

05.3;05.4;12

Ориентационные фазовые переходы (111) \Rightarrow (001) и природа диэлектрического состояния в пленках BiSrCaCuO (2212 и 2223)

© В.Д. Окунев, З.А. Самойленко

Донецкий физико-технический институт НАН Украины

Поступило в Редакцию 6 мая 1997 г.

Исследовано влияние температуры роста T_s на структуру, оптическое поглощение и электропроводность пленок BiSrCaCuO. Обнаружено, что немонотонные изменения параметров пленок с T_s обусловлены наличием при $T_s \approx 550^\circ\text{C}$ для фазы 2212 и $T_s \approx 600^\circ\text{C}$ для фазы 2223 фазовых переходов (111) \Rightarrow (001), стимулирующих формирование металлической проводимости образцов и связанных со сменой системы плоскостей преимущественного упорядочения атомов.

Чувствительность параметров ВТСП к изменению технологии или к внешним воздействиям, обусловленная природой свободных носителей заряда и легко реализуемой возможностью образования неоднородностей в объеме образцов, хорошо известна [1,2]. Изменения концентрации дырок связываются главным образом с состоянием кислородной подсистемы. Природа неоднородностей также считается хорошо изученной, обусловленной в основном формированием включений более простых по составу и структуре фаз с диэлектрическими свойствами или же с меньшими T_c . В то же время полученные нами ранее экспериментальные данные [3–6] свидетельствовали о том, что может существовать и несколько иная связь между особенностями структуры и электрическими свойствами ВТСП: появление на рентгенограммах линий типа (111) сопровождалось, как правило, ростом удельного сопротивления пленок и ухудшением критических параметров образцов. Данная работа посвящена анализу этой проблемы и базируется на исследовании связи между структурой пленок и их электропроводностью. Достаточно широкий спектр структурных состояний вещества можно реализовать при изменении температуры роста пленок, которая всегда является одним из основных параметров любой пленочной технологии.

Поэтому задача фактически сводилась к изучению влияния температуры роста пленок на их структуру и электропроводность.

Исследовались структура, электронные и оптические свойства пленок BiSrCaCuO (2212 и 2223), полученных распылением мишеней стехиометрического состава в воздушной атмосфере на постоянном токе [7]. Давление воздуха в рабочей камере составляло 2–3 Торр. Пленки выращивались на подложках MgO [на поверхности скола (100)] или Al₂O₃ [плоскость (1102)]. Толщины пленок составляли 0.3–0.5 μm, что при оптимальных режимах обеспечивало эффективное влияние кристаллического поля подложки и напряжений на границе раздела пленка–подложка на рост текстурированных слоев в [4]. Доля объема вещества в состоянии с металлической проводимостью определялась методом оптического поглощения [8–10] с использованием участков спектра, обусловленных поглощением свободными носителями заряда [8,11,12], и зависимости $\alpha \sim C_m p$, где α — коэффициент поглощения, C_m — концентрация металлической фазы и p — концентрация дырок. Измерения C_m осуществлялись достаточно далеко от края фундаментального поглощения, в области энергий кванта $\hbar\omega < 1.2$ eV, где можно пренебречь вкладом межзонных оптических переходов в величину α [11]. Относительные изменения концентрации дырок определялись по изменению положения уровня Ферми [8,10]. Полученные данные сопоставлялись с результатами рентгеноструктурного анализа. Использовалось длинноволновое CrK_α-излучение. Объемная доля атомных группировок, представленных дифракционными отражениями 001, оценивалась по соотношению: $C_{001} = K \cdot I_{001}/I_{coh}$, где $I_{coh} = I_{001} + I_{111}$; K — коэффициент, равный отношению интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния рентгеновских лучей; I — интегральные интенсивности.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости электропроводности ($T = 300$ K) пленок от температуры подложки T_s . Результаты относятся к умеренному режиму взаимодействия газоразрядной плазмы с поверхностью роста [7]. В этом режиме аморфное состояние для пленок 2223 реализуется в интервале $T_s \leq 400^\circ\text{C}$ (рис. 1). При 450°C начинается рост кристаллических слоев. В системе (2212) с более простой структурой начало формирования кристаллической структуры имеет место при существенно более низких температурах — в интервале $T_s = 200\text{--}250^\circ\text{C}$ (рис. 2). С учетом различной устойчивости аморфного состояния этих двух фаз видно, что изменения

