

Новая переменная процесса нанесения тонкой пленки CeO_2 экипированным полимером золь-гель методом

Пыльнев М.А.

pylnev@tushino.com

НИИ перспективных материалов и технологий, ул. Малая Пионерская, д.12, 115054 Москва

A new parameter in polymer-assisted sol-gel deposition of CeO_2 thin film

M.A. Pylnev

Scientific Research Institute of Perspective Materials and Technologies, Malaya Pionerskaya, 115054, Moscow

Работа посвящена раскрытию механизма роста пленки диоксида церия полученной экипированным полимером золь-гель методом. В работе вводится новый параметр процесса- шейкинг стабилизированного полимером золя. Показано, что использование данного процесса позволяет получать пленки диоксида церия лучшего качества. Приводится модель, описывающая рост пленки.

Ключевые слова: CeO_2 , шейкинг золя, экипированный полимером золь-гель метод.

The work is devoted to revealing of the growth mechanism of the CeO_2 film deposited by polymer assisted sol-gel method. A new parameter called «shaking of polymer stabilized sol» was introduced. It was shown that shaking improves the structure of the film. A model was developed to describe the film growth.

Keywords: CeO_2 , sol shaking, polymer assisted sol-gel deposition.

1. Введение

Критический ток в сверхпроводящей жиле на основе $\text{Ni-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ линейно зависит от содержания на поверхности Ni зерен $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с ориентацией (0001). Увеличение их числа достигается использованием буферных слоев. В работе исследуется слой CeO_2 , обладающий наименьшим рассогласованием в параметре решетки с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и использующийся поэтому как верхушечный.

Основной проблемой использования диоксида церия как буфера является рост более стабильной ориентации (111) [1,2], не обеспечивающей эпитаксиального роста (0001) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

В литературе выявлены следующие закономерности и толкования роста неэпитаксиально ориентированных зерен CeO_2 (111). В [3] пленки получают методом разложения металлорганики (MOD) и появление (111) - ориентированных зерен CeO_2 интерпретируется образованием их, в процессе разложения прекурсора, вдали от подложки. В [4] пленки наносят методом лазерной абляции. В работе ответственным за образование неэпитаксиально ориентированных зерен CeO_2 считается полуторный оксид Ce_2O_3 , образующийся при недостатке кислорода, – «минимальное рассогласование в

параметрах кристаллических решеток при сопряжении CeO_2 с (0001) Ce_2O_3 обеспечивается в том случае, когда (111) $\text{CeO}_2 \parallel$ (0001) Ce_2O_3 ». В статье [5] пленки двуокиси церия получают золь-гель методом.

В этой статье причиной образования зерен (111) CeO_2 считаются несовершенства подложки, локально нарушающие решеточное соответствие.

Данной работой внесен вклад в понимание механизма роста пленки диоксида церия, выращенной экипированным полимером золь-гель методом.

2. Эксперимент

Изучаются пленки CeO_2 толщиной 30 нм на модельных монокристаллических подложках (100) SrTiO_3 с шероховатостью поверхности $\sim 1-2$ нм.

Пленки наносятся экипированным полимером золь-гель методом (polymer-assisted sol-gel deposition). Метод получения золя можно найти в [6]. Полимер поливинилкапролактан, в концентрации 68 мг/л, добавляется к золю на этапе его получения для: 1) равномерного покрытия подложки частицами золя при переходе его в гель за счет адгезивных, амфифильных свойств полимера [7-9]; 2) предотвраще-

ния коагуляции частиц в золе для подавления островкового роста [8]. Исходные золи, стабилизированные полимером (в дальнейшем, просто золи), готовились Бовиной Е.А. Новые следствия были получены при шейкинге (shaking, от английского *to shake* - тряссти) золя. Золи в стеклянных бюксах подвергались ручному шейкингу в течение 2-3 минут.

Золь наносится на подложку в количестве, необходимом для получения слоя заданной толщины. Сушка осуществляется в анализаторе влажности AND MF-50 при 50°C до 100% потери влажности. После, ансамбль подложка-гель, в кварцевом реакторе, помещается в стоматологическую печь МИМП-В, где отжигается в течение заданного времени, при заданной температуре и составе газового потока. После отжига образец закаляется от 900°C опусканием реактора.

В работе представлены 3 образца, полученные различно:

1) Типичный «стандартный» образец. Золь не подвергался шейкингу. До нанесения, золь выдерживался на воздухе в течение ~ 3 часов до полного перехода $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$; полнота перехода контролировалась спектрофотометрически. Образец отжигался 60 минут при $T = 1000^\circ C$ при продувке реактора газовой смесью $Ar-5\%H_2$ (скорость потока 10 л/ч).

2) Типичный «шейкинг»-образец. После выдержки на воздухе в течение ~ 3 часов, золь подвергался шейкингу в течение 2-3 минут. Параметры отжига подобны таковым 1 образца.

3) Образец, отжигавшийся в статической среде воздуха. Исходный золь отстаивался на воздухе ~3 часа. Образец отжигался 60 минут при $T = 1000^\circ C$.

