

05;11;12

©1995 г.

ПРОЯВЛЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ
И СТРУКТУРНОГО МНОГООБРАЗИЯ
В ПЛЕНКАХ $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$
ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ
АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ–КРИСТАЛЛ

В.Д.Окунев,¹ Н.Н.Пафомов,¹ И.Игучи,² В.М.Свистунов¹

¹Донецкий физико-технический институт АН Украины,
340114, Донецк, Украина

²Institute of Materials Science University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

(Поступило в Редакцию 22 сентября 1994 г.)

Изучено влияние температуры роста аморфных пленок BiPbSrCaCuO и их последующего старения на переход аморфное состояние–кристалл. Параметры аморфных слоев немонотонно изменяются с ростом температуры подложки T_s , а при переходе аморфное состояние–кристалл однофазные пленки с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 110$ К ($T_{c0} = 108$ К), соответствующие составу мишени, реализуются, если исходные пленки выращивать в интервале температур от 250 до 300 °С. Для других интервалов изменения T_s формируются двухфазные (2223 и 2212) пленки с двухступенчатым переходом ($T_{c1} = 110$ К и $T_{c2} = 80$ К) в сверхпроводящее состояние. В процессе старения аморфные пленки теряют индивидуальные черты и после кристаллизации становятся однофазными с $T_{c0} = 102$ –105 К. Установлено, что для нормального состояния пленок переход полупроводник–металл осуществляется при значении удельного сопротивления около 10^{-2} Ом·см.

Введение

Интерес к аморфному состоянию высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и к переходу аморфное состояние–кристалл в этих материалах связан с несколькими причинами. Во-первых, это интересно для физики неупорядоченных систем независимо от того, существует в этих материалах сверхпроводимость или нет. При работе в данном направлении появляется реальная возможность изучать влияние беспорядка в расположении атомов на электронный спектр соответствующих соединений. Благодаря значительным изменениям параметров материала (от типичного диэлектрика до металла) такой переход можно исследовать достаточно подробно.

Другим важным аспектом проблемы является возможность использования результатов в материаловедении ВТСП, особенно при получении информации, которую трудно или же вообще невозможно получить при изучении кристаллов. Стеклообразные пленки из ВТСП материалов могут найти практическое применение при использовании их в качестве защитных и маскирующих покрытий они имеют хорошие диэлектрические свойства и существенно более высокую механическую прочность по сравнению с соответствующими кристаллами.

Наконец, фазовый переход аморфное состояние–кристалл нередко используется в технологии ВТСП, в том числе и при получении сверхпроводящих пленок BiSrCaCuO [1–4]. И лишь в последнее время стали появляться работы, в которых однофазные пленки системы Bi-Sr-Ca-Cu-O с T_c от 95 до 100 К получают “in situ” [5–7]. Как правило, для получения приемлемых параметров образцов проводят их последующий высокотемпературный отжиг. Однако, по нашему мнению, технология, которая предусматривает проведение дополнительного высокотемпературного отжига, уступает технологии, в основе которой лежит переход аморфное состояние–кристалл: перестраивать кристаллическую структуру ВТСП (рекристаллизация) сложнее, чем строить ее из аморфной фазы.

В то же время в отличие от пленок 2212, которые получают без больших проблем, при формировании фазы 2223 возникают значительные трудности. Этому не следует удивляться, поскольку исследованию механизма перехода аморфное состояние–кристалл не уделяется должного внимания и он остается до сих пор практически не изученным. В первую очередь это относится к влиянию особенностей структуры аморфного состояния на проявления сверхпроводимости пленок после их кристаллизации. Но к настоящему времени хорошо известно, что конечные результаты перехода аморфное состояние–кристалл определяются не только режимом высокотемпературного отжига, но и во многом зависят от состояния кластерной структуры исходных пленок [8]. Способы воздействия на кластерную структуру могут быть достаточно разнообразны, однако основным остается изменение температуры подложки в процессе получения аморфных слоев. В данной работе впервые исследовано влияние температуры роста аморфных пленок BiPbSrCaCuO и последующего старения на их электрические свойства после кристаллизации.

Методика эксперимента

Аморфные пленки были получены распылением поликристаллической мишени $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ на постоянном токе в диодной системе при активном использовании эффектов, возникающих при взаимодействии газоразрядной плазмы с поверхностью роста [9]. Метод плазменной активации позволяет в широких пределах управлять совершенством структуры пленок. При фиксированной геометрии эксперимента (расстояние между электродами, расположение подложки относительно мишени, размеры и конфигурация мишени, форма и расположение экранов и т.д.) интенсивность электронной и ионной бомбардировки можно контролировать измерением полного тока в системе. Эксперименты проводились в воздушной среде при давлении около 3 Тор. Пленки выращивались на сколах монокристаллического MgO

(плотность (100)) при достаточном умеренных режимах ионной бомбардировки; плотность тока на мишени составляла $1.2 \cdot 10^{-2}$ А/см². Температура подложек изменялась в пределах от 20 до 400 °С. При более высоких температурах растут кристаллические слои. Толщины пленок составляли 0.3–0.5 мкм, что обеспечивало эффективное влияние кристаллического поля подложки и напряжений на границе раздела пленка–подложка на кластерную структуру аморфных пленок [8] и создавало в дальнейшем благоприятные условия для формирования текстуры при высокотемпературном отжиге.

