

04;05.3;05.4

Воздействие электрических полей на переход аморфное состояние \Rightarrow кристалл в пленках BiPbSrCaCuO (2223)

© В.Н. Варюхин, В.Д. Окунев, З.А. Самойленко

Донецкий физико-технический институт НАН Украины

Поступило в Редакцию 21 августа 1998 г.

Обсуждаются результаты изучения влияния электрических полей на структуру и электрические свойства пленок BiPbSrCaCuO (2223) при переходе аморфное состояние–кристалл. Показано, что пропускание тока через образцы в процессе высокотемпературного отжига существенно усиливает анизотропию роста, повышает качество текстуры и увеличивает (на 1–5 порядков) электропроводность пленок по сравнению с контрольными образцами. Делается вывод о том, что механизм связан с переносом заряда в плоскостях типа (001), облегчающим изменения атомного порядка. В отличие от контрольных образцов этому семейству плоскостей принадлежит лидирующая роль в структурных превращениях.

В последние годы заметно увеличился интерес исследователей к проблеме, связанной с управлением структурой твердых тел при воздействии на их электронную подсистему [1]. В то же время примеры использования этих результатов в технологии оказываются редкими.

Известно, что при соблюдении ряда условий переход аморфное состояние–кристалл можно использовать для получения текстурированных пленок ВТСП с высокими критическими параметрами [2–5]. Такая технология предпочтительна для сложных систем типа BiPbSrCaCuO (2223), когда их приготовление "in situ" вызывает затруднения. Эти условия включают ограничения по толщине аморфного слоя, жесткие требования к его структуре и условиям отжига. Так, толщина аморфной пленки должна быть менее $1 \mu\text{m}$. Лишь в этом случае достигается максимальный эффект от влияния кристаллического поля подложки и упругих напряжений на границе раздела на формирование кластерной структуры и последующую кристаллизацию пленок [6]. С увеличением их толщины влияние границы ослабевает, характер образования кластерной струк-

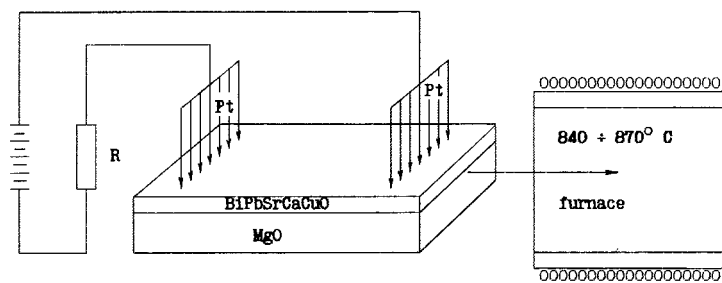


Рис. 1. Схема эксперимента.

туры приближается к процессу спонтанной самоорганизации некристаллического вещества, и при переходе аморфное состояние–кристалл формируется обычная поликристаллическая структура.

Кластерная структура аморфных пленок должна содержать элементы, свойственные фазе 2223, и быть хорошо подготовленной к росту текстуры при высокотемпературном отжиге: основной тип кластеров должен быть представлен фрагментами плоскостей типа (001), что реализуется в узком интервале температур роста аморфных пленок [7,8].

Наконец, безусловно, важную роль играет и сама процедура отжига: для реализации фазы 2223 необходим максимально быстрый нагрев до температур $\sim 865\text{--}870^\circ\text{C}$, близких к точке плавления, и последующая длительная, в течение нескольких часов, выдержка.

