество и характеристики высокотемпературных сверхпроводящих пленок, полученных различными исследователями CVD-методом, свидетельствуют о перспективности данного метода.

Литература

- А.Р.Кауль. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 492 (1989)
- А.И.Головашкин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 481 (1989)
- M.Schieber. *J. Cryst. Growth*, **109**, 401 (1991)
- H.Yamane. *Chem. Lett.*, 939 (1988)
- A.D.Berry. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1743 (1988)
- И.К.Игуменов, Ю.В.Чумаченко, С.В.Земсков. В кн. *Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов*. Наука, Москва, 1982. С.10
- В.Ю.Голубцова, И.А.Муравьева, Л.И.Мартыненко. *Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов*. Наука, Москва, 1985
- Д.Н.Соколов. *Газовая хроматография летучих комплексов металлов*. Наука, Москва, 1981
- Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын, И.А.Муравьева. В кн. *β -Дикетонаты металлов*. Наука, Москва, 1978. С.5
- T.Kuwamoto. *Jpn. Anal.*, **21**, 445 (1972)
- A.Kito, Y.Migake, Kabayashi. *Jpn. Anal.*, **20**, 1363 (1971)
- Л.М.Моисеева, Н.М.Кузнецова, Г.Т.Степанова. В кн. *β -Дикетонаты металлов*. Наука, Москва, 1978. С.106
- J.E.Schwarberg, R.E.Sievers, R.W.Moshier. *Anal. Chem.*, **42**, 1828 (1970)
- T.Okubo, F.Aoki. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. and Ind. Chem.*, 1681 (1973)
- T.Okubo, F.Aoki. *J. Natl. Chem. Lab. Ind.*, **69**, 44 (1974)
- A.Kito, Y.Mayake. *Bull. Govt. Ind. Res. Inst., Osaka*, **25**, 93 (1974)
- H.A.Swain, D.G.Karraker. *Inorg. Chem.*, **9**, 1766 (1970)
- J.E.Sicre, J.T.Dubois, K.J.Eisenbraun. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3476 (1969)
- Р.Мошьер, Р.Сиверс. *Газовая хроматография хелатов металлов*. Мир, Москва, 1967
- А.Г.Горюшко, Н.К.Давиденко. В кн. *β -Дикетонаты металлов*. Наука, Москва, 1978. С.24
- J.Zhao. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1750 (1988)
- A.J.Panson. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1756 (1988)
- K.Utsunoniya, T.Shigematsu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 303 (1972)
- И.К.Игуменов, Ю.В.Чумаченко, С.В.Земсков. *Журн. координац. химии*, **4**, 163 (1978)
- И.К.Игуменов, Ю.В.Чумаченко, С.В.Земсков. В кн. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов*. Наука, Москва, 1978. С.105
- И.П.Малкерова, А.С.Алиханян, И.Ю.Филатов. *Журн. неорг. химии*, **36**, 3112 (1991)
- Н.Б.Морозова, Г.И.Жирнова, П.А.Стабников. *Синтез и физико-химическое исследование β -дикетонатов щелочно-земельных металлов*. Новосибирск, 1989. Препринт Ин-та неорг. химии СО АН СССР. № 89-06
- Н.П.Кузьмина, И.Г.Зайцева, М.В.Чечерникова. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2739 (1991)
- Л.И.Мартыненко. *Высококачественные вещества*, 88 (1987)
- D.C.Nonhebel. *J. Chem. Soc.*, 738 (1963)
- J.S.Hommond, D.C.Nonhebel, C.W.Wu. *Inorg. Chem.*, **2**, 73 (1963)
- R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3246 (1958)