При проведении экспериментов каждая из выращенных пленок разделялась на две части: одна после контроля структурного состояния, электрических и оптических измерений была сразу же подвергнута высокотемпературному отжигу (10 ч на воздухе при температуре 855 °С), а другая хранилась до аналогичного отжига в течение 9–10 месяцев при комнатной температуре (естественное старение).

Поскольку пленки были выращены на диэлектрических подложках, то для диэлектрических измерений использовались не очень удобные при исследовании высокоомных материалов образцы с планарной геометрией электродов. Электрическое сопротивление образцов с аморфной структурой измерялось двухзондовым методом с расстоянием между прижимными электродами ~ 0.3 см. Температурные измерения (из-за высоких сопротивлений образцов температурный интервал ограничивался 180 К) проводились в слабых ($0.3 \leq F \leq 3$ В/см) электрических полях, соответствующих линейным участкам вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов. В отличие от пленок Y–Ba–Cu–O с ярко выраженной нелинейной проводимостью [10] заметные отклонения ВАХ от линейных (это происходило при напряженности электрического поля $F > 100$ В/см) наблюдались только для аморфно-кристаллических пленок, выращенных при $T_s = 450–500$ °С, и для аморфной пленки с предельно высоким ($\rho = 4 \cdot 10^8$ Ом·см при $T = 300$ К) значением удельного сопротивления, полученной при $T_s = 350$ °С.

Сопротивление низкоомных сверхпроводящих пленок измерялось в диапазоне температур 77–300 К стандартным четырехзондовым методом с использованием электродов из сплава In + (1–4) % Ag, нанесенного на поверхность пленок с помощью микропаяльника, к которым припаивались медные провода диаметром ~ 0.01 см. Расстояние между соседними электродами составляло около 0.2 см. Величина постоянного тока в процессе температурных измерений поддерживались вблизи 1 мкА.

Спектры оптического пропускания пленок снимались при комнатной температуре на спектрофотометре SP 700 °С в интервале энергий кванта $\hbar\omega = 0.5–4.0$ эВ.

Структура пленок контролировалась рентгеновским методом.

Результаты эксперимента

Исследования выявили значительное влияние температуры роста на электропроводность и оптическое поглощение аморфных слоев. Удельное сопротивление пленок в аморфном состоянии ρ_a , измеренное при 300 К, меняется с температурой подложки T_s от $2 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^8$ Ом·см, причем эти изменения имеют немонотонный характер

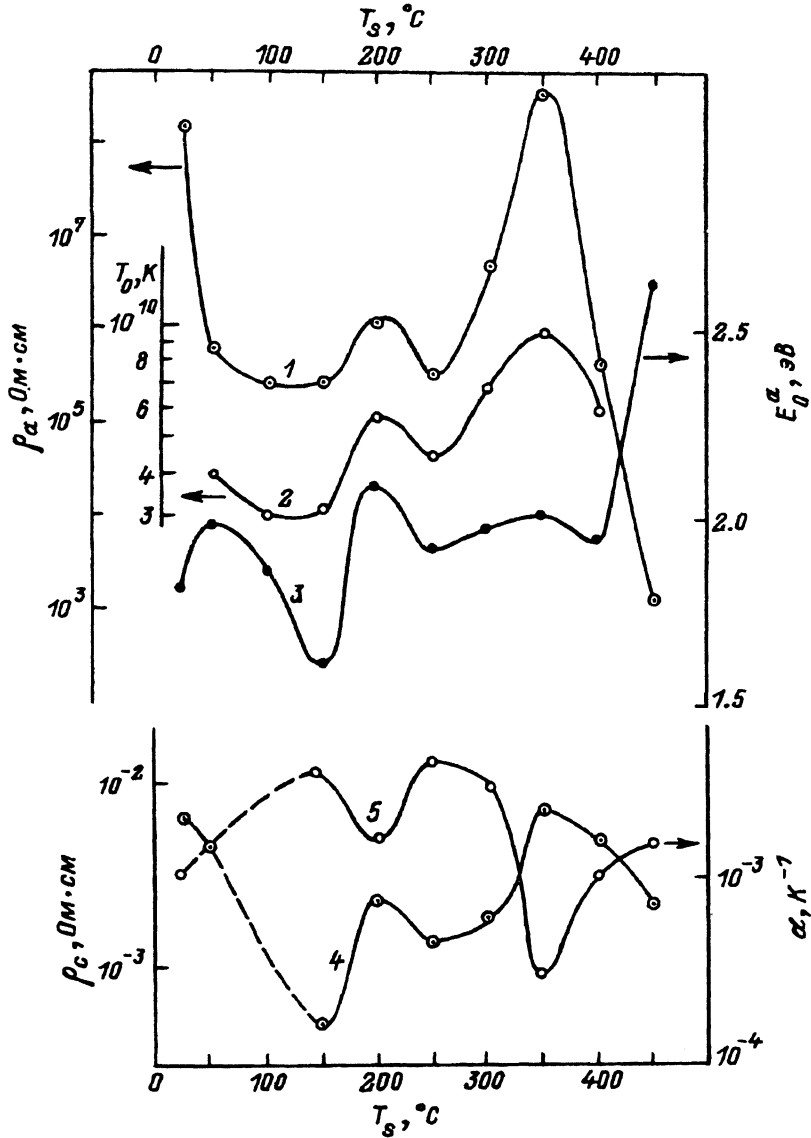


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления (1), параметра T_0 (2) и оптической ширины запрещенной зоны (3) от температуры подложек, удельное сопротивление (4) и температурный коэффициент сопротивления закристаллизованных пленок (5).

