

05.4;11;12

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ : ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

© В.С.Ноздрин, С.И.Красносвободцев,  
О.М.Иваненко, П.В.Братухин, К.В.Мицен

Продемонстрирована возможность получения высококачественных эпитаксиальных пленок  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  с  $T_c(R=0) = 23.3$  К методом лазерного напыления *in situ*. Приведены данные сравнительных исследований сверхпроводящих характеристик пленок в зависимости от условий осаждения и термообработки.

Соединение  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  (NCCO) привлекает к себе внимание благодаря ряду особых свойств, выделяющих его среди других высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Этот интерес обусловлен прежде всего тем, что согласно простым "химическим" соображениям в NCCO, где допирование осуществляется путем замещения 3-валентного Nd 4-валентным Ce, должен осуществляться "электронный" механизм проводимости. В то же время в других ВТСП носителями тока являются дырки, и данное отличие может существенно сказываться как на механизме рассеяния носителей, так и на параметрах сверхпроводящего взаимодействия в NCCO. Выяснение особенностей поведения NCCO в сравнении с "дырочными" ВТСП может дать ключ к решению вопроса о механизме высокотемпературной сверхпроводимости.

Для проведения данных экспериментов необходимы образцы, не уступающие по своим свойствам высококачественным монокристаллам. Поэтому в последние годы были

предприняты значительные усилия для получения высококачественных эпитаксиальных пленок NCCO [1-3]. Трудности, возникающие при синтезе пленок NCCO, обусловлены как очень узкой областью концентраций церия на фазовой диаграмме, соответствующей сверхпроводящим составам (вблизи  $x = 0.15$ ), так и необходимостью поддержания точного стехиометрического состава по кислороду (т. е. удаления избыточного кислорода, образующегося в процессе синтеза и занимающего апикальные позиции в ячейке). На практике необходимое соотношение Nd/Ce достигается оптимизацией режимов осаждения, а кислородная стехиометрия — либо применением вакуумного отжига после осаждения пленок [1,2], либо поддержанием определенного (пониженного) давления кислорода еще в процессе напыления (режим *in situ*) [3]. До настоящего времени наилучшие результаты были достигнуты в пленках, полученных с использованием методики вакуумного отжига [2]. Однако возможности улучшения качества пленок, получаемых методом *in situ* нельзя считать исчерпанными. Преимуществом такого метода является значительно большая однородность по концентрации кислорода (отсутствие градиента от поверхности в глубь пленки). Это позволяет получить образцы с поверхностным слоем, обладающим свойствами массивного кристалла, что делает его более пригодным для проведения физических исследований.

Целью настоящей работы являлись оптимизация технологии синтеза эпитаксиальных пленок NCCO методами лазерного напыления ("in situ" и с последующим вакуумным отжигом) и сравнительный анализ сверхпроводящих характеристик получаемых образцов.