- J.J.Howe, T.J.Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5378 (1969)
- Л.М.Школьников, М.А.Порай-Кошиц. *Кристаллохимия. (Итоги науки и техники). Т.16*. ВИНТИ, Москва, 1982. С.117
- П.П.Семянникова. *Дис. ... канд. хим. наук*, ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1989
- Е.А.Мазуренко. *Журн. координац. химии*, **13**, 1313 (1987)
- А.С.Алиханян, И.П.Малкерова, И.П.Казанская. *Журн. неорг. химии*, **36**, 3107 (1991)
- C.Sant, O.Poncelet, M.Laugt. *Couches. Minces*, **45**, 205 (1990)
- Е.И.Цыганова, Г.А.Мазуренко, В.В.Дроботенко. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.166
- Е.И.Цыганова, В.И.Фаерман, Л.М.Дягилева. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.163
- Е.И.Цыганова, О.М.Титова, Л.М.Дягилева. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.161
- С.А.Громилов, И.А.Байдина, С.А.Стабников. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.148
- Н.Е.Федотова, И.К.Игуменов, А.Ф.Быков. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.158
- П.П.Семянников, В.М.Гранкин, Г.И.Жаркова. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.127
- А.Ф.Быков, П.П.Семянников, И.К.Игуменов. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.157
- А.Ф.Быков, П.П.Семянников, И.К.Игуменов. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Ч.1*. Нижний Новгород, 1991. С.160
- С.Г.Константинов. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов*. Наука, Москва, 1985. С.148
- W.R.Wolf, R.E.Sievers, G.H.Brown. *Inorg. Chem.*, **11**, 1995 (1972)
- H.Abe. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1473 (1988)
- K.Shinohara, F.Manakata, M.Yamanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1683 (1988)
- H.Yamane. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1743 (1988)
- H.Yamane. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1275 (1988)
- H.Yamane. *Seramikkusu Ronbunshi*, **96**, 799 (1988)
- H.Yamane. *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, **96**, 776 (1988)
- H.Yamane. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1548 (1988)
- H.Yamane. *Superconductivity News*, **21**, 11 (1988)
- Y.Muto. *Physica, C*, **162–164**, 105 (1989)
- K.Watanabe. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1490 (1990)
- T.Nakamori. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1265 (1988)
- K.Zhang, B.S.Kwab, E.P.Boyd. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 380 (1989)
- D.W.Noh, B.Gallois, C.S.Chern. *J. Appl. Phys.*, **66**, 5099 (1989)
- F.Schmaderer, R.Huber, H.Oetzmann. *Appl. Surface Sci.*, **46**, 53 (1990)
- F.Radpour, R.Singh, S.Singh. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2462 (1990)
- O.C.Gonzalez, H.Schachner, H.Tippmann. *Physica*, 1042 (1988)
- A.Gupta. *J. Am. Chem. Soc.*, 265 (1988)
- S.W.Chan. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1443 (1988)
- K.Endo, S.Misawa, S.Hoshida. *Showo Wire and Cable Rev.*, **40**, 66 (1990)
- J.Zhao, H.O.Mar Cy, L.M.Tonge. *Physica, C*, **159**, 710 (1989)