(кривая 1 на рис. 1). На зависимости ρ_a от T_s наблюдаются два минимума (при $T_s = 100-150$ и 250°C) и два максимума (при $T_s = 200$ и 350°C). Повышение T_s выше 350°C приводит к быстрому снижению удельного сопротивления пленок с ростом T_s . В точке, соответствующей началу роста кристаллических слоев ($T_s = 450^\circ\text{C}$), значение удельного сопротивления более чем на 5 порядков ниже по сравнению со своим максимальным значением при $T_s = 350^\circ\text{C}$.

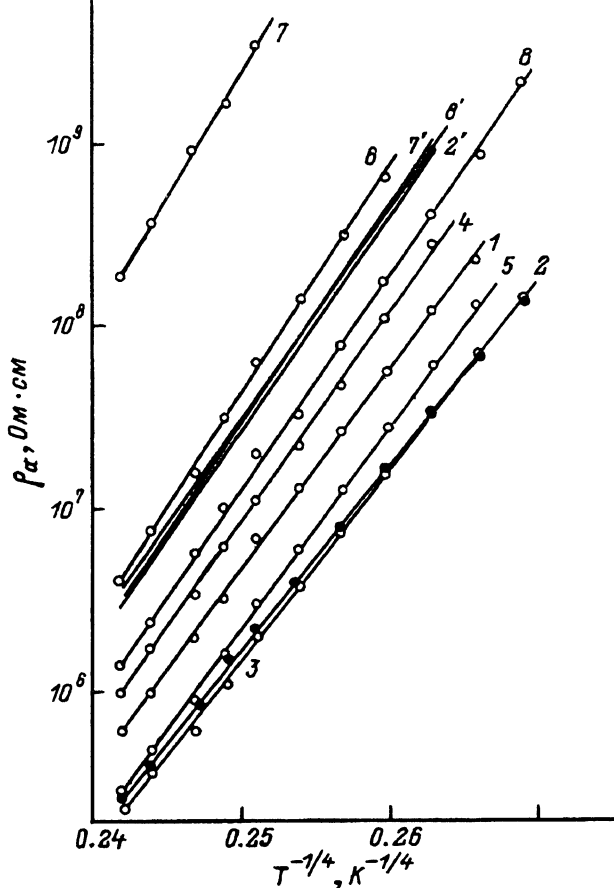


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления аморфных пленок, полученных при различных температурах подложки.

$T_s, ^\circ\text{C}$: 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300, 7 — 350, 8 — 400; 2', 7', 8' — то же, что и 2, 7, 8, но для пленок после старения.

Основным механизмом электропроводности при низких температурах является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, и температурные зависимости сопротивления образцов соответствуют закону Мотта [11]: $\rho \sim \exp[(T_0/T)^{1/4}]$, что хорошо видно из рис. 2. Параметр $T_0 = 16/kN(E_F)a^3$ в законе Мотта, где a — радиус локализованных состояний, $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми и k — постоянная Больцмана, изменяется в пределах от $3 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^{10}$ К. Изменения эти немонотонные и качественно хорошо согласуются с изменениями ρ (кривая 2 на рис. 1). Подобие зависимостей $\rho = \rho(T_s)$ и параметра $T_0 = T_0(T_s)$, характеризующего крутизну соответствующих температурных зависимостей удельного сопротивления, мы относим к числу важнейших особенностей описываемых результатов. Ранее аналогичные зависимости ρ от T наблюдались в стеклообразных пленках Y-Ba-Cu-O [10]. Однако там благодаря использованию для измерений пленок, выращенных на проводящих подложках, и соответственно

структур типа "сандвич" при сопоставимых значениях удельного сопротивления обоих материалов эти зависимости для слоев YBaCuO были получены в существенно более широких интервалах изменения температуры и напряженности электрического поля.

В интервале T_s от 50 до 400 °C наблюдается качественное соответствие изменений удельного сопротивления ρ_a и оптической ширины запрещенной зоны E_0^a , определенной по спектральным зависимостям коэффициента поглощения α вида $\alpha \sim (\hbar\omega - E_0^a)^2/\hbar\omega$ [11] (кривая 3 на рис. 1). Значительное увеличение E_0 при $T_s > 400$ °C обусловлено смещением уровня Ферми в глубь валентной зоны с началом роста кристаллических слоев (в полностью закристаллизованных пленках $E_0^c \approx 3.3$ эВ [12]).

