

05;12

©1995 г.

## СТРУКТУРНЫЕ И МИКРОВОЛНОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОД-ТАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ И ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

*Ф.Г.Анисимов, Л.З.Данкус, А.В.Приходько, В.В.Ясутис,  
Д.З.Франукявичюс*

Институт физики полупроводников АН Литвы,  
232600, Вильнюс, Литва

(Поступило в Редакцию 1 сентября 1994 г.)

Проведены структурные и микроволновые исследования композитов состава С-Cu-Fe-Ni с аномалией статической проводимости при 107 К. Установлено наличие Tl и Pb на границах между гранулами Cu и Fe. Изготовлены тонкие пленки с использованием лазерного напыления в атмосфере гелия на холодные подложки. В композитах и тонких пленках на их основе обнаружены аномалии микроволновой проводимости (33.8 ГГц) при  $\sim 103$  и  $\sim 97$  К соответственно. Указывается на структурную схожесть между композитами и высокотемпературными сверхпроводниками на основе таллия и кластерного углерода, легированных медью.

### Введение

Высокотемпературные сверхпроводники с критической температурой более 100 К сравнительно недавно дополнились таллийсодержащей фазой [1] и фуллеритами, легированными медью [2]. Ранее сообщалось о наблюдении сверхпроводящего перехода в пленках аморфного углерода, легированного медью [3]. Общим элементом данных структур является оксид меди, формирующий либо слоистую структуру, либо их кубическую симметрию [4].

Интересной особенностью композита состава С-Cu-Fe-Ni с аномалией статической проводимости при 107 К [5] явилось обнаружение в нем таллиевой компоненты вместе с мелкодисперсным углеродом и свинцом, локализованной на границе с блоками меди и железа. Результаты структурных исследований, а также микроволновые эксперименты для композита и тонких пленок на его основе представлены в данной работе.

## Изготовление образцов

В экспериментах использовались композиты усредненного состава С-Сu-Fe-Ni фирмы Škoda [5], а также тонкие пленки. Установка для наведения тонких пленок на подложку состояла из вакуумной установки ВУП-5 и твердотельного лазера АИГ ( $\lambda = 532$  нм), работающего в режиме модулированной добротности с частотой 12.5 Гц и энергией в импульсе 0.08 Дж. Длительность импульса составляла 8 нс. Луч лазера, сфокусированный линзой до  $1 \text{ мм}^2$ , падает на мишень под углом  $45^\circ$ . Мишень изготовлена из композита в форме диска диаметром 28.5 мм и толщиной 4 мм. Во время напыления мишень вращается вокруг оси, а также перемещается поступательно так, чтобы луч лазера двигался по поверхности по спирали от края диска к центру и обратно. Подложкой служили покровные стекла  $24 \times 24$  мм, расположенные на расстоянии 26 мм от мишени параллельно ей.

Вначале из вакуумной камеры откачивался воздух до  $10^{-5}$  Тор, затем напускался гелий. Напыление производилось при давлении 0.2 Тор гелия в течении 15–20 мин на холодную подложку. Толщина пленок  $\sim 0.5$  мкм.

## Структурные исследования

Исследования морфологии и структуры объемных образцов и пленок композита проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) BS300 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ЭМ125. Рентгеновский микроанализ волновой дисперсии (ВДХА) проводился на РЭММА-202, а рентгенодифракционные исследования — на дифрактометре URD63, на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Тонкие пленки для ПЭВ исследований наносились на подложку из NaCl, отделялись от нее на поверхности воды и вылавливались на ЭМ сеточки.

На основе рентгенодифракционных исследований установлено, что объемный композит состоит из меди, железа, окиси свинца и графита

Данные рентгенодифракционных спектров, полученных от композита и тонкой пленки

$2\theta$ , град	Композит $I$ , %	Пленка $I$ , %	Элементы композита
43.25	100	12	Cu
44.60	60	3.9	Fe, Ni
50.34	44.3	4.5	Cu
64.94	18.4	1.6	Fe
74.05	18.4	1.5	Cu
82.22	18.1	—	Fe
89.83	15.4	—	Cu
95.10	4.6	—	Cu
26.45	6.9	1	C (графит)
28.59	4	—	PbO
31.83	3	—	PbO

