

05.4

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_7$

М.Е. Головчанский, С.Н. Ермолов,
О.П. Костылева, Л.С. Коханчик,
В.А. Марченко, А.В. Николов,
В.Ж. Розенфланц

Малая длина когерентности $\xi \leq 35 \text{ \AA}$ [1] в высокотемпературных металлоксидных сверхпроводниках $YBa_2Cu_3O_7$ препятствует применению традиционных способов изготовления контактов Джозефсона. Известные успешные попытки в этом направлении [2] используют то обстоятельство, что на границах зерен в этих веществах происходит Джозефсоновское туннелирование. В связи с этим представляет интерес изучение структуры зернистых пленок $YBa_2Cu_3O_7$, выяснение возможностей управления ею. Очевиден интерес к сохранению температуры сверхпроводящего перехода T_C на уровне, характерном для массивных образцов $T_C \approx 92 \text{ K}$. Высокие T_C получены пока лишь на эпитаксиальных (монокристаллических) пленках на подложках из $SrTiO_3$ и MgO [3]. На других подложках и на зернистых пленках T_C существенно, порой на десятки градусов ниже, что вызвано взаимодействием пленки с подложкой, приводящим, в частности, к возникновению паразитных фаз в пленке [4]. В литературе отмечается благоприятное влияние подслоев благородных металлов, позволяющее повысить T_C , однако она все же существенно ниже, чем у эпитаксиальных пленок.

В настоящем сообщении показано, что при достаточно быстрых термообработках и применении подслоя Ag на сравнительно дешевых и доступных подложках из ZrO_2 на зернистых пленках можно получить $T_C = 86-88 \text{ K}$, изучена структура пленок $YBa_2Cu_3O_7$ при кристаллизации из аморфного состояния. Продемонстрирована возможность выращивания на пленке отдельных монокристаллов с большими (до 200 мкм) размерами.

Исходные пленки получены магнетронным распылением на холодную подложку из монокристаллического флюорита (кубическая окись циркония, стабилизированная окисью иттрия) с ориентацией [100] перпендикулярно плоскости.

В основном использовались пленки толщиной 1 мкм с составами $YBa_{2-y}Cu_{3-z}O_{7-x}$, где $y = 0-0.5$; $z = 0-0.3$. Толщина промежуточного слоя Ag 0.16 мкм. После напыления пленки обладают аморфной структурой. Оже-анализ показывает, что на поверхности пленок имеется повышенная (на ~40%) концентрация Ba , спадающая до объемного значения на глубине ~150 Å. Изменение времени выдержки пленок на воздухе между напылением и анализом от 4 часов до двух недель не меняет профиль распределения.

Режим обработки	400 °C 1-36 час	500 °C 1 час	650 °C 1 час
Ф а з ы	Y_2BaCuO_5 Y_2BaO_4	Y_2BaCuO_5 Y_2BaO_4	$BaCuO_2$ Y_2BaO_4

Таблица (продолжение)

Режим обработки	670 °C 2 часа	670 °C 8 часов	750 °C 1 час	850-890 °C 0,5-1 час
Ф а з ы	$BaCuO_2$ Y_2BaCuO_5, CuO	$BaCuO_2$ $YBa_2Cu_3O_7$	$BaCuO_2$ Y_2BaCuO_5 $Y_2Cu_2O_5$	$YBa_2Cu_3O_7$ Y_2BaO_4 CuO

Для кристаллизации пленки подвергались термообработке на воздухе в диапазоне температур 400-890 °C с последующим фазовым анализом электронографией на отражение (глубина анализируемого слоя порядка 50 Å). При расшифровке электронограмм использовались литературные [5] и собственные данные (на эталонах $BaCuO_2$, Y_2BaCuO_5 , $Y_2Cu_2O_5$, $YBa_2Cu_3O_7$) по межплоскостным расстояниям в соединениях системы $Y - Ba - Cu - O$. Электронограммы (всего исследовано около 30 пленок) показывают большой набор линий, не всегда поддающийся однозначной расшифровке. Наиболее часто встречающиеся структуры представлены в таблице.