Высокотемпературный отжиг снижает сопротивление образцов на 8–11 порядков, превращая диэлектрические стеклообразные пленки в сверхпроводящие кристаллические с хорошо развитой текстурой и с характерным для металлов положительным температурным коэффициентом сопротивления $\alpha = \rho^{-1} (\partial\rho/\partial T) > 0$. В то же время, несмотря на кардинальные изменения состояния пленок, связанные с процедурой длительного высокотемпературного отжига (напомним, что режим отжига был одинаков для всех образцов), для них сохраняется свойственный исходным пленкам характер зависимости ρ от T_s (сравним кривые 1 и 4 на рис. 1). При этом в спектрах оптического поглощения пленок вместо типичного для диэлектрика края поглощения появляется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда [12].

Существование корреляции между удельным сопротивлением пленок в аморфном состоянии ρ_a и удельным сопротивлением после их кристаллизации ρ_c подтверждается не только качественным соответствием кривых 1 и 4 на рис. 1, но и при непосредственном сопоставлении ρ_a и ρ_c между собой для каждого из значений T_s (рис. 3). Такая связь, как видно из приведенного рисунка, действительно существует, однако две из представленных точек явно выпадают. Одна из них (1) относит-

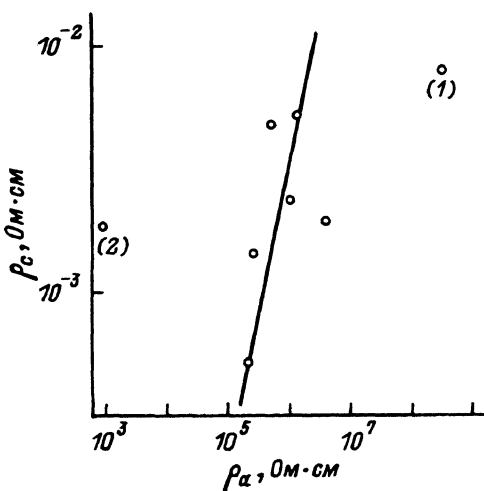
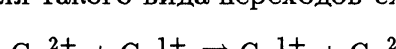


Рис. 3. Связь между удельными сопротивлениями аморфных и закристаллизованных пленок.

к пленке, выращенной при $T_s = 350^\circ\text{C}$, непосредственно примыкающей к интервалу температур подложки, в котором начинают расти кристаллические слои; эта пленка характеризуется максимальным значением удельного сопротивления в исследуемом интервале изменения T_s (кривая 1 на рис. 1). Обычно состояние перед фазовым переходом (в данном случае точка с $T_s = 350^\circ\text{C}$) характеризуется значительным структурным разупорядочением [13–18]. Точка $T_s = 350^\circ\text{C}$ по значению ρ и других параметров (рис. 1) является экстремальной в интервале $250\text{--}400^\circ\text{C}$. В классических аморфных полупроводниках, где прыжковая проводимость обычно контролируется локализованными состояниями, связанными с собственными дефектами, разупорядочение вызывает рост электропроводности. И, наоборот, с упорядочением структуры пленок, например, в процессе их отжига электропроводность может понижаться на несколько порядков [11]. В данном случае все происходит иначе: вместо увеличения проводимости с ростом концентрации дефектов аморфного состояния при структурном разупорядочении наблюдается ее весьма заметное понижение. Причем, судя по поведению оптической ширины запрещенной зоны E_0 , которая в интервале T_s от 250 до 400°C практически не меняется (кривая 3 на рис. 1), это не связано с кардинальными изменениями параметров материала. Характер изменения (увеличение или уменьшение) электропроводности пленок при их старении или термообработке в большей степени зависит от температуры роста T_s , чем от конкретных особенностей последующего термического воздействия, что будет обсуждаться несколько позднее.

Наиболее логичное объяснение полученных результатов, на наш взгляд, заключается в том, что прыжковая проводимость в исследуемых пленках связана не с дефектами аморфной фазы, а определяется электронными состояниями, присущими самому веществу и органично входящими в его электронную структуру. Предполагается, что основной канал прыжковой проводимости в исследуемых аморфных пленках контролируется d -состояниями меди. При этом носители заряда движутся по подзоне d -состояний Cu^{1+} и Cu^{2+} , изменяющих свою валентность по обычной для такого вида переходов схеме



При наличии внешнего электрического поля возникает направленный поток электронов между локализованными состояниями Cu^{1+} и Cu^{2+} .

Другая точка (2) на рис. 3, также явно не соответствующая обнаруженной корреляции между значениями удельного сопротивления образцов до и после высокотемпературного отжига, представляет пленку с поликристаллической структурой, полученную при $T_s = 450^\circ\text{C}$ и прямо относящуюся к интервалу роста кристаллических пленок. Ее положение на рис. 3 вполне объяснимо, поскольку механизм рекристаллизации, осуществляющейся в процессе высокотемпературного отжига пленки с $T_s = 450^\circ\text{C}$, значительно отличается от механизма перехода аморфное состояние–кристалл, к которому относится корреляция между ρ_a и ρ_c на рис. 3.