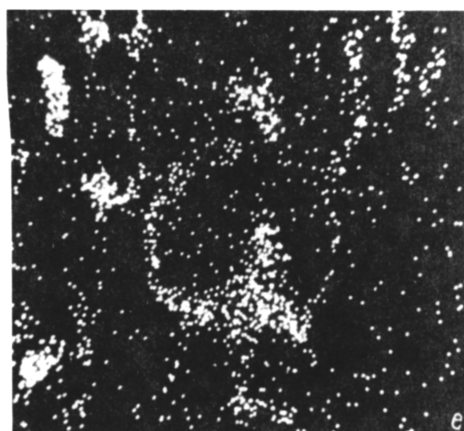
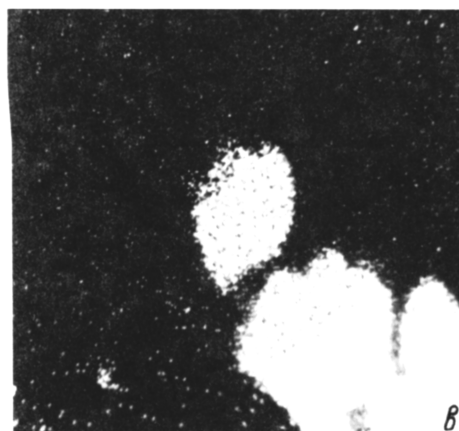
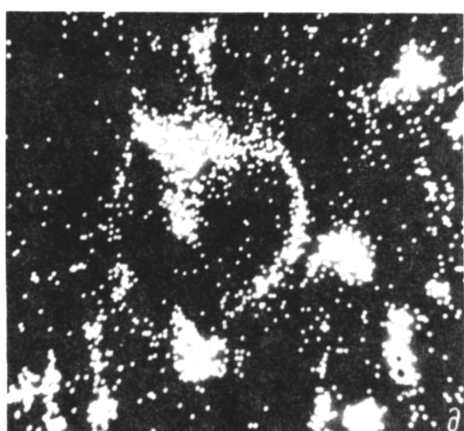
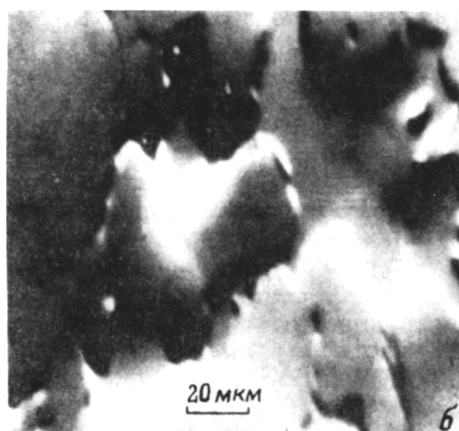
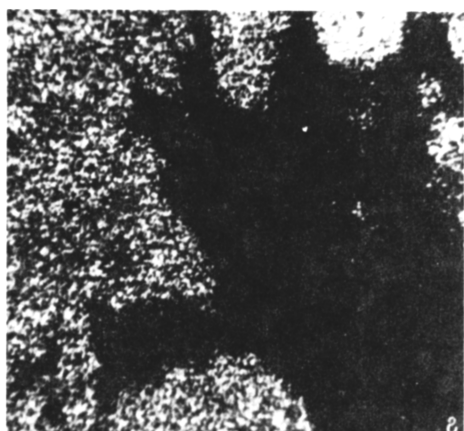
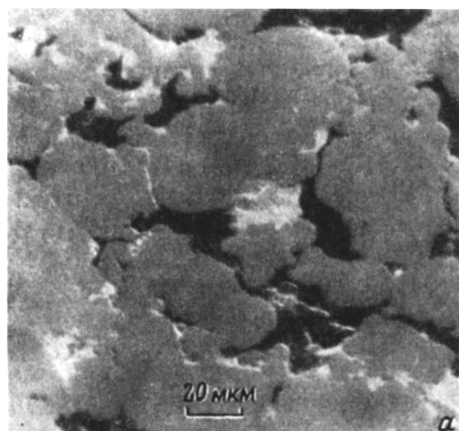


Рис. 1. РЭМ микрофотография полированного шлифа композита (а) и микроанализ участка шлифа: б — РЭМ микрофотография, в —  $\text{CuK}\alpha$ , г —  $\text{FeK}\alpha$ , д —  $\text{PbL}\alpha$ , е —  $\text{TlL}\alpha$ -излучение.