Оже-анализ показывает, что при этих термообработках во внешних слоях пленок сохраняется повышенная концентрация Ba , сигнал углерода не виден (чувствительность по углероду $\sim 0,2\%$ ат). На электронограммах также отсутствуют линии оксикарбонатов. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что пленки слабо поглощают углерод, в обычных условиях и отмечаемое в литературе [6] его повышенное содержание вызвано в основном незавершенностью синтеза при использовании $BaCO_3$ в качестве исходного компонента. Отметим, что при применении $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ оксикарбонаты в препаратах не обнаруживаются [5].

Кристаллизация при $T \leq 750$ °C не приводит к появлению сверхпроводимости, сопротивление пленок (без подслоя Ag) $R_D \geq 1$ МОм, т.е. проводящая фаза $YBa_2Cu_3O_7$, если и присутствует в объеме пленки, то в небольших количествах и не образует непрерывную сетку. Образующиеся при низких (400-500 °C) отжигах фазы Y_2BaCuO_5 и Y_2BaO_4 обладают более высокими (1300 °C и 1400 °C соответственно) температурами устойчивости [5] по сравнению с $YBa_2Cu_3O_7$ (~ 980 °C). По-видимому, их наличие тормозит образование $YBa_2Cu_3O_7$, и для ее роста при использованных временах отжига требуются высокие температуры (см. таблицу). Это обстоятельство может объяснить, почему пленки, напыленные на холодные подложки, требуют термообработок в районе 900 °C для возникновения сверхпроводимости, в то время как на-

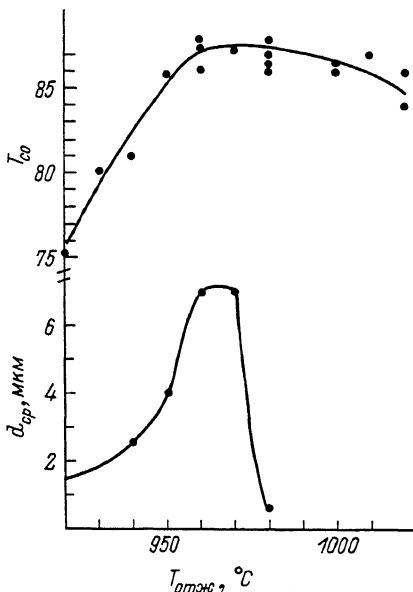


Рис. 1. Критическая температура T_{CO} и размер зерна пленок в зависимости от максимальной температуры термообработки $T_{\text{обр}}$.

пыленные на горячие (600°C) подложки сразу обладают нужной структурой [7]. Размер зерна при указанных обработках $d \leq 0.5 \mu\text{м}$.

Во второй серии экспериментов использовались пленки, стабилизированные прогревом на воздухе 450° , 1 час. Режим высокотемпературной термообработки в атмосфере O_2 был выбран с учетом двух обстоятельств: возможным сокращением времени пребывания образца при $T > 850^\circ\text{C}$, где существенно взаимодействие составляющих структур слоев и кинетикой обмена кислородом между пленкой и атмосферой. Как следует из [8], времена достижения равновесной концентрации кислорода в $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ толщиной 1 мкм растут со снижением температуры и составляют 15 мин при 450°C . Нагрев до $900\text{--}1040^\circ\text{C}$ проводился за ~ 10 мин, охлаждение до 100°C — за ~ 60 мин без выдержки при максимальной температуре. В интервале $850\text{--}1040^\circ\text{C}$ скорость нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$, охлаждение $80^\circ\text{C}/\text{мин}$. В результате такой термообработки получаются пленки с началом перехода ($R = 0.9 R_N$) при $T = 91\text{--}92 \text{ K}$. Температура, соответствующая $R = 0\text{--}T_{\text{CO}}$, представлена на рис. 1. Критический ток пленок $j_c \approx 10^3 \text{ A}/\text{см}^2$. При выдержке пленок при максимальной температуре обработки 20–40 мин значения $T_{\text{CO}} = 86\text{--}88 \text{ K}$ достигаются при меньших ($900\text{--}940^\circ\text{C}$) температурах, однако j_c существенно ниже. Пленки обладают керамической структурой (рис. 2) с зернами пластинчатой формы. Толщина зерен на порядок меньше диаметра. С ростом температуры не только увеличивается размер зерен (рис. 1), но и на-

