

05.3;05.4

©1994

## О КОНКУРЕНЦИИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ФАЗ 2212 И 2223 ПРИ ПЕРЕХОДЕ АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ–КРИСТАЛЛ В ПЛЕНКАХ



*В.Д.Окунев, Н.Н.Пафомов,  
Б.И.Перекрестов, В.М.Свиштунов*

Фазовый переход аморфное состояние–кристалл нередко используется в технологии пленок  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  [1–4]. Однако исследованию механизма этого перехода не уделяется должного внимания и он до сих пор остается практически не изученным. В первую очередь это относится к влиянию особенностей структуры аморфного состояния на проявления сверхпроводимости пленок после их кристаллизации. В то же время известно, что результаты перехода аморфное состояние–кристалл определяются не только режимом высокотемпературного отжига, но и во многом зависят от состояния кластерной структуры исходных пленок [5]. Способы воздействия на кластерную структуру могут быть достаточно разнообразными, однако основным остается изменение температуры подложек в процессе получения аморфных слоев. Данная работа посвящена исследованию влияния температуры роста и последующего старения аморфных пленок  $\text{BiPbSrCaCuO}$  на их электрические свойства после кристаллизации.

Аморфные пленки были получены распылением поликристаллической мишени  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  на постоянном токе в диодной системе при активном использовании эффектов, возникающих при взаимодействии газоразрядной плазмы с поверхностью роста [6]. Эксперименты проводились в воздушной среде при давлении около 3 Тор. Пленки выращивались на сколах (плоскость (100)) монокристаллического  $\text{MgO}$  при достаточно умеренных режимах ионной бомбардировки; плотность тока на мишени составляла  $1.2 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. 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 [5] и создавало в дальнейшем благоприятные усло

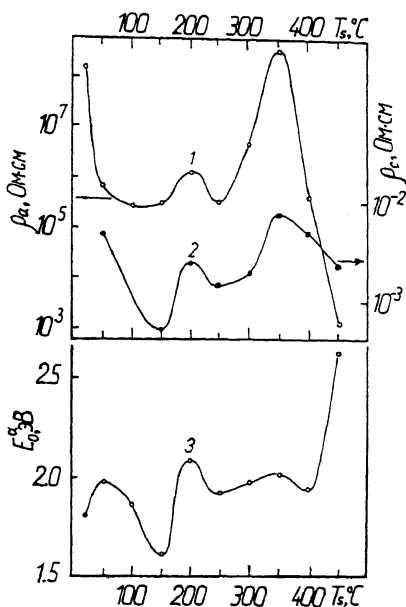


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления (1) и оптической ширины запрещенной зоны (3) аморфных пленок от температуры подложки, 2 — удельное сопротивление закристаллизованных пленок.

вия 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  $T = 855^\circ\text{C}$ ), а другая хранилась до аналогичного отжига в течение 9–10 месяцев при комнатной температуре (естественное старение).

Измерения выявили значительное влияние температуры роста на электропроводность и оптическое поглощение аморфных слоев. Удельное сопротивление пленок в аморфном состоянии  $\rho_a$ , измеренное при  $T = 300\text{K}$  меняется с температурой подложки  $T_s$  от  $2 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^8$  Ом·см, причем эти изменения имеют немонотонный характер (кривая 1 на

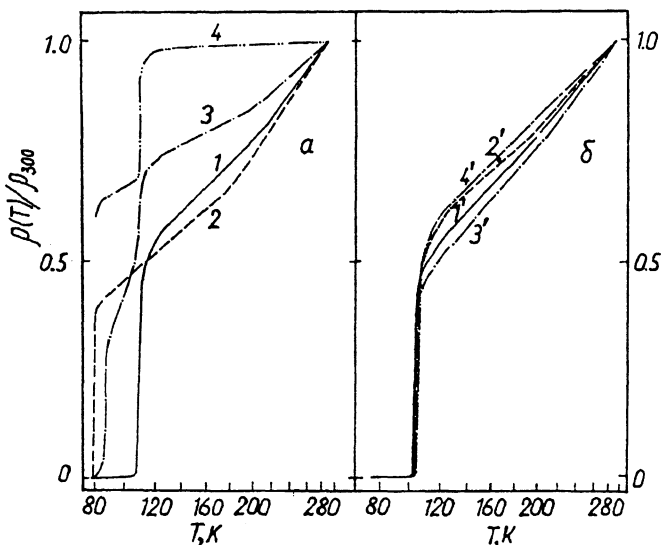


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления пленок после высокотемпературного отжига.  $T_s$ , °C: 1 — 250, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 350. 1'-4' — то же, что и 1-4, но для пленок, закристаллизованных после старения.