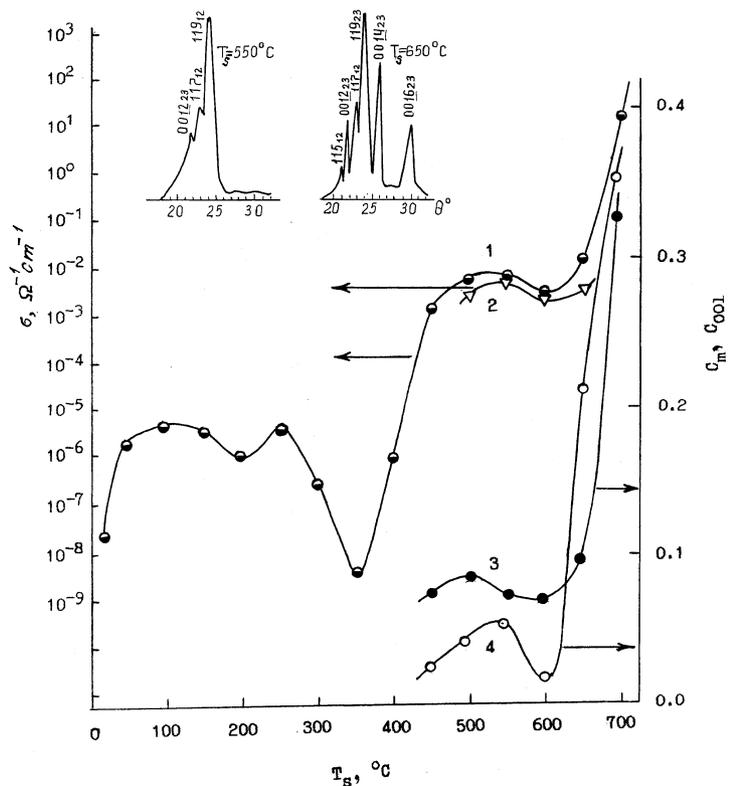


Рис. 1. Зависимость параметров пленок 2223 от температуры роста: 1 — удельная электропроводность пленок ($T = 300 \text{ K}$) на подложках MgO; 2 — удельная электропроводность пленок ($T = 300 \text{ K}$) на подложках Al_2O_3 ; 3 — концентрация металлической фазы C_m в пленках на MgO по данным оптического поглощения; 4 — концентрация вещества, представленного группировками 001 (C_{001}), в пленках на MgO по данным рентгеноструктурных исследований. На вставке — рентгенограммы пленок на MgO в окрестности ориентационного фазового перехода.

$\sigma = \sigma(T_s)$ в интервале, превышающем 10 порядков, качественно одинаковы для систем 2212 и 2223 и не зависят от типа подложки. Изменения эти являются резко немонотонными. Их особенности в

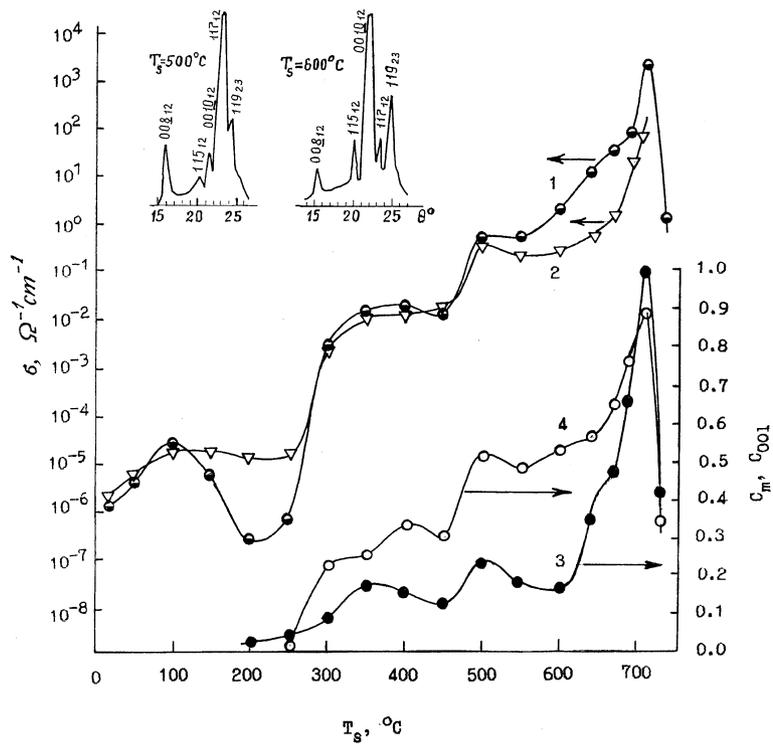


Рис. 2. Зависимость параметров пленок 2212 от температуры роста: 1 — удельная электропроводность пленок ($T = 300 \text{ K}$) на подложках MgO ; 2 — удельная электропроводность пленок ($T = 300 \text{ K}$) на подложках Al_2O_3 ; 3 — концентрация металлической фазы C_m в пленках на MgO по данным оптического поглощения; 4 — концентрация вещества, представленного группировками 001 (C_{001}), в пленках на MgO по данным рентгеноструктурных исследований. На вставке — рентгенограммы пленок на MgO в окрестности ориентационного фазового перехода.