Структура полученных пленок исследовалась на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3». Рентгеновские измерения проведены Корчагиной С.К.

Морфология поверхности исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «Фемтоскан»; измерения проводились в контактной моде.

3. Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены дифрактограммы образцов № 1, 2, 3. Стоит указать, что отношение квадратов структурных амплитуд для отражений от плоскостей (111) CeO_2 и второго порядка отражения от плоскости (100) CeO_2 $F_{111}^2 / F_{200}^2 \sim 2$ - отражение от плоскостей (111) ярче и удельное количество соответствующих зерен меньше того, что может напрямую следовать из дифрактограмм.

Как следует из приведенных дифрактограмм, отношение интенсивностей пиков $R = I_{200} / I_{111}$ увеличивается при использовании шейкинга от значения для образца № 1, полученного обычным способом, $R_1 = 1,7$ до величины $R_2 = 5,76$ для «шейкинг»-образца.

На рисунке 2 представлены АСМ - сканы образцов № 1, 2. Видно, что поверхность «шейкинг»- образца более размыта, зерна менее очерчены. Исходя из экспериментальных результатов, обзора литературы, предлагается модель, описывающая результаты.

На подложке всегда имеются дефекты, локально нарушающие условие эпитаксии [5]. Так используемые

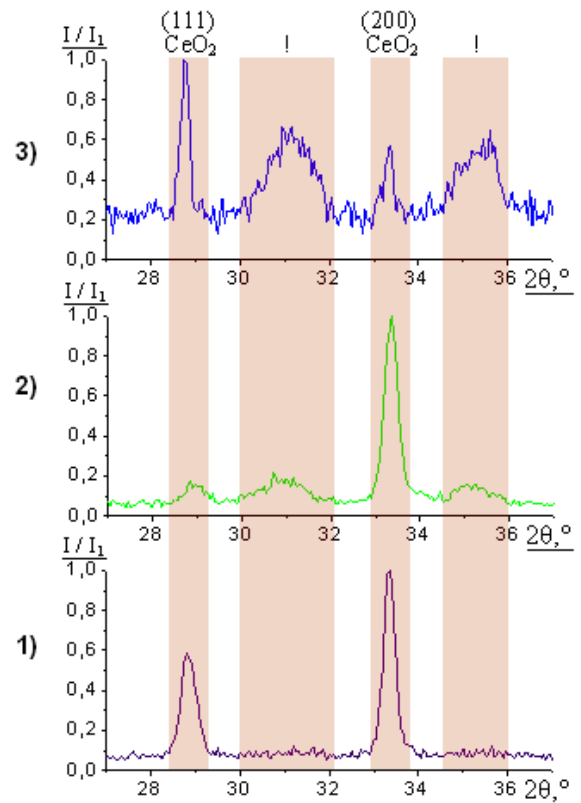


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных различно: 1) образец получен стандартно (см. текст); 2) шейкинг-образец; 3) образец, отжигавшийся в статической среде воздуха. Для наглядности, дифрактограммы приведены в относительных единицах.

частицы наноразмерны (~3-4 нм [6]), можно принять, что упавшая на недеформированный участок частица в ориентации (111) (предпочтительная ориентация частиц в золе, [2]) (неэпитаксиальная ориентация) в состоянии сменить ориентацию на (100) (эпитаксиальная ориентация), ибо с одной стороны энергия нескомпенсированного заряда поверхности частицы [3] (потенциал к ориентации в (111)), с другой - энергия нарушенных связей (потенциал к ориентации в (100)). Те из частиц, которые попадут на дефектные места, ориентацию не сменят. Упавшие на них сверху частицы её также менять не будут. Исходя из сказанного, лишь частицы, попавшие на недеформированные места сменяют ориентацию, причем рост частиц неизбежно будет островковым (рис. 2, 1)), отдельные частицы смогут влиять друг на друга лишь после разрастания. Встретившись с частицами в ориентации (100), неэпитаксиальные частицы будут иметь латеральный потенциал к переориентированию, однако чем больше успеет разрастись частица (111), тем сложнее её переориентировать. Отсюда очевидно, что неэпитаксиальная доля в пленке будет расти: 1) с толщиной геля над подложкой, 2) с увеличением количества дефектов на поверхности.

При шейкинге, частицы с изначальным размером 3-4 нм [3] агрегируют (шейкинг золя до перехода $Ce(OH)_3 \rightarrow CeO_2$ приводит к агломерации), образуется пространственная матрица связанных частиц с ориентацией (111). Точную форму этой формации еще предстоит выявить. При встрече с подложкой, те из них, которые попадут на эпитаксиальные места (их будет большинст-