Электрические поля относятся к легко реализуемым внешним воздействиям, способным усилить анизотропию роста кристаллов из аморфной фазы, уменьшить азимутальную разориентацию блоков и повысить совершенство текстуры. Многокомпонентность ВТСП и многовариантность структурных превращений при переходах аморфное состояние–кристалл способствуют влиянию внешних воздействий на кристаллизацию аморфных пленок. Для Bi -системы основную роль в этом процессе играет конкуренция фаз 2212 и 2223 [5] и семейств плоскостей (111), (001) [9]. В данной работе проводились исследования влияния электрических полей $F \leq 2 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ на переход аморфное состояние–кристалл в пленках $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ в диапазоне температур $840\text{--}870^\circ\text{C}$ при использовании прижимных платиновых электродов (рис. 1). Толщина пленок, выращенных на подложках MgO ,

составляла 0,2–1,0 μm , а их удельное сопротивление в аморфном состоянии — $(10^6–10^8)\Omega \cdot \text{cm}$. Времена термообработки в электрическом поле менялись от $\sim 20\text{ s}$ до нескольких десятков минут. Контрольные образцы отжигались в тех же условиях, но без электрического поля. Эксперименты проводились в условиях ограничения тока, чтобы максимальные токи через образец не превышали значений, общепринятых для измерительных токов ($< 1\ \mu\text{A}$), не способных изменить температуру исследуемых образцов. Исходные аморфные слои выращивались в диодной системе распылением мишеней стехиометрического состава при умеренных режимах плазменной активации [10].

Эксперименты показали, что структура и свойства кристаллизующихся пленок действительно существенным образом зависят от наличия электрического поля. При наличии поля удельное сопротивление пленок после кристаллизации всегда меньше по сравнению с контрольными образцами, и эта разница, уменьшаясь с увеличением температуры и времени отжига, всегда сохраняется, достигая при неблагоприятных условиях формирования кристаллической структуры 5 порядков по величине.

Конкретные особенности поведения пленок зависят от состава, исходной структуры, толщины, типа подложки и условий эксперимента. Однако независимо от этого имеются общие закономерности:

электрические поля всегда усиливают анизотропию роста, причем в пользу преимущественного развития плоскостей типа $(00l)$, ответственных за проводимость и сверхпроводимость ВТСП;

в пленках состава 2223 электрические поля стимулируют развитие фазы 2223 и подавляют формирование элементов структуры фазы 2212;

наличие электрического поля снижает удельное сопротивление закристаллизованных слоев на 1–5 порядков.

На рис. 2 в качестве примера приведены сравнительные данные для рабочего и контрольного образцов при неблагоприятных условиях (низкая температура отжига) перехода аморфное состояние–кристалл. Из него видно, что в электрическом поле усиливается анизотропия роста и стимулируется преимущественное развитие семейства плоскостей $(00l)$ фазы 2223 — (008) , (0010) , (0012) , (0014) , (0016) . В то же время для контрольного образца основные отражения обусловлены наличием плоскостей типа $(11l)$ обеих фаз: наряду с линией (111) фазы 2223 присутствуют линии (115) и (117) фазы 2212. Поскольку температура отжига (840°C) является низкой для формирования фазы

