

05.4

© 1991

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ О.Р. Байдаков, В.Н. Голубев,
В.А. Ермаков, Е.Б. Ключенков

Одним из направлений прикладных исследований применительно к высокотемпературным сверхпроводящим (ВТСП) таллийсодержащим купратам ($Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+m}$, $m = 1, 2, 3$ [1]) является получение на их основе тонких ВТСП пленок. Применение традиционных методов пленочной технологии – лазерного напыления [2], магнетронного напыления [3–6], термического испарения [7], электронно-лучевого испарения из нескольких мишеней [8] и химического осаждения [9] – показало, что таллийсодержащие пленки можно наносить на подложки, нагретые до температуры, не превышающей 300 °С. (Температура плавления Tl_2O – 303 °С). Невозможность повышения температуры подложки обусловлена высокой летучестью оксидов таллия, что приводит к нарушению стехиометрии пленки по Tl (для Tl_2O при $T=301$ °С давление паров $P_{Tl_2O} = 133.3$ Па). С другой стороны, при $T_{подл} < 300$ °С напыленные пленки имеют аморфную структуру, сверхпроводящих свойств не обнаруживают и нуждаются в высокотемпературном отжиге для синтеза ВТСП фаз. Поэтому процесс получения ВТСП пленок состава $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ состоит из двух стадий. Первая стадия – напыление аморфной пленки определенной стехиометрии на подложку при $T_{подл} < 300$ °С. Вторая стадия – высокотемпературный отжиг аморфных пленок в замкнутом объеме для синтеза ВТСП фаз. Необходимость проведения отжига в замкнутом объеме обусловлена высокой токсичностью оксидов таллия.

В данной работе описывается получение тонких ВТСП пленок $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ методом лазерного напыления с последующим отжигом. Напыление пленок производилось с помощью лазеров ЛТИ-205 на АИГ ($E_{имп} = 0.2$ Дж, $\nu = 30$ Гц, $\tau_{имп} = 10$ нс) в атмосфере кислорода ($p = 0.1$ Тор) на подложки $SrTiO_3$, MgO , нагретые до температуры 150–250 °С. Мишени, из которых производилось напыление, содержали сверхпроводник $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$ [10] и определенное контролируемое количество оксида таллия.

После напыления аморфные пленки отжигались в замкнутом объеме. С целью изучения зависимости ВТСП свойств пленок от условий термообработки применялись различные методы отжига (в золотой фольге в запаянной кварцевой ампуле, в герметичном тигле из нержавеющей стали, в нагревателе, смонтированном в вакуумной камере).

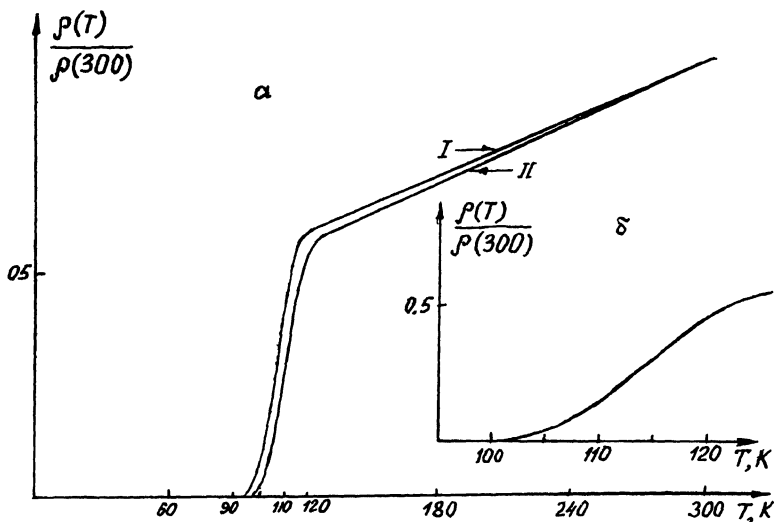


Рис. 1. а - температурная зависимость сопротивления ВТСП пленок $Tl-Ba-Ca-Cu-O$: I - на $SrTiO_3$, II - на MgO . б - график перехода в сверхпроводящее состояние пленки на подложке MgO .

Измерение зависимости сопротивления полученных пленок от температуры проводилось стандартным четырехзондовым методом с измерительным током $100 \mu A$. На рис. 1, а, б представлены графики перехода в сверхпроводящее состояние пленок на $SrTiO_3$ с температурой зануления $T(R=0)=90-95$ К и температурой начала перехода $T_{onset}=105-115$ К, а также ВТСП пленок на MgO с $T(R=0)=90-100$ К и $T_{onset}=120-125$ К. Более высокая температура начала перехода у пленок на MgO свидетельствует о наличии наиболее высокотемпературной сверхпроводящей фазы $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$. Большая ширина перехода в сверхпроводящее состояние $\Delta T=15-20$ К связана с неоднородностью фазового состава и слабыми связями между кристаллитами во всех полученных пленках. Необходимо отметить, что синтез таллийсодержащих ВТСП пленок с малой шириной сверхпроводящего перехода $\Delta T=1-2$ К является в настоящее время наиболее актуальной задачей пленочной ВТСП технологии [12].