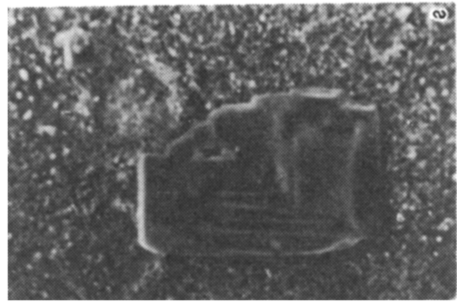


Рис. 2. Микроструктура пленок в зависимости от $T_{\text{обр}}$: а - 920 °C, б - 970 °C, в - 980 °C, г - 1010 °C.

блюдается переход от их хаотической ориентации к преимущественному выстраиванию плоскости зерен параллельно подложке. Состав зерен соответствует стехиометрическому $YBa_2Cu_3O_7$. При нагреве до 980°C наблюдается резкое измельчение структуры, вызванное перитектическим распадом $YBa_2Cu_3O_7$. Так как в зернах не обнаруживаются посторонние элементы, то эта температура соответствует перитектической горизонтали для чистого $YBa_2Cu_3O_7$, что позволяет уточнить литературные данные [5]. Под зёрнами $YBa_2Cu_3O_7$ часто наблюдается мелкозернистый слой (рис. 2, б), состав которого близок к Y_2BaCuO_5 , т.е. кристаллизация при высоких температурах пленок с исходными составами, обогащенными иттрием, идет с расслоением фаз по вертикали. Это обстоятельство позволяет снизить требования к точности состава напыленных пленок. Зависимость интенсивности сигналов Y , Ba , Cu , Ag от энергии электронного зонда (5, 10, 15 кэВ) при микроанализе, т.е. с ростом глубины анализируемого слоя, показывает, что серебро в основном остается между подложкой и пленкой металлооксидов.

Нагрев выше 980°C и последующая кристаллизация при охлаждении приводит к росту монокристаллов размером 5–200 мкм на фоне мелкозернистой структуры (рис. 2, г). При близкой морфологии наблюдались кристаллы двух составов: $YBa_2Cu_3O_x$ и $BaCuO_2$. Пленки остаются при этом сверхпроводящими (рис. 1). Таким образом, применение используемого отжига позволяет получать на ZrO_2 с подслоем Ag сверхпроводящие с $T_{\text{с}0} = 86\text{--}88\text{ K}$ пленки $YBa_2Cu_3O_7$ с различной контролируемой структурой.

Л и т е р а т у р а

- [1] W o r t h i n g t o n T.K. et. al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 10. P. 1160–1163.
- [2] C h a n d h a r i P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 16. P. 1653–1655.
- [3] Г о л о в а ш к и н А.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. В. 3. С. 157–159.
- [4] P e r r i n A. et. al. // Rev. Phys. Appl. 1988. V. 23. N 2. P. 257–259.
- [5] D e L e e u w D.M. et. al. // Physica C. 1988. V. 152. P. 39–41.
- [6] А в д е е в А. и др. В сб.: Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Информационные материалы, часть II. Свердловск, 1987. С. 148–149.
- [7] T e r a s h i m e T. et. al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 1. part II. P. L91–L97.
- [8] D a v i d s o n A. et. al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 2. P. 157–159.