(см. таблицу). Наиболее интенсивными дифракционными рентгеновскими линиями являются линии меди. Области когерентного рассеяния рентгеновских лучей ( $D$ ) меди и графита, определенные методом аппроксимации по ширине линий, составляют 150–200 нм, а для железа и окиси свинца  $D \sim 50$ –100 нм. В пленках размеры  $D$  для меди в направлении нормали к поверхности несколько меньше, чем в композите,  $D \sim 100$ –150 нм, а для железа такие же —  $D \sim 50$ –100 нм. Линий окиси свинца в пленках не наблюдается.

Плотность дислокаций для меди в пленке составляет  $10^{10}$ – $10^{12}$  см $^{-2}$ , для железа —  $10^{12}$ – $10^{13}$  см $^{-2}$ , микродеформации кристаллической решетки  $\epsilon = (\Delta d)/d$ , где  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\Delta d$  — среднее отклонение от  $d$ , незначительны, т.е.  $0.6$ – $1 \cdot 10^{-3}$ . Однако на дифрактограммах, полученных от пленок, наблюдаются слабые линии графита (см. таблицу) и слабые следы линии, местоположение которой соответствует наиболее интенсивной линии (200) фуллерена  $C_{60}$ .

РЭМ микрофотографии поверхности полированного шлифа образца объемного композита показаны на рис. 1, а. Он состоит в основном из двух сортов крупных овальных гранул с разным компонентным составом. Между ними расположены хрупкие<sup>1</sup> частицы неправильной формы (на фотографии выглядят темными). Остальное пространство

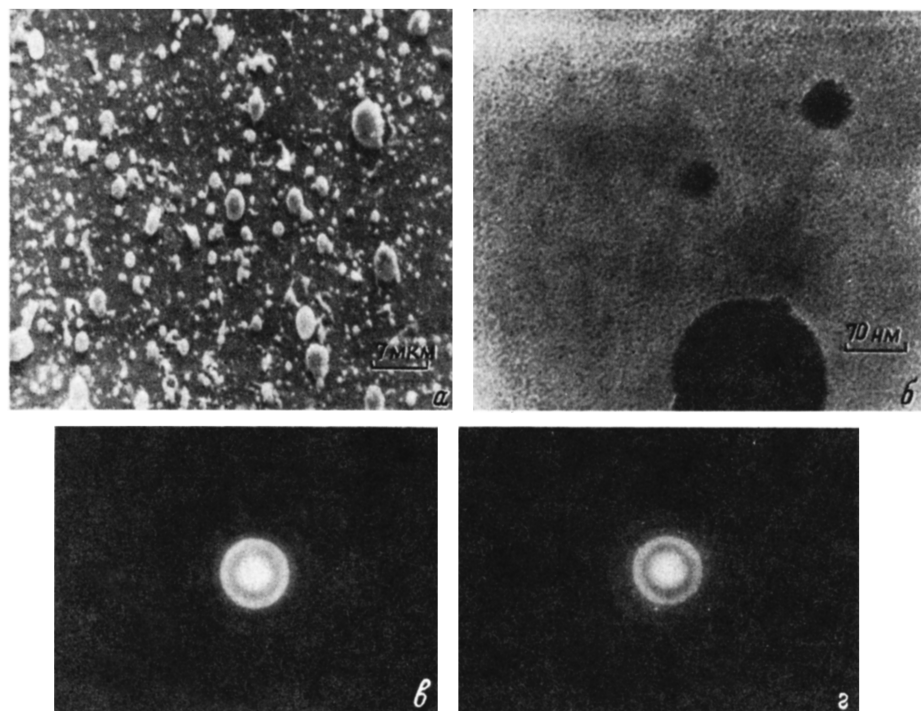


Рис. 2. РЭМ микрофотография пленки композита толщиной 0,5 мкм — (а), ПЭМ микрофотография пленки, снятой с NaCl — (б) и ее микроэлектроннограмма, снятая с участка с крупными частицами — (в) и между ними — (г).

<sup>1</sup> Микротвердость характеризовалась по состоянию поверхности шлифа.

заполнено более мягкой фазой (на фотографии она светлее). Эта фаза наблюдается и в промежутках между гранулами, обволакивая их.

Проведенный ВДХА поверхности (рис. 1,б) показал, что имеются гранулы из меди и железа (рис. 1,в,г). Темные частицы соответствуют углероду. В фазе, заполняющей промежуточное пространство и обволакивающей гранулы, обнаружены свинец и таллий (рис. 1,д,е).