69. R.B.Laibowitz. *Thin Film Process and Charact. High-Temp. Supercond: Top. conf.: Anaheim. Calif. Nov., 6, 1987*. New York, 2 (1988)
70. T.Yamagachi, S.Aoki. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1581 (1989)
71. P.A.Zawadzki, G.S.Tompa, P.E.Norris. *J. Electron Mater.*, **19**, 357 (1990)
72. R.Singh, S.Sinha, N.J.Hsu. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3764 (1990)
73. N.Sugii, K.Kanehori, K.Miyauchi. *Solid State Ionics, Pt.2*, 819 (1990)
74. H.Suhr, Ch.Ochr, H.Holzschuh. *Physica*, 784 (1988)
75. G.R.Bai, W.Tao, R.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 194 (1989)
76. J.Zhao, D.W.Noh, C.Chern. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 226C (1990)
77. J.Zhao, C.S.Chern, B.Kear. *J. Cryst. Growth*, **107**, 699 (1991)
78. K.Kanehori, N.Sughii, T.Fakazawa. *Thin Solid Films*, **182**, 265 (1989)
79. S.H.Kim, C.H.Cho, K.S.No. *J. Mater. Res.*, **6**, 704 (1991)
80. A.Harsta, J.O.Carlsson. *J. Cryst. Growth*, **110**, 631 (1991)
81. A.Mogro-Campero, L.C.Turner, E.L.Hall. *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 62 (1990)
82. J.V.Khoroshun, E.V.Karyayev, V.T.Moshnyaga. *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 493 (1990)
83. Г.Ю.Григорьев. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**, 1761 (1990)
84. А.П.Писаревский, Л.И.Мартыненко, Н.Г.Дзюбенко. *Журн. неорг. химии*, **37**, 72 (1992)
85. H.Jamane, H.Kurosawa, T.Hirai. *Chem. Lett.*, **9**, 1515 (1988)
86. H.Jamane. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1495 (1988)
87. A.D.Berry, D.T.Holm, E.J.Cukauskas. *J. Cryst. Growth*, **92**, 344 (1988)
88. J.Zhang, J.Zhao, H.O.Marcy. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1166 (1989)
89. K.Kabayashi, S.Ichikawa, G.Okada. *Chem. Lett.*, 1415 (1989)
90. M.Nemoto, M.Yamana. *J. Mater. Res.*, **5**, 1 (1990)
91. J.M.Zhang, B.W.Wessels, D.S.Richeson. *J. Cryst. Growth*, **107**, 705 (1991)
92. J.M.Zhang, H.O.Marcy, L.M.Tonge. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1906 (1989)
93. T.Sugimoto, M.Yoshida, K.Yamaguchi. *J. Cryst. Growth*, **107**, 692 (1991)
94. M.Ihara, T.Kimura, H.Yamawaki. *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 2470 (1989)
95. T.Kimura, M.Ihara, H.Yamawaki. *Adv. Superconductivity: Proc. Ist. Int. Sump. Superconductivity, Nagoya, Aug. 28–31, 1988: ISS'88*. Tokyo, 495 (1989)
96. A.Harsta, J.O.Carlsson. *J. Cryst. Growth*, **98**, 561 (1989)
97. O.Ueda, T.Kimura, H.Yamada. *J. Cryst. Growth*, **99**, 958 (1990)
98. M.Hong. *Superconducting thin films in Tl–Ba–Ca–Cu–O system: AT&T Bell. Lab., rep. presented at int. conf. Hsinchu, Taiwan, 1989*
99. R.J.Lin, P.T.Wu. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L85 (1989)
100. R.Sugise, M.Hirabayashi, N.Terada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2314 (1988)
101. D.S.Ginley, J.F.Kwak, R.P.Hellmer. *Physica, C*, **156**, 592 (1988)
102. J.A.De Luca, M.F.Garbauskas, R.B.Bolon. *J. Mater. Res.*, **6**, 1415 (1991)
103. S.Richeson Darrin, M.Tonge Lanen, Zhao Jing. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2154 (1989)
104. W.L.Olson, M.M.Eddy, T.W.James. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 188 (1989)
105. K.Zhang, E.P.Boyd, B.S.Kwab. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1258 (1989)
106. N.Hamaguchi, R.Gardiner, P.S.Kirlin. *Appl. Surface Sci.*, 411 (1991)

THE CHEMISTRY OF VOLATILE β -DIKETONATES AND THEIR APPLICATION IN SYNTHESIS OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING THIN FILMS

G.V.Bazuev, L.D.Kurbatova

Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

91, Pervomaiskaya ul., 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax: +7(343–2)44–4943

This review considers the fundamentals of volatile β -diketonate chemistry — the dependence of β -diketonate volatility on the coordinational saturation of complexes, the structure of ligands and the nature of the complex-forming metal. Gas-phase thermal stability of β -diketonates, the structural changes occurring in β -diketonates at the transition into the gas phase are discussed. The main results on the synthesis of the thin films Y–Ba–Cu–O, Bi–Sr–Ca–Cu–O, Tl–Ba–Ca–Cu–O obtained by the chemical vapour deposition method are reported.

Bibliography — 106 references.

Received 13th August 1993