Температурный коэффициент сопротивления закристаллизованных в процессе высокотемпературного отжига пленок $\alpha = \rho^{-1} (\partial\rho/\partial T)$ во всех случаях был положительным (металлическая проводимость). На

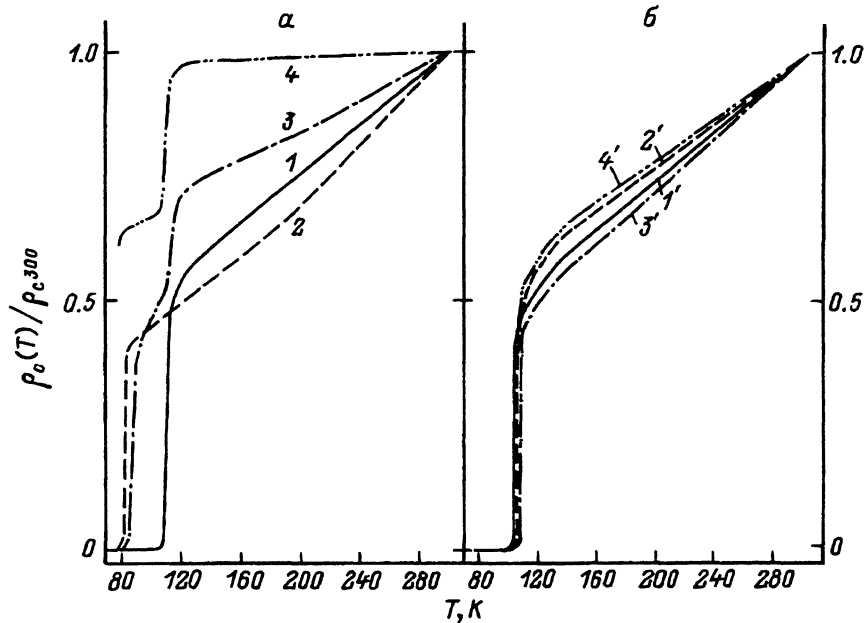


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления пленок после высокотемпературного отжига.

T_s , °C: 1 — 250, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 350; 1'—4' — то же что и 1—4, но для пленок, закристаллизованных после старения.

рис. 1 кривой 5 показана зависимость α от T_s , которая имеет обратный характер по сравнению с зависимостью ρ_c от T_s (рис. 1, кривая 4). В некоторых случаях температурные зависимости сопротивления пленок в нормальном состоянии можно аппроксимировать двумя прямыми с двумя значениями α (рис. 4). Точка перегиба находится в температурном интервале 190–210 К. Значения α на рис. 1 (кривая 5) и 5, на котором приведена зависимость температурного коэффициента от удельного сопротивления пленок, определялись в окрестности 300 К. Образцы с отрицательным температурным коэффициентом $1/\rho d\rho/dT < 0$ были приготовлены при использовании кратковременных (в течение нескольких минут) высокотемпературных отжигов. Из рис. 5 видно, что изменение знака α происходит при $\rho \approx 10$ мОм·см, что соответствует известным значениям для систем LaSrCuO и YBaCuO [19] и согласуется с концепцией Мотта [11] о минимальной металлической проводимости в неупорядоченных системах. По-видимому, значение минимальной металлической проводимости одинаково для всех ВТСП и равно 10^2 Ом⁻¹·см⁻¹. Следует отметить, что зависимость α от ρ , аналогичная представленной на рис. 5, наблюдалась ранее для аморфных металлических сплавов [20] с той лишь разницей, что критическое значение ρ , для которого $d\rho/dT = 0$, на два порядка меньше и составляет $\sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Однако это сходство имеет, по-видимому, формальный характер, поскольку для аморфных металлических сплавов изменение знака температурного коэффициента сопротивления в зависимости α от ρ , получившей название корреляции Муиджи [20], не связано

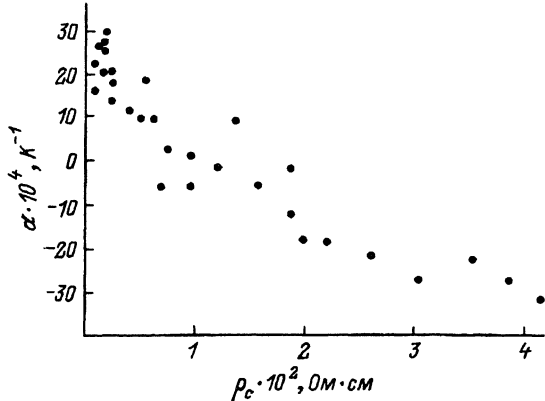


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента α от удельного сопротивления кристаллических пленок.

с переходом полупроводник–металл и происходит в области металлической проводимости. Следует также отметить, что средние значения α в исследуемых пленках более чем на два порядка превышают соответствующие значения α для аморфных металлических сплавов.