Пленки композита также имеют неоднородную структуру. РЭМ микрофотография поверхности представлена на рис. 2,а. На мелкодисперсной сплошной пленке имеются частицы различного диаметра. Некоторые достигают в диаметре до 9 мкм. Они представляют капли испаряемого материала, выброшенные из кратера испарения. По форме частиц можно судить, что большинство из них достигло поверхности подложки уже в твердом состоянии. На рентгенодифрактограммах (см. таблицу) имеются линии меди и железа. По всей вероятности, они обусловлены дифракцией на материале частиц. На электронограммах "на отражение" видны только диффузные "гало". По-видимому, поверхность частиц окислена и четкая дифракция электронов не наблюдается.

Тонкие пленки исследованы "на просвет" в ПЭМ. На рис. 2,б-г представлены микрофотографии и микроэлектронограммы от тонких пленок, снятых с NaCl. Сплошная пленка имеет мелкодисперсную структуру. Ее микроэлектронограмма состоит из трех диффузных колец (рис. 2,в). По приблизительным оценкам межплоскостных расстояний они близки к основным расстояниям в графите.

На микроэлектронограмме с участка пленки с более крупными частицами (рис. 2,г) кроме диффузных колец дополнительно видны точечные рефлексы. Их можно проиндицировать на основе дифракционного спектра  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## Микроволновые исследования

В основе микроволнового эксперимента использовался метод измерения критической температуры сверхпроводящего перехода по наблюдению интерференции прямой и обратной электромагнитных волн от поверхности образца [6]. Данный метод является наиболее приемлемым для исследования фазовых переходов в кластерных и сильно неоднородных по составу структурах. Схема эксперимента приведена на рис. 3. Образец устанавливался вблизи края щели и регистрировалась температурная зависимость интерференционного сигнала при помощи спектроанализатора Р2-65. Размер излучающей щели  $50 \times 5000$  мкм, расстояние до рупора  $10 \lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны электромагнитного излучения.

Исследовали также координатные профили относительной мощности  $P$  электромагнитного излучения у поверхности образца по методике [7], сдвигая образец относительно щели вдоль оси  $Z$ , шаг сдвига составлял 0.2 мм.

На рис. 4 представлены координатные профили и температурные зависимости  $P$  для композита (а) и тонкой пленки (б), свидетельствующие о наличии аномалии микроволновой проводимости при  $\sim 103$  и  $\sim 97$  К соответственно.

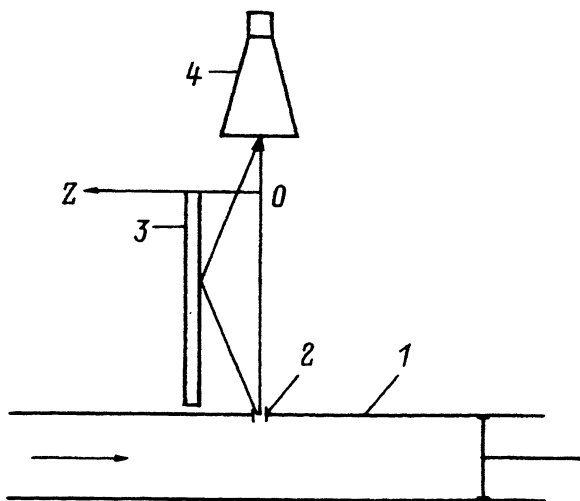


Рис. 3. Схема микроволнового эксперимента.

1 — волновод 8 мм с короткозамыкателем, 2 — щель, 3 — образец, 4 — рупор с детектором.