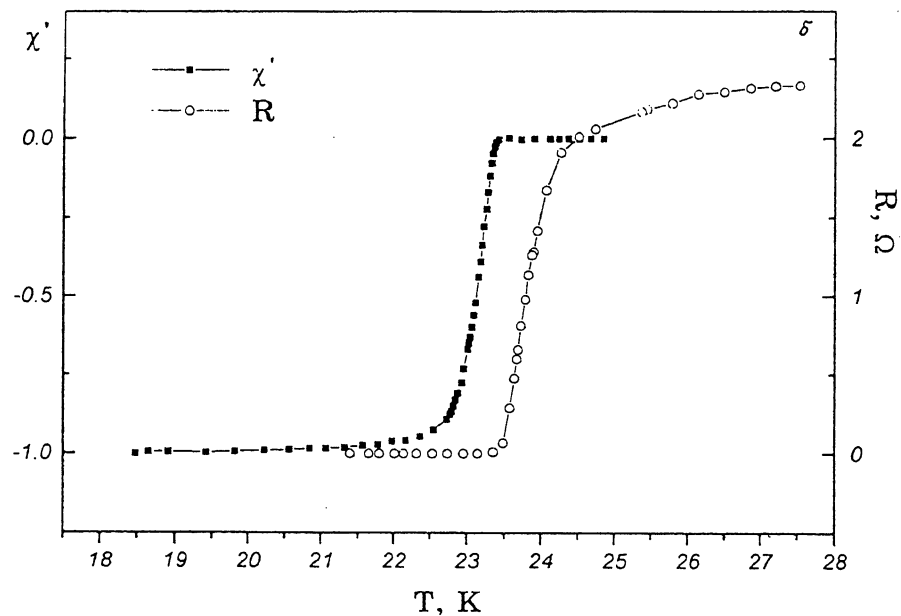
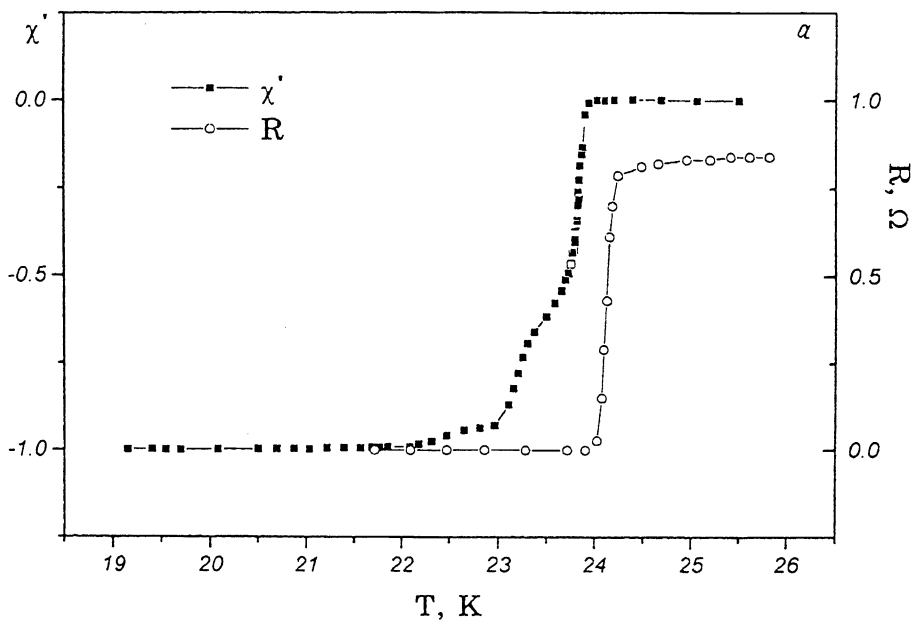
Напыление пленок производилось методом двухлучевого лазерного испарения [4]. Использовались два синхронизированных ИАГ:Nd<sup>3+</sup> лазера. Мишенями служили сверхпроводящие керамические таблетки Nd<sub>1.85</sub>Se<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>, приготовленные по стандартной технологии [5]. Осаждение пленок проводилось в атмосфере Ag/O при давлении около 0.4 Тор на разогретые подложки монокристаллического [100] SrTiO<sub>3</sub>. Парциальное давление кислорода в смеси варьировалось от 0 до 0.4 Тор. Скорость напыления составляла 2 Å/с при частоте повторения лазерных импульсов 30 Гц. Толщина пленок составляла 1000–2000 Å.

Сверхпроводящие характеристики пленок измерялись четырехконтактным резистивным методом на постоянном токе и индуктивным на частоте 10 кГц. Структурные исследования проводились методом рентгеновской дифрактометрии.

Исследования показали, что сверхпроводящие свойства пленок NCCO являются значительно более чувствительными к отклонениям режимов напыления от оптимальных, чем YBCO. К важнейшим контролируемым параметрам относятся парциальное давление кислорода в камере, плотность энергии лазерного излучения, расстояние до подложки, температура осаждения и качество мишеней. Небольшое отклонение любого из них от оптимального приводило к существенному ухудшению сверхпроводящих параметров. Опыты показали, что при напылении в атмосфере чистого Ag происходит потеря кислорода из пленки, что приводит к ее разложению и диэлектризации. Последующими отжигами в кислородной атмосфере не удавалось добиться образования в пленке сверхпроводниковой фазы. Аналогично образцы, приготовленные в чистом кислороде и подвергнутые затем вакуумному отжигу, также не обнаруживали сверхпроводящих свойств. Оптимальный (с точки зрения достижения наивысших сверхпроводящих характеристик) диапазон концентрации кислорода в смеси составлял 20–30%. Оптимальная плотность энергии лазерного излучения была около  $20 \text{ Дж/см}^2$ , расстояние до подложки 5.5 см. Экспериментальный подбор этих параметров определялся необходимостью передачи состава и одновременно исключения бомбардировки поверхности подложки высокоэнергетичными частицами.

Найдено, что лучшими сверхпроводящими характеристиками обладали пленки, осажденные при температуре подложки  $T_n = 780^\circ\text{C}$ . Пленки, приготовленные при указанных выше режимах, имели критическую температуру  $T_c = 10\text{--}16 \text{ K}$  и широкой (несколько градусов) диамагнитный переход. Для улучшения сверхпроводящих свойств таких пленок требовался вакуумный отжиг с целью удаления избыточного апикального кислорода.