В процессе исследований кристаллических пленок, прошедших высокотемпературный отжиг, было установлено, что не только электрические характеристики закристаллизованных слоев связаны с соответствующими параметрами аморфного состояния, определяющимися температурой роста исходных пленок, но также структура и их фазовый состав испытывают сильнейшее влияние условий получения аморфных слоев. Так, оказалось, что сверхпроводящая фаза 2223, соответствующая составу мишени, формируется лишь в пленках, выращенных в узком интервале температур подложки — от 250 до 300 °С. На их температурных зависимостях сопротивления имеется одноступенчатый переход в сверхпроводящее состояние с $T_c \simeq 110$ К и нулевым сопротивлением при 108 К (кривая 1 на рис. 4,а). В пленках, выращенных в интервале температур подложки T_s от 100 до 150 °С, основной является фаза 2212, которая представлена на рентгенограммах текстурными рефлексамии, а фаза 2223 — слабыми сплошными линиями. На температурных зависимостях сопротивления таких пленок выявляется одноступенчатый переход в сверхпроводящее состояние соответственно с $T_c \simeq 80$ К (кривая 2 на рис. 4,а). В пленках, выращенных при иных температурах подложек, после кристаллизации наблюдается смесь фаз 2212 и 2223, присутствующих в сопоставимых количествах. На зависимостях $R = R(T)$ при этом наблюдаются двухступенчатые переходы в сверхпроводящее состояние (кривые 3,4 на рис. 4,а) с двумя значениями $T_c = 80$ и 110 К, соотношение между которыми зависит от фазового состава закристаллизованных пленок, определяющегося конкуренцией двух основных устойчивых фаз в системе $\text{BiSrCaCuO} - 2212$ и 2223.

Совершенно иная картина наблюдается при кристаллизации тех же самых пленок после старения: независимо от температуры роста все образцы после кристаллизации в процессе высокотемпературного отжига являются однофазными (фаза 2223), а их температурные зависимости сопротивления практически неразличимы (рис. 4,б). Состояние

с нулевым сопротивлением реализуется в них при температурах от 102 до 105 К. Причина столь необычного поведения образцов обусловлена изменениями параметров пленок в исходном, аморфном, состоянии. Прямыми 2', 7', 8' на рис. 2 показана температурная зависимость удельного сопротивления аморфных пленок 2, 7, 8 после старения. Видно, что в отличие от исходного состояния (прямые 2 и 7 являются крайними в семействе, представленном на рис. 2) электрические параметры пленок после старения почти не отличаются друг от друга и наиболее близки к параметрам пленки 6, выращенной при температуре $T_s = 300^\circ\text{C}$. Удельное сопротивление пленки 2 в процессе старения более чем на порядок возрастает, а сопротивление пленки 7 почти на два порядка уменьшается. Сопротивление пленки 8, относящейся к средней части семейства на рис. 2, изменяется слабо. Таким образом, при старении происходит своеобразное усреднение параметров пленок: слишком высокоомные уменьшают свое сопротивление, а низкоомные увеличивают.

Обсуждение результатов

Немонотонные изменения параметров пленок с T_s указывают на сложный характер формирования их структуры как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Очевидно, что исходным аморфным пленкам присуще большое разнообразие структурных состояний, о которых, как видно из соответствия кривых 1, 4 на рис. 1, пленки "помнят" и после кристаллизации. Причем наблюдается не только соответствие в поведении удельного сопротивления пленок до и после кристаллизации с изменением температуры роста T_s , но и явная корреляция между изменениями крутизны в соответствующих температурных зависимостях сопротивления образцов в аморфном и кристаллическом состояниях (имеются в виду параметры T_0 и α , изменения которых с T_s характеризуются кривыми 2 и 5 на рис. 1). Таким образом, имеется достаточно глубокая связь между исходным, аморфным, и конечным, кристаллическим, соотношениями пленок, несмотря на сложный характер процессов, связанных с изменениями структуры образцов при высокотемпературном отжиге, и качественное различие этих состояний, обусловленных переходом диэлектрик-металл.

Данные, полученные при изучении влияния старения на параметры закристаллизованных образцов, дают основание для вывода о том, что все эти структурные состояния являются метастабильными по отношению к тому, которое при кристаллизации дает фазу 2223. Приведенные результаты свидетельствуют также об их многообразии. Атомные группировки, представляющие фазу 2223 в аморфном состоянии, оказываются наиболее стабильными из всех возможных структурных состояний. К сожалению, дифракционные картины, полученные рассеянием рентгеновского излучения тонкими аморфными пленками BiSrCaCuO , бедны, малоинформативны [8] и не позволяют установить природу этих состояний. Можно говорить лишь об их проявлении. В связи с этим проблема, связанная с пониманием механизма фазовых превращений при отжиге сверхпроводящих пленок, оказывается весьма сложной. Поскольку начальное состояние пленок оказывается неопределенным, то исследование механизма перехода аморфное состояние-кристалл представляет значительные трудности. Несмотря