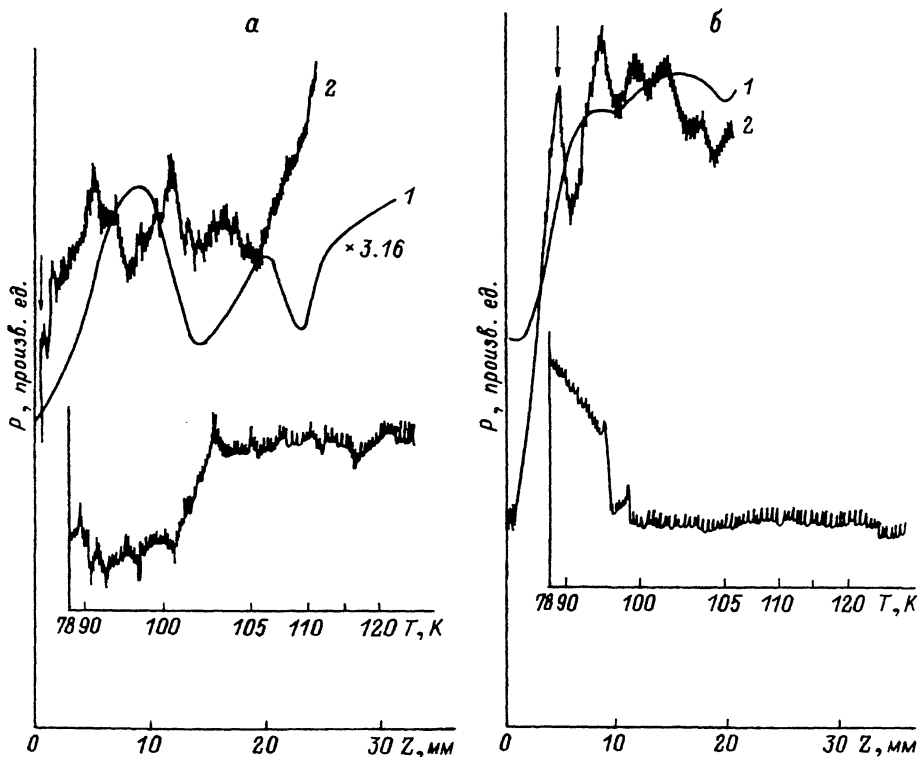


Рис. 4. Координатные профили  $P(Z)$  и температурные зависимости  $P(T)$  для композита — (а) и тонкой пленки — (б).

Стрелка указывает расположение образца для  $P(T)$ . Частота 33.8 ГГц — композит, 34.12 ГГц — пленка,  $T = 300$  (1) и 78 К (2).

## Выводы

В работе продемонстрировано существование в промышленно изготовляемом композиционном материале компонентов, образующих высокотемпературные сверхпроводники с рекордно высокой критической температурой. Это медьсодержащие фазы с таллием и углеродом.

Установлено, что объемный композит состоит из меди, железа, окиси свинца, графита и таллия. Причем области когерентного рассеяния меди, графита составляют 150–200 нм, железа и окиси свинца — 50–100 нм. Свинец, таллий и графит обнаружены на границах между гранулами меди и железа.

Тонкие пленки представляют мелкодисперсную среду на основе графита (также замечены следы  $C_{60}$ ) с кристаллическими вкраплениями окисленной меди и железа. Свинец и таллий содержатся в исходной мишени — объемном композите и, по всей вероятности, распределены как по всей поверхности пленки, так и локализованы на границах вкраплений.

Таким образом, выявлено два структурно отличающихся объекта исследований. Это, во-первых, объемная сильно неоднородная медь — железосодержащая структура, пронизанная сеткой из таллия, свинца, углерода и окиси меди, и, во-вторых, пленка, состоящая в основном из графита с массивными вкраплениями меди и железа, на границах которых, по всей видимости, локализованы таллий, свинец и оксид меди.

В данных структурах обнаружены аномалии микроволновой проводимости при  $\sim 103$  (композит) и  $\sim 97$  К (пленка).

Перспективность исследований углерод-таллийсодержащих композитов, с одной стороны, определяется поиском высокотемпературных сверхпроводников на основе таллия и фуллеритов, с другой стороны, представляет уникальную возможность исследования этих компонент в одном материале.

Работа частично поддерживалась фондом Дж.Сороса.

## Список литературы

- [1] Hazen R.M., Finger L.W., Angel R.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. N 16. P. 1657–1660.
- [2] Masterov V.F., Prichodko A.V., Konkov O.I., Yastrebov S.G. // Book of Abstracts 185<sup>th</sup> Meeting the Electrochemical Society Inc. San Francisco (California), 1994. P. 1328.
- [3] Аверьянов В.Л., Базиева Н.Е., Мастеров В.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 12. С. 77–79.
- [4] Волков В.Е., Васильев А.Д., Ковалев Ю.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. Вып. 10. С. 591–594.
- [5] Целик В.П., Приходько А.В. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 6. С. 43–44.
- [6] Yastrebov S.G., Kotov M.N., Prichodko A.V. et al. // Conf. Digest. Int. Conf. on MM and SubMM Waves and Applications. Proc. SPIE. San Diego (California), 1994. Vol. 2250. P. 322–323.
- [7] Целик В., Приходько А., Рагуотис Р., Венгалис Б. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 23. С. 62–64.