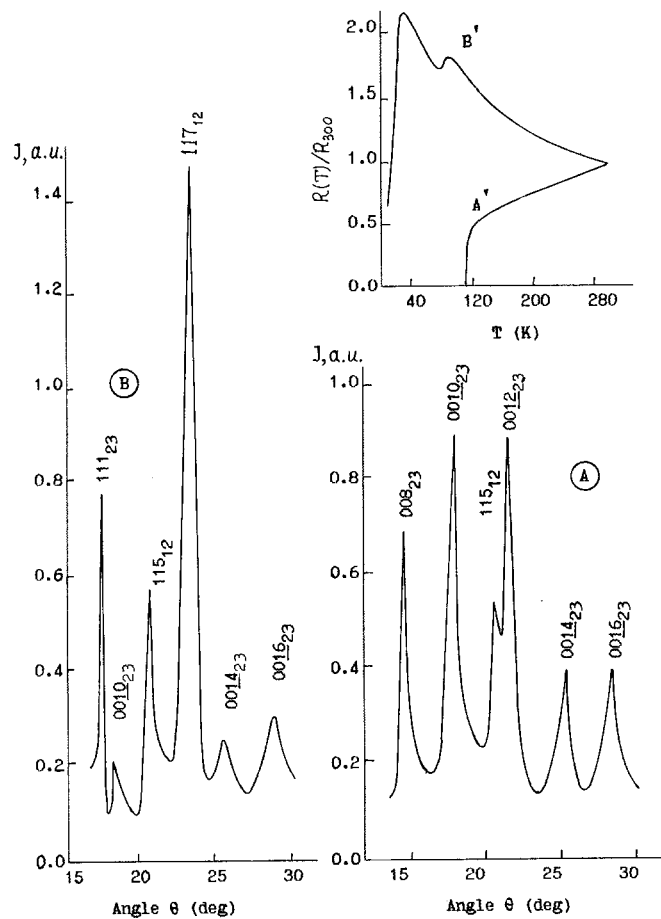


Рис. 2. Влияние электрического поля ($F = 1 \cdot 10^3$ V/cm при $T = 300$ K) на структуру и вид температурной зависимости сопротивления. А — дифракционная картина пленки после отжига в электрическом поле, нижние индексы указывают на принадлежность линий фазам 2212 и 2223. На вставке — температурная зависимость сопротивления (A'). В и B' — то же, что А и A' , но для контрольного образца (отжиг без электрического поля). Толщина пленки $d = 0.7 \mu\text{m}$. Температура отжига $T_a = 840^\circ\text{C}$, длительность отжига $t_a = 3$ min. Отжиг в воздушной среде при атмосферном давлении.

2223, интенсивности линий (0010), (0014) и (0016), представляющих семейство плоскостей (00 l), в контрольном образце незначительны.

Электрические поля, используемые в данной работе ($F \leq 2 \cdot 10^3$ V/cm), являются слишком слабыми для прямого влияния на структуру пленок. Косвенное влияние полей может быть обусловлено возможностью снижения потенциальных барьеров, препятствующих изменению конфигурации межатомных связей. Однако и оно, даже при быстром повышении температуры, ограничивается температурами 350–450°C, при нагревании до которых сопротивление образцов понижается на 4–5 порядков.

Необходимость ограничивать токи через образец приводила к тому, что уже к началу кристаллизации (450°C) электрические поля не превышали 100 V/cm. И здесь важную роль в превращении кластеров в кристаллиты может играть неоднородное распределение полей в образцах. Сосредоточение полей в периферийных областях кластеров благодаря повышенному сопротивлению этих элементов структуры локально увеличивает напряженность электрического поля и создает возможности усиления анизотропии роста в самом начале формирования кристаллической фазы. Начальная анизотропия в кластерной структуре аморфных пленок имеет большое значение при росте текстуры [6].

Тем не менее, несмотря на слабые поля, во всех случаях, в том числе и при отжиге в диапазоне рабочих температур (840–870°C), через образец протекает электрический ток. И именно с переносом заряда мы связываем рассматриваемые в данной работе особенности изменения структуры. Влияние подвижной электронной подсистемы на атомный порядок и свойства пленок нами ранее уже наблюдалось и использовалось в технологии [4,5,7,8]. Так, в зависимости от температуры роста T_s аморфных пленок, при одних и тех же режимах высокотемпературного отжига значения T_c могли меняться от ~ 60 до 110 К. Благодаря электронной диффузии, старение без воздействия внешнего электрического поля в течение нескольких месяцев (отжиг образцов при комнатной температуре) нивелировало различие в величинах удельного сопротивления свежеприготовленных образцов; при этом коэффициент оптического поглощения α в интервале энергий кванта $\hbar\omega = 0.5 \div 2.5$ eV для некоторых пленок увеличивался в 2–5 раз. В результате при кристаллизации пленок после старения все образцы являлись однофазными (фаза 2223), а их температурные зависимости сопротивления были практически неразличимы [5]. Состояние с нуле-

вым сопротивлением реализуется в них при температурах от 102 до 105 К. Эти результаты являются хорошей иллюстрацией к действию основного механизма самоорганизации некристаллических веществ [11]: стремление к переходу в структурное состояние, определяющееся минимальным значением энергии формирующейся фазы. Старение происходит при температуре ~ 300 К, когда диффузия ионов на значительные расстояния маловероятна. Основную роль в формировании дальнего порядка в расположении ионов играет перемещение носителей заряда и перераспределение электронной плотности между ионами разного сорта с последующим изменением конфигурации межатомных связей — преимущественно в пределах ближнего порядка. Наиболее вероятны изменения зарядового состояния и соответственно валентности ионов меди или висмута [12–14].