пределах существования аморфной фазы для пленок 2223 и влияние исходного состояния на критические параметры образцов после перехода аморфное состояние—кристалл в процессе высокотемпературного отжига обсуждались в работах [3,4,6].

Текстурированные сверхпроводящие слои растут в интервале температур 690–710°C и только на подложках MgO. Из-за интенсивного химического взаимодействия BiSrCaCuO с Al₂O₃ осажденные на сапфировых подложках слои без наличия буферного подслоя остаются в диэлектрическом состоянии во всем исследуемом интервале измерения T_s . Текстурированные сверхпроводящие слои на сапфировых подложках удается получать в режимах активного взаимодействия газоразрядной плазмы с поверхностью роста [7], при которых возможно понижение температуры осаждения с ~ 700 до 400°C [13].

В нашем случае наиболее интересными диапазонами изменения T_s являются $250 < T_s < 700^\circ\text{C}$ для пленок 2212 и $400 < T_s < 700^\circ\text{C}$ — для слоев в 2223, в котором атомный порядок кристаллических пленок характеризуется постоянной конкуренцией двух типов упаковок. В одном случае упорядочение атомов осуществляется преимущественно в плоскостях типа (111), в другом — в семействе (001), ответственном за проводимость и сверхпроводимость в ВТСП.

На рис. 1, 2 кривыми 4 представлены зависимости концентрации атомов в группировках, характеризующихся отражением 001 (C_{001}), от температуры роста пленок T_s . Немонотонный ход зависимостей $C_{001} = C_{001}(T_s)$, как показали исследования дифракционных картин пленок (вставки к рис. 1, 2), обусловлен наличием при $T_s \simeq 550\text{--}600^\circ\text{C}$ структурного фазового перехода, при котором происходит изменение основного типа формирующихся кристаллографических плоскостей. Для пленок 2223 эта точка находится в окрестности $T_s \simeq 600^\circ\text{C}$: при $T_s < 600^\circ\text{C}$ в структуре доминируют плоскости (111), а при $T_s > 600^\circ\text{C}$ — плоскости (001). Для фазы 2212 критическая точка сдвинута на 50° ниже и находится в окрестности $T_s \simeq 550^\circ\text{C}$ (кривая 4, рис. 2).

Концентрация металлической фазы (C_m) в соответствии с данными оптического поглощения для пленок 2223 составляет около 7.5% при $T_s = 450^\circ\text{C}$. С увеличением T_s до 500°C она возрастает до 8.5%, уменьшаясь далее до 7% при $T_s = 600^\circ\text{C}$ и затем быстро растет с T_s , составляя уже более 30% при $T_s = 700^\circ\text{C}$ (кривая 3 на рис. 1). Изменения C_m с T_s , как видно из сопоставления кривых 3 и 4 на рис. 1, неплохо согласуются с данными рентгеноструктурных исследований.

Для пленок 2212, в основном из-за более широкого диапазона существования кристаллического состояния, зависимость C_m от T_s оказывается сложнее (кривая 3 на рис. 2); соответствие в изменениях

C_m и C_{001} с T_s также удовлетворительное. Наличие минимумов C_m и C_{001} при $T_s \simeq 450^\circ\text{C}$, как показали рентгеноструктурные исследования, обусловлено разупорядочением структуры пленок состава 2212 при формировании в их объеме отдельных семейств плоскостей фазы 2223.

Фазовый состав исследуемых пленок с точностью до 3% соответствует составу фаз 2223 и 2212. Пока структура пленок представлена преимущественно плоскостями типа (111), они находятся в диэлектрическом состоянии. Металлическая проводимость появляется, если объемная доля группировок атомов, характеризующихся плоскостями (001), превышает 60%. Переход диэлектрик–металл при этом имеет явно выраженный перколяционный характер [10]. Представленные результаты согласуются с предсказаниями теории [14] о возможности формирования сверхструктур в ВТСП со сложными решетками (Bi- и Ti-системы). Структура кристаллических фаз 2212 и 2223 сочетает в себе элементы перовскитовой и кубической (типа NaCl) подрешеток, а развитие перовскитовой структуры идет в виде роста слоев гомологического ряда $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ [2]. Именно это способствует формированию плоскостей типа (111). Однако многообразие элементов гомогенной системы несет в себе и причину разрушения первоначального порядка с образованием гетерогенной структуры [15], как только внешние условия (в нашем случае — увеличение диффузионной подвижности атомов с ростом температуры) начинают тому благоприятствовать. Переход многокомпонентной системы от гомогенной структуры к гетерогенной представляет собой фазовый переход II рода с понижением энергии системы [15] и происходит, очевидно, за счет усиления межатомных взаимодействий в плоскостях типа (001). Процессу реализации гетерогенности способствует неоднородность системы, а также некоторые физические параметры образцов и условия, благоприятствующие развитию дальнедействующих взаимодействий [15]: наличие цепочек косвенного обменного взаимодействия ($\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}, \dots$); $p-d$ -обменные взаимодействия; упругие анизотропные напряжения на границе раздела пленка–подложка и др. Проявляются ориентационные фазовые переходы (111) \Rightarrow (001) обычно случайным образом и, как правило, остаются без внимания [16–18], поскольку синтез образцов ВТСП проводится при высоких температурах, когда на их дифракционных картинах всегда заведомо преобладают отражения типа (001).