Известно [2], что хорошие результаты дает быстрая ( $\sim 10 \text{ с}$ ) откачка при температуре осаждения до давления  $10^{-5} \text{ Тор}$  с последующим охлаждением. Имеющиеся в нашем распоряжении средства откачки не позволяли достичь такого вакуума за столь короткое время. Поэтому использовалась несколько иная процедура: после напыления температура подложки сначала понижалась до  $400^\circ\text{C}$  и в течение пяти минут производилась откачка камеры до давления  $10^{-2} \text{ Тор}$ , после чего подложка нагревалась до  $680^\circ\text{C}$ , выдерживалась около 5 мин и затем охлаждалась. (При более низком давлении не удавалось поддерживать его величину постоянной в процессе отжига). Пленки, подвергнутые описанной выше процедуре, имели  $T_c(R = 0) = 24 \text{ K}$  и довольно узкий "индуктивный" переход, измеряемый по магнитной восприимчивости на переменном токе (см. рисунок, а). Од-



Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости  $\chi'$  и сопротивления  $R$  для пленок  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ , полученных с помощью вакуумного отжига (а) и in situ (б).

нако добиться одновременно высоких критических температур и резкого индуктивного перехода с помощью такого метода не удавалось. На кривой температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости  $\chi'(T)$  (см. рисунок, а) видны три ступеньки, соответствующие трем фазам с одинаковой кристаллической структурой, но с различным содержанием кислорода. Увеличение времени отжига приводило к уширению индуктивных переходов и сначала к росту (до  $\approx 25.5$  К), а затем к падению критической температуры. Увеличение температуры отжига выше оптимальной требовало резкого сокращения времени выдержки и приводило к невоспроизводимым результатам. С другой стороны, уменьшением температуры не удавалось улучшить характеристики образцов, даже при значительном увеличении времени отжига.

Было замечено, что снижение парциального давления кислорода при напылении пленок ведет к увеличению их  $T_c$  и обострению индуктивного перехода. Однако последующий отжиг этих пленок приводил к деградации их сверхпроводящих характеристик вследствие избыточного раскисления. При концентрации кислорода в смеси около 15% путем подбора плотности энергии лазерного излучения и положения подложки относительно результирующего факела [4] были получены *in situ* NCCO пленки с высокой критической температурой ( $T_c(R=0) = 23.3$  К) и резким индуктивным переходом (см. рисунок, б). Величина отношения сопротивлений  $R(300\text{ К})/R(27\text{ К}) \approx 7.0$ , остаточное удельное сопротивление составляло  $65\text{ мкОм} \cdot \text{см}$ . Контактное сопротивление не превышало  $0.01\text{ Ом}/\text{см}^2$ , что более чем на два порядка ниже, чем в пленках, полученных с применением вакуумного отжига.

Исследования пленок методом рентгеновской дифракции не обнаружили сколько-нибудь заметных различий в их структурных характеристиках. В пленках присутствовала только тетрагональная  $T'(NCCO)$  фаза, ориентированная осью  $c$  перпендикулярно поверхности пленки. Полуширина пика (004) кривой качания, характеризующая разориентацию вдоль оси  $c$ , не превышала  $0.5^\circ$ . Полуширина рефлекса (2012) кривой качания, характеризующая разориентацию кристаллитов в плоскости срастания подложка-пленка, составляла  $0.5^\circ$ . В пленках не обнаружено кристаллитов, находящихся в случайном срастании с подложкой.

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты исследований взаимосвязи сверхпроводящих характеристик с условиями синтеза пленок  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ . Показано, что оптимизация параметров осаждения позволяет получать высококачественные эпитаксиальные пленки данного соединения методом *in situ*, не уступающие по сво-

им свойствам лучшим образцам, приготовленным с использованием вакуумного отжига.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №№ 96-02-19696 и 95-02-06052).

### Список литературы

- [1] *Ivanov A.A., Galkin S.G., Kuznetsov A.V. et al. // Physica C. 1991. P. 69.*
- [2] *Mao S.N., Xi X.X., Bnattacharya S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 2356-2358.*
- [3] *Lin W.-T., Chen Y.-F. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 2157-2159.*
- [4] *Pechen E.V., Krasnovobodtsev S.I., Kessler G. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1992. V. 131. P. 179-188.*
- [5] *Androsov V.V., Bezotosny I.Yu., Bobrov N.I. et al. // Physica C. 1994. V. 219. P. 71-73.*

Физический институт  
им. П.Н. Лебедева  
РАН Москва

Поступило в Редакцию  
18 октября 1996 г.