на качественное соответствие целого ряда кривых, представленных на рис. 1, пока нет ответа на вопрос, какова связь между структурой исходных и закристаллизованных пленок и на каком этапе структурных превращений фиксируется свойственное ему состояние с помощью высокотемпературного отжига. По крайней мере для вывода о прямой генетической связи между структурой аморфных и закристаллизованных пленок полученных данных явно недостаточно. Более того, можно привести аргументы, ставящие под сомнение саму возможность такой связи. Действительно, соответствие между структурой аморфного вещества и структурой кристалла (при наличии соответствующих кристаллических аналогов) распространяется на объем вещества, ограничиваемого второй-третьей координационными сферами [11,21-23], т. е. на область ближнего порядка с линейным размером в несколько межатомных расстояний. Чтобы различить группировки, представляющие фазы 2212 и 2223 в аморфном состоянии, необходимо рассматривать кластеры, в которых порядок в расположении атомов приближался бы к соответствующему порядку в кристаллах и размер которых хотя бы в одном измерении был бы сопоставим со значением параметра c ($c = 30.8 \text{ \AA}$ для фазы 2212 и 37.2 \AA для фазы 2223). Формирование кластеров с кристаллоподобной упаковкой атомов с размерами, соответствующими масштабу промежуточного (или среднего) порядка в твердом теле, характерно для аморфных и стеклообразных веществ в процессе их самоорганизации под влиянием сил химической связи [13-18], однако в ВТСП из-за вполне понятной анизотропии сил химической связи формирование кластерной структуры происходит преимущественно с участием фрагментов кристаллоподобных плоскостей типа (001) [24,25]. Рост кластеров с размерами не менее $30-40 \text{ \AA}$, ориентированных вдоль оси c , и с порядком в расположении атомов, свойственным устойчивым кристаллическим фазам 2212 и 2223, представляется маловероятным. Понятнее тенденция к образованию кластеров с более простой структурой, из которых при благоприятных условиях может формироваться кристаллическая структура, свойственная фазам 2212 или 2223.

Наиболее эффективным методом изучения кластерной структуры аморфных веществ является исследование начальных стадий их кристаллизации [14,15,25], когда кластеры превращаются в устойчивые зародыши. Поэтому отсутствие сообщений о получении сверхпроводящего состояния в висмутовых системах и других ВТСП при низких температурах, соответствующих начальным стадиям кристаллизации при переходе аморфное состояние-кристалл, нам не кажется случайностью. Наш опыт также свидетельствует о том, что получение сверхпроводящего состояния пленок в процессе перехода аморфное состояние-кристалл невозможно при их отжиге в интервале температур $450-750 \text{ }^\circ\text{C}$. Для получения сверхпроводимости в пленках Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O необходимо создать условия для формирования фаз 2212 и 2223, увеличив температуру отжига на $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ выше критической ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$), при которой кластеры, увеличиваясь до критических размеров, превращаются в устойчивые зародыши кристаллической фазы.

Теория в настоящее время может предложить лишь самые общие принципы формирования устойчивых структурных состояний в многокомпонентных аморфных веществах [26-31], и здесь при определении

типа упаковок атомов в пленках с аморфной структурой основные надежды следует связывать с систематическими исследованиями начальных стадий кристаллизации образцов. Наиболее важная и сложная проблема здесь связана с поисками кристаллических аналогов для исследуемых аморфных слоев. Учитывая сложный характер структуры висмутовой системы, нельзя исключать и возможности, при которой образующиеся в процессе роста аморфных пленок атомные группировки вообще не имеют кристаллических аналогов типа фаз 2212 и 2223 и различаются большей или меньшей предрасположенностью к их формированию в процессе высокотемпературного отжига. Прямых подтверждений этого пока нет, имеются лишь некоторые косвенные свидетельства. Например, вместо двух значений оптической ширины запрещенной зоны, которые могли бы характеризовать атомные группировки, представляющие фазы 2212 и 2223 в аморфном состоянии (как ранее мы наблюдали в аморфных пленках YBaCuO два значения E_0^a , характеризующие фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и Y_2BaCuO_5 [24]), имеется целый набор значений E_0^a , непрерывно и немонотонно изменяющихся с T_s от 1.6 до 2.1 эВ.

При обсуждении механизмов воздействия температуры роста на кластерную структуру аморфных пленок следует наряду с термодинамикой соединения $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ учитывать и внешние воздействия, связанные с кристаллическим полем подложки и напряжениями на границе раздела [8]. В рассматриваемом интервале температур роста (20–400 °С) кристаллическое поле подложки скорее всего влияет одинаковым образом на рост пленок примерно равной толщины и влияние температуры подложки на кластерную структуру аморфных пленок связано, с одной стороны, с изменением термодинамических параметров материала пленки с температурой и, с другой, с изменением напряжений на границе раздела. Последние, очевидно, меняются с температурой за счет различных коэффициентов термического расширения пленки и подложки. В этом случае для каждой температуры роста в соответствии с величиной напряжений на границе раздела должен устанавливаться свой тип структуры с минимальной (для данной температуры роста) свободной энергией. Охлаждение выращенной гетероструктуры до комнатной температуры должно привести к появлению неравновесности и соответственно к последующей структурной перестройке. Однако, поскольку рост пленок при комнатной температуре не гарантирует от последующих структурных изменений, очевидно, что смещение равновесного состояния самоорганизующейся под влиянием сил химической связи неупрядоченной системы от состояния, реализующегося при температуре роста $T_s \approx 20$ °С, в область T_s между 250 и 300 °С (рис. 1, 2, 4) обусловлено внешними воздействиями, роль которых выполняют напряжения на границе раздела пленка–подложка.