Пространственно обособленные группировки с упорядочением атомов в плоскостях (111), которое предшествует формированию соответ-

ствующих текстурированных плоскостей, представляют собой включения диэлектрической фазы в сверхпроводящей матрице. При поверхностном анализе полученных результатов эти данные можно ошибочно связывать с формированием диэлектрических фаз, у которых межплоскостные расстояния близки к соответствующим значениям для фаз 2212 и 2223 или с уменьшением концентрации носителей заряда (это действительно так, но обусловлено не изменением концентрации кислорода, а локализацией электронных состояний в плоскостях типа (001)). В принципе, конечно, в кристаллитах, представленных кристаллографическими плоскостями (111), наряду с последними существуют и плоскости (001). Однако беспорядок в расположении атомов в этих плоскостях может быть настолько велик (это предположение подтверждается отсутствием когерентных отражений заметной интенсивности от этих плоскостей), что выполняется критерий локализации Андерсона [19] для электронных состояний и эти кристаллиты могут оставаться в диэлектрическом состоянии независимо от концентрации кислорода.

Авторы признательны В.М. Свистуну и Б.Я. Сухаревскому за интерес к работе и обсуждение ее результатов, а также Н.Н. Пафому, Б.И. Перекрестову, Т.А. Дьяченко и Е.И. Пушенко за помощь в проведении исследований.

Список литературы

- [1] *Куприянов М.Ю., Лихарев К.К.* // УФН. 1990. Т. 160. № 5. С. 49–87.
- [2] *Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А.* Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 239 с.
- [3] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Перекрестов Б.И., Свистунов В.М.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 60–65.
- [4] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ревенко Ю.Ф., Перекрестов Б.И.* // Неорганич. материалы. 1994. Т. 30. № 2. С. 226–230.
- [5] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пафомов Н.Н., Дьяченко Т.А.* // Неорганич. материалы. 1996. Т. 32. № 7. С. 855–859.
- [6] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Игучи И., Свистунов В.М.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 12. С. 106–119.
- [7] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А., Свистунов В.М.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 5. С. 39–42.
- [8] *Окунев В.Д., Дьяченко Т.А.* // ФНТ. 1996. Т. 22. № 11. С. 1252–1256.

- [9] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Перекрестов Б.И., Свистунов В.М. // ФНТ. 1996. Т. 22. № 6. С. 659-662.
- [10] Okunev V.D., Pafomov N.N., Svistunov V.M., Lewandowski S.J., Gierlowski P., Kula W. // Physica C. 1996. V. 262. N 1 & 2. P. 75-80.
- [11] Окунев В.Д., Дьяченко Т.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 3076-3081.
- [12] Hirochi K., Setsune K., Hayashi S., Misuno K., Matsushima T., Ichicawa Y., Adachi H., Wasa K. // Physica B. 1990. V. 165-166. P. 1255-1256.
- [13] Okunev V.D., Pafomov N.N., Samoilenko Z.A., Budnikov A.T., Dan'ko A.Ya. // Functional Materials. 1996. V. 3. N 2. P. 139-143.
- [14] Верязов В.А., Кутаев Ю.Э., Смирнов В.П., Эварестов Р.А. // Высоко-температурная сверхпроводимость. В. 1. С. 446-513. Л.: Машиностроение, 1990. С. 446-513.
- [15] Кривоглаз М.А. // Электронная структура и электронные свойства металлов. Киев: Наук. думка, 1988. С. 3-39.
- [16] Ganapathi L., Narayan J., Kumar A. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 14. P. 1460-1462.
- [17] Lie H.G., Kim C.J., Lee K.H., Won D.Y. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 14. P. 1460-1462.
- [18] Noudem J.C., Beille J., Bourgault D., Sulpice A., Tournier R. // Physica C. 1994. V. 230, N 1 & 2. P. 42-50.
- [19] Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.