Эксперименты по влиянию токовой тренировки ($T \simeq 300$ К) на структуру и свойства аморфных пленок Bi (Pb)SrCaCuO подтвердили действие механизма электронной диффузии. Было установлено, что даже при слабых электрических воздействиях происходит перестройка и электронной, и атомной подсистем. При токах через образцы $\sim 10^{-10} - 10^{-8}$ А процессы старения ускоряются на 2–3 порядка. Токи могут влиять также и на электронную структуру кристаллических пленок ВТСП [15].

При высоких температурах поток носителей заряда еще более усиливает возможности изменений в структуре пленок. Пространственно-анизотропное движение электронов, в основном в плоскостях типа $(00l)$, облегчает последующее развитие преимущественно этого атомного порядка в формирующейся многокомпонентной кристаллической структуре с участием кластеров, у которых фрагменты из таких плоскостей ориентированы вдоль линий тока и соответственно параллельно поверхности пленки. На фрагменты плоскостей типа $(11l)$ с диэлектрическими свойствами, не участвующие в переносе заряда, пропускание тока не влияет. Семейство $(11l)$ характеризует структуру и свойства контрольной пленки (рис. 2, В), когда параметры эксперимента оказываются неблагоприятными для развития семейства плоскостей $(00l)$.

Таким образом, поток носителей заряда под действием электрического поля в аморфных образцах Bi(Pb)SrCaCuO активизирует периферийные области кластеров $(00l)$, подготавливая последовательно сначала электронную, а затем и ионную подсистему к увеличению размеров упорядоченных областей. Этим стимулируются элементарные

акты фазовых переходов II рода типа беспорядок \Rightarrow порядок, в первую очередь в размытых границах кластеров типа (001). Эта избирательность распространения электрического тока к типу элементов структуры является причиной усиления кристаллографической анизотропии и формирования текстуры с осью c , перпендикулярной поверхности пленок, что обеспечивает высокие критические параметры пленок.

Список литературы

- [1] *Вавилов В.С.* // УФН. 1997. Т. 167. № 4. С. 407–412.
- [2] *Atsushi Tanaka, Takato Machi, Nobuo Kamehara, Koichi Niwa* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 14. P. 1362–1364.
- [3] *Mei Yu., Luo H.L., Hu R.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 6. P. 581–583.
- [4] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Перекрестов Б.И., Свистунов В.М.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 60–65.
- [5] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Игучи И., Свистунов В.М.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 12. С. 106–119.
- [6] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ревенко Ю.Ф., Перекрестов Б.И.* // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 2. С. 226–230.
- [7] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пафомов Н.Н., Дьяченко Т.А.* // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 7. С. 855–859.
- [8] *Самойленко З.А., Окунев В.Д., Пушенко Е.И., Пафомов Н.Н., Черенков О.П.* // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 3. С. 359–363.
- [9] *Окунев В.Д., Самойленко З.А.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 1. С. 13–20.
- [10] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А., Свистунов В.М.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 5. С. 39–42.
- [11] *Окунев В.Д., Самойленко З.А.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 53. В. 1. С. 42–45.
- [12] *Ishizuka H., Idemoto Y., Fueki K.* // Physica C. 1992. V. 195. N 1 & 2. P. 145–156.
- [13] *Idemoto Y., Tokunaga H., Fueki K.* // Physica C. 1994. V. 231. N 1 & 2. P. 37–49.
- [14] *Сухарева Т.В., Еременко В.В.* // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 10. С. 1739–1746.
- [15] *Самоваров В.Н.* // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 10. С. 1747–1749.