Результаты, полученные при изучении старения пленок и его влияния на переход аморфное состояние–кристалл, являются хорошей иллюстрацией к действию основного механизма самоорганизации некристаллических веществ [8, 17, 18]: независимо от конкретных особенностей структуры и свойств исходных пленок в процессе старения они демонстрируют отчетливое стремление к переходу в состояние, определяющееся совокупностью типов химических связей, зависящей в первую

очередь от состава вещества. Направленность всех структурных преобразований в аморфных пленках в процессе их самоорганизации фактически задана силами химической связи между атомами исследуемого вещества. Поскольку старение происходит при комнатной температуре, то диффузия атомов на сколько-нибудь значительные расстояния (это необходимо для ответа на вопрос, почему после кристаллизации свежеприготовленных пленок фазовый состав и характеристики пленок зависят от температуры роста T_s , а после старения эта зависимость исчезает) маловероятна. Для объяснения полученных результатов весьма плодотворной нам представляется идея о возможности электронной диффузии в исследуемых аморфных пленках, для которой высокие температуры не нужны. В процессе электронной диффузии возможны изменения зарядового состояния какого-то сорта атомов, например атомов висмута [5], что эквивалентно изменению их валентного состояния. Изменение соотношения между разновалентными атомами висмута может провоцировать изменения в кислородной подсистеме, а та в свою очередь способствовать изменению соотношения между концентрациями ионов Cu^{1+} и Cu^{2+} . Разумеется, возможны и другие варианты изменений зарядового состояния атомов, которые будут неизбежно сопровождаться изменениями в атомной подсистеме. Косвенным свидетельством справедливости этой гипотезы могут служить наши результаты по влиянию электрических полей на старение пленок: при наличии в образцах малых ($\sim 10^{-10}$ – 10^{-8} А) токов, не достаточных для нагревания образцов, процессы старения существенно ускоряются. Для обоснования этой гипотезы необходимо проведение дополнительных исследований.

Авторы признательны Б.Я.Сухаревскому за обсуждение результатов работы, З.В.Самойленко и Е.А.Пушенко за проведение рентгеноструктурных исследований пленок, Т.А.Дьяченко за помощь в изучении их оптических свойств и Б.И.Перекрестову за изготовление мишени и отжиги образцов. В.М.Свистунов благодарен Японскому обществу содействия развитию науки за поддержку во время его пребывания в Японии. И.Игучи весьма признателен также Министерству образования, науки и культуры за предоставление гранта для научных исследований в приоритетной области.

Список литературы

- [1] Yavari A.R., Le Jay P. // J. Cryst. Growth. 1988. Vol. 91. P. 290–294.
- [2] Atsushi Tanaka, Takato Machi, Nobuo Kagamehara, Koichi Niwa // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. N 14. P. 1362–1364.
- [3] Mei Yu., Luo H.L., Hu R. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. N 6. P. 581–583.
- [4] Raffy H., Labdi S., Laborde O., Monceau P. // Physica B. 1990. Vol. 165–166. P. 1423–1424.
- [5] Kazushige Ohbayashi, Kenji Yoshida, Masatoshi Anma et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 31. Pt 2. N 7B. P. L953–L955.
- [6] Shah A., Patel S., Narumi E., Shaw T.S. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N 19. P. 2422–2424.
- [7] Wagner P., Frey U., Steinborn T. et al. // European Conf. on Appl. Superconductivity EUCAS-93. Gottingen (Germany), 1993. P. 579–582.
- [8] Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пушенко Е.И. и др. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 2. С. 226–230.
- [9] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А., Свиштунов В.М. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 5. С. 39–42.
- [10] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 9. С. 1–6.

- [11] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
- [12] Окунев В.Д., Дьяченко Т.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 11. С. 3076–3081.
- [13] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. Вып. 1. С. 24–27.
- [14] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 17. С. 1621–1625.
- [15] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 5. С. 1344–1352.
- [16] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 9. С. 257–259.
- [17] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. Вып. 1. С. 42–45.
- [18] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 9. С. 1–6.
- [19] Yasuhiro Iye. // Techn. Rep. of ISSP. Ser. A. N 2488. Tokyo, 1991. P. 1–73.
- [20] Коут П., Майзел Л. // Металлические стекла. М.: Мир, 1983. С. 207–244.
- [21] Аморфные полупроводники / Под ред. М.Бродски. М.: Мир, 1982. 419 с.
- [22] Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л. 1983. 344 с.
- [23] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
- [24] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 10. С. 2811–2815.
- [25] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 847–852.
- [26] Wright Adrian C., Connell G.A.N., Allen J.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 42. N 1–3. P. 69–86.
- [27] Obata S., Shinohara S. // J. Phys. 1980. Vol. C13. N 7. P. 1257–1265.
- [28] Mercier D., Levy Jean-Claude S. // Phys. Rev. 1983. Vol. B27. N 2. P. 1292–1302.
- [29] Маслюк В.Т., Дойников Л.И. // УФЖ. 1984. Т. 29. № 11. С. 1673–1679.
- [30] Бальмаков М.Д. // Вестн. ЛГУ. 1985. № 18. С. 105–107.
- [31] Klinger M.I. // Sol. St. Commun. 1989. Vol. 70. N 10. P. 939–942.
-