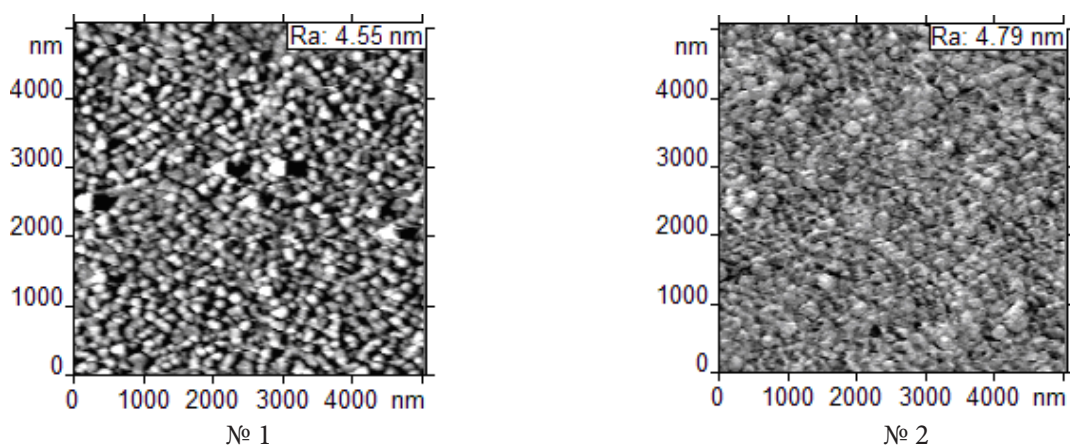


Рис. 2. АСМ - изображения поверхностей образцов №1 и №2.

во, т.к. подложка монокристаллическая), начнут переориентироваться, сразу увлекая в этот процесс соседние частицы, т.к. все они изначально рядом (рис. 2, 2)). Этим достигается увеличение эпитаксиальной доли.

Пики на $2\theta_1 \sim 31^\circ$ и $2\theta_2 \sim 35^\circ$ предположительно относятся к аддуктам взаимодействия диоксида церия с продуктами разложения полимера. Стоит отметить, что они сильно уширены по сравнению с пиками CeO_2 , что говорит об их сильной разориентированности в плоскости сканирования. Такие же пики наблюдаются на дифрактограмме образца, отжигавшегося в статической среде воздуха. Предварительно можно заключить, что причиной появления этих пиков в случае с образцом № 3 стало отсутствие принудительного отвода продуктов разложения полимера. Аналогом этого события в случае с шейкинг-образцом можно принять погребение полимера под пространственной матрицей частиц диоксида церия.

Другим объяснением описанного феномена можно предположить так называемый наноразмерный эффект.

Надо указать, что представленный образец № 2 является средним из имеющихся, т.к. параметр «шейкинг» не оптимизирован.

Следуя представленной модели, неэпитаксиальная доля кристаллитов пленки, нанесенной обычным способом на никель, будет лишь увеличиваться, ввиду получаемой его кристалличности (чаще всего ленты получают прокаткой). Использование же шейкинг-золя будет гораздо эффективнее.

4. Заключение

В работе предлагается новый параметр управления процессом выращивания пленок диоксида церия экипированным полимером золь-гель методом. Показано, что при шейкинге исходного золя стабилизированного полимером, удельное количество неэпитаксиально ориентированных зерен (111) CeO_2 уменьшается, в то время как удельное количество эпитаксиально ориентированных зерен (100) CeO_2 - растет.

Для объяснения данного феномена приводится модель. Из модели следует ряд гипотез, проверка которых требует дополнительных исследований.

Автор выражает признательность Е.А. Бовиной за познавательные диалоги. Автор выражает благодарность Н.И. Пакуро за ценные наводки.

Литература

1. M. Fronzi, A. Soon, B. Delley, E. Traversa, C. Stampfl. The Journal of Chemical Physics **131**, 10 (2009).
2. Rui Si, Ya-Wen Zhang, Li-Ping You, Chun-Hua Yan. Self-Organized Monolayer of Nanosized Ceria Colloids Stabilized by Poly(vinylpyrrolidone). J. Phys. Chem. **B110**, 5994 (2006).
3. Andrea Cavallaro. Optimisation of CSD buffer layers for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductor development. PhD thesis, Barcelona. (2005) 183 p.
4. Yu.A. Boikov, T. Claeson, D. Erts. Phys. Solid State **40**, 183 (1998). [Бойков Ю.А., Клаесон Т., Эртс Д. ФТТ **40**, 205 (1998)].
5. Nigel Van de Velde, David Van de Vyver, Oliver Brunkahl, Serge Hoste, Els Bruneel, Isabel Van Driessche CeO_2 Buffer Layers for HTSC by an Aqueous Sol-Gel Method Chemistry and Microstructure. Eur. J. Inorg. Chem. **2**, 233 (2010).
6. D.V. Tarasova, E.A. Bovina, A.M. Sergeev, M.M. Soderzhinova. Colloid Journal **69**(2), 227 (2007). [Тарасова Д.В., Бовина Е.А., Сергеев А.М., Содержинова М.М. Коллоидный журнал **69**, 227 (2007)].
7. M. Chigane, M. Izaki, Y. Hatanaka, T. Shinagawa, M. Ishikawa. J. Electrochem. **5**, 155 (2008).
8. T. Kishimoto, H. Kozuka. J. Mater. Res. **18**, 2 (2003).
9. H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, M. Okubayashi. J. Europ. Cer. Soc. **24**, 1585 (2004).