Морфологическая структура полученных пленок изучалась с помощью растрового электронного микроскопа $BF-301$. По морфологии пленки можно разделить на два типа (рис. 2, а, б), что согласуется с результатами, приведенными в [2, 13]. Как видно из фотографий, пленки кристаллизуются либо в виде длинных (до 100 мкм) иглообразных хаотично ориентированных кристаллитов (рис. 2, а), либо в виде пластинчатых кристаллитов (рис. 2, б).

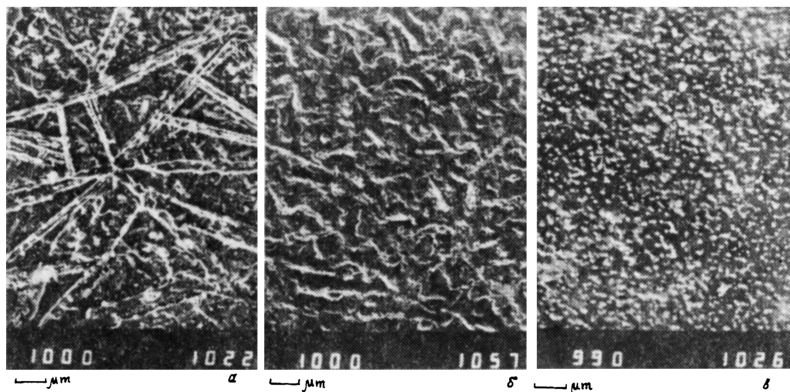


Рис. 2. Морфологическая структура поверхности ВТСП пленок, полученных при различных режимах отжига.

Сложность получения гладкой морфологии поверхности пленки $TlBaCaCuO$ связана с тем, что при температуре отжига 850°C , необходимой для синтеза ВТСП фаз, полученная после напыления пленка переходит в жидкое состояние и ее последующая кристаллизация происходит из расплава. Развитая морфологическая структура поверхности пленок является следствием объемной кристаллизации, к которой приводит использование методов отжига в замкнутом объеме (запаянная ампула или герметичный тигель). Кроме того, для многокомпонентных веществ, к которым принадлежит $TlBaCaCuO$, форма выросших кристаллитов существенно зависит от стехиометричности расплава, так как локальные нарушения стехиометрии на границе расплав-кристалл приводят к дендритному росту пленки.

Пленки с гладкой морфологической структурой можно получить, создавая температурный градиент перпендикулярно поверхности расплава, в этом случае объемная кристаллизация становится термодинамически невыгодной. На рис. 2, в приведена фотография поверхности гладкой пленки толщиной 300 \AA на MgO с $T(R=0) = 100 \text{ K}$ и $T_{\text{onset}} = 120 \text{ K}$ (по уровню 10–90 % ширина сверхпроводящего перехода $\Delta T = 15 \text{ K}$, рис. 1, б). Как видно из рис. 2, в на поверхности пленки лежат капли размером 1–3 мкм, что является характерной особенностью метода лазерного напыления. Гладкая структура самой пленки свидетельствует о том, что в данном случае кристаллизация развивалась от подложки. Измерение плотности критического тока ($J_c = 10^3 \text{ A/cm}^2$) в этой пленке было выполнено на мостике с размерами $1 \times 1.3 \text{ мм}^2$.

Таким образом, в ходе проведенных исследований получены хорошо воспроизводимые ВТСП пленки состава $TlBaCaCuO$ с $T_{\text{onset}} = 105\text{--}125 \text{ K}$ и $\Delta T = 10\text{--}20 \text{ K}$.

Впервые получена галлийсодержащая пленка толщиной 300 Å с $T(R=0)=100$ К и плотностью критического тока $J_c = 10^3$ А/см².

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] P a r k i n S.S.P. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 10. P. 6531-6537.
- [2] L i o u S.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 8. P. 760-762.
- [3] L e e W.Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 4. P. 329-331.
- [4] H o n g M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 21. P. 2102-2104.
- [5] I c h i k a w a Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 10. P. 919-921.
- [6] Y a n S.L. et al. // Mod. Phys. Lett. B. 1990. V. 4. N 7. P. 479-483.
- [7] S h i n I. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 6. P. 523-525.
- [8] G i n l e y P.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 6. P. 406-408.
- [9] O l s o n W.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 2. P. 188-190.
- [10] Б о й к о Б.Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. В. 2. С. 103-105.
- [11] G i n l e y P.S. et al. // Physica C. 1989. V. 160. N 1. P. 42.
- [12] H a m m o n d R.B. et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 8. P. 825-827.
- [13] C h a n g H.L. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 28. N 4. P. L631-L634.

Институт прикладной физики
АН СССР,
Нижний Новгород

Поступило в Редакцию
30 октября 1990 г.
В окончательной редакции
14 февраля 1991 г.