рис. 1). На зависимости  $\rho_a$  от  $T_s$  наблюдаются два минимума (при  $T_s = 100 - 150^\circ\text{C}$  и  $T_s = 250^\circ\text{C}$ ) и два максимума (при  $T_s = 200$  и  $350^\circ\text{C}$ ). Повышение  $T_s$  выше  $350^\circ\text{C}$  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  $T_s = 350^\circ\text{C}$ .

В интервале  $T_s$  от 50 до  $400^\circ\text{C}$  наблюдается качественное соответствие изменений удельного сопротивления  $\rho_a$  и оптической ширины запрещенной зоны  $E_0^a$ , определенной по спектральным зависимостям коэффициента поглощения  $\alpha$  вида  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_0^a)^2 / \hbar\omega$  [7] (кривая 3 на рис. 1). Значительное увеличение  $E_0$  при  $T_s > 400^\circ\text{C}$  обусловлено смещением уровня Ферми в глубь валентной зоны с началом роста кристаллических слоев (в полностью закристаллизованных пленках  $E_0^c \approx 3.3$  эВ [8]).

Основным механизмом электропроводности при низких температурах является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка и температурные зависимости сопротивления образцов соответствуют закону Мотта [7]:  $\rho \sim \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ .

Высокотемпературный отжиг снижает удельное сопротивление образцов на 8–11 порядков, превращая диэлектрические стеклообразные пленки в кристаллические с хорошо развитой текстурой и с типичной для металлов температурной зависимостью сопротивления. В то же время свойственный исходным пленкам характер зависимости  $\rho$  от  $T_s$  сохраняется и после их кристаллизации (кривая 2 на рис. 1). Вместо типичного для диэлектрика края оптического поглощения появляется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда [8]. Однако оказалось, что сверхпроводящая фаза 2223, соответствующая составу мишени, формируется лишь в пленках, выращенных в узком интервале температур подложки от 250 до 300°C. 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. 2, а). В пленках, выращенных в интервале температур подложки  $T_s$  от 100 до 150°C, основной является фаза 2212, которая представлена на рентгенограммах текстурными рефлексами, 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. 2, 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. 2, 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 BiSrCaCuO — 2212 и 2223.

Совершенно иная картина наблюдается при кристаллизации тех же самых пленок после старения: независимо от температуры роста все образцы являются однофазными (фаза 2223), а их температурные зависимости сопротивления практически неразличимы (рис. 2, б). Состояние с нулевым сопротивлением реализуется в них при температурах от 102 до 105 К.

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 и 2 на рис. 1, пленки “помнят” и после кристаллизации. В то же время данные, полученные при изучении влияния старения на параметры закристал-

лизированных образцов, дают основание для вывода о том, что все эти структурные состояния являются метастабильными по отношению к тому, которое при кристаллизации дает фазу 2223. 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, бедны, малоинформативны [5] и не позволяют установить природу этих состояний. В связи с этим проблема, связанная с пониманием механизма фазовых превращений при отжиге сверхпроводящих пленок, оказывается весьма сложной. Поскольку начальное состояние оказывается неопределенным, исследование механизма перехода аморфное состояние—кристалл представляет значительные трудности. Несмотря на качественное соответствие кривых 1 и 2 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 связи между структурами аморфных и закристаллизованных пленок полученных данных явно недостаточно. Не исключено, что 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.

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 [5]. В рассматриваемом интервале температур роста (20 – 400°C) 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.

Авторы признательны З.А.Самойленко и Е.И.Пушенко за проведение рентгеноструктурных исследований пленок и Т.А.Дьяченко за помощь в изучении их оптических свойств.

## Список литературы

- [1] *Yavari A.R., Le Jay P.* // J. Cryst. Growth. 1988.V. 91. P. 290-294.
- [2] *Tanaka A., Machi T., Kamehara N., Niwa K.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 14. P. 1362-1364.
- [3] *Mei Yu., Luo H.L., Hu Roger.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 6. P. 581-583.
- [4] *Raffy H., Labdi S., Laborde O., Monceau P.* // Physica B. 1990. V. 165-166. P. 1423-1424.
- [5] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ревенко Ю.Ф., Перекрестов Б.И.* // Изв.РАН. Неорганические материалы. 1994. Т. 30. В. 1. С. 1-5.
- [6] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А., Свистунов В.М.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 5. С. 39-42.
- [7] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 662 с.
- [8] *Окунев В.Д., Дьяченко Т.А.* // ФТТ. 1993. Т. 35. В. 11. С. 3076-3081.

Донецкий физико-технический  
институт  
Украина

Поступило в Редакцию  
27 февраля 1994 г.