

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ НА СВОЙСТВА
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ПЛЕНОК

М.В. Павловская, Э.Г. Павлюк

Изменение стехиометрии при нагреве соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в диапазоне температур 20...650 °С обычно связывается с переходом структуры из орторомбической в тетрагональную модификацию [1]. Динамика этого процесса зависит от многих факторов, таких как состав окружающей атмосферы при нагреве, скорость прохождения перехода и проч. Ранее нами было установлено [2], что при нагреве в воздушной атмосфере пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ температурный диапазон существования орторомбической фазы в пленках сокращается по сравнению с объемными образцами. По-видимому, такое отличие связано с особенностями протекания десорбционных процессов в пленках. Процессы десорбции-адсорбции обратимы по своей природе и можно предположить, что нестехиометрическое содержание кислорода будет восстановлено окислительной термообработкой в атмосфере кислорода. Для проверки этого предположения выполнены исследования по изучению физико-химического состояния пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ после термической обработки в воздушной атмосфере и атмосфере кислорода. Фиксировались изменения электрических свойств и структуры пленок. Следует отметить также, что действие находящегося в воздухе CO_2 на $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при повышенных температурах протекает необратимо [3].

Объектами исследования являлись эпитаксиальные пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ толщиной 0,3 мкм, полученные методом лазерного распыления керамической мишени на подогретую подложку. Материал подложек — монокристаллической $SrTiO_3$ с ориентацией (100). Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляла $T_c = 88-90$ К и ширина перехода $\Delta T = 1-3$ К (определены по дифференциальной кривой dp/dT). Термическая обработка пленок проводилась поочередно (табл.) в воздушной атмосфере и в атмосфере кислорода при парциальном давлении 1 атм.

Режимы термообработки образцов

Состояние образца	Рабочая среда	Температура нагрева, T °С
Исходное 1	—	—
2	воздух	400
3	кислород	500
4	воздух	400
5	кислород	500

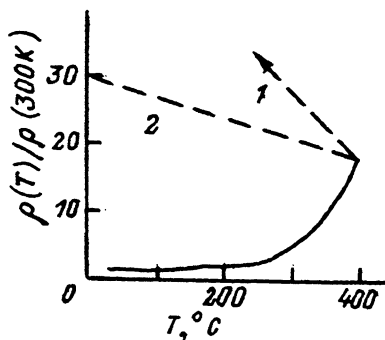


Рис. 1. Температурная зависимость нормированного удельного электрического сопротивления пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в атмосфере воздуха. Пунктирные линии—охлаждение до комнатной температуры.

При нагреве в воздушной атмосфере выполнялись измерения температурной зависимости сопротивления. Скорость подъема температуры составляла $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Охлаждались образцы вместе с печью, либо закалкой на воздухе. После каждой термообработки проводилась аттестация сверх проводящих свойств образцов и анализ структуры. Электрические свойства определяли путем измерения удельного электрического сопротивления в диапазоне температур $4,2 \dots 300\text{ K}$ с использованием четырехзондового метода на постоянном токе. Регистрация дифракционных картин выполнялась при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре АДП-2 ($CuK\alpha$ излучение) в непрерывном и пошаговом режимах: шаг $0,02$ град, время накопления 10 с .

На рис. 1 представлена типичная экспериментальная зависимость удельного сопротивления пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученная при нагреве в воздушной атмосфере в диапазоне температур $20 \dots 400^\circ\text{C}$. Зависимость имеет монотонный характер, отклонение от линейности начинается с температуры $200\text{ }^\circ\text{C}$. При охлаждении до комнатной температуры (пунктирные линии) наблюдается гистерезис. При медленном охлаждении (кривая 1) — резкий рост сопротивления, значение которого достигает десятков КОм. Путем закалки (кривая 2) удается сдержать столь резкий рост сопротивления, его значение после охлаждения увеличивается лишь в несколько раз. Под влиянием указанной термической обработки в исследованных пленках происходят физико-химические изменения, ведущие к потере СП

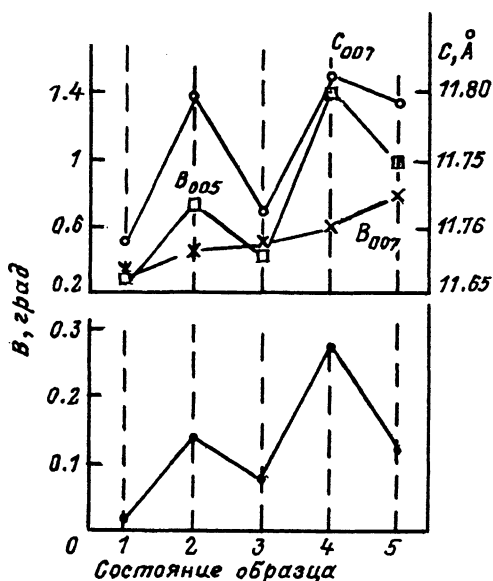


Рис. 2. Результаты исследования структуры пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в различных состояниях (для наглядности точки соединены).

свойств. Зависимость $\rho(T)$ для образцов в состоянии 2,4 в диапазоне температур 4.2...300 К имеет полупроводниковый характер и для части образцов наблюдается экспоненциальный рост сопротивления с понижением температуры. Такого типа зависимости характерны для кислорододефицитных соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $\delta > 0.8$ [4]. После окислительной обработки образцов (состояние 3) параметры СП перехода восстанавливаются не полностью ($T_c = 76$ К, $\Delta T_c = 10$ К), после повторной термообработки (состояние 5) СП свойства не восстанавливаются. При увеличении времени выдержки при температуре 500 °С до одного часа параметры СП перехода приближаются к первоначальным ($T_c = 86$ К, $\Delta T_c = 3$ К). Снижение температуры отжига до 400 °С значительно увеличивает время отжига.

Изменение электрических свойств сопровождается изменением структурных характеристик. На дифрактограммах анализировались интенсивность, форма и угловое положение отражений. Для образцов в исходном состоянии наблюдаются все дифракционные отражения типа 00L, начиная от 002 до 00.11. Отражения, кратные 003 не рассматривались, т.к они накладываются на дифракционную картину подложки. После первой термообработки в воздушной атмосфере (состояние 2) отражения 002 и 00.10. отсутствуют. Последовательный перевод образцов в состояния 3, 4, 5 понижает интенсивность и других отражений. В результате, после повторной окислительной обработки (состояние 5) на дифрактограммах присутствуют только отражения 005 и 007. Таким образом, реализованный режим тер-

моциклирования приводит к значительным статическим смещениям атомов кристаллической решетки, которые рентгенографически проявляются в уменьшении интенсивности дифракции. Появление смещений может быть связано с потерей кислорода и его перераспределением. Известно, что потеря кислорода в структуре γBaCuO ведет к увеличению периода элементарной ячейки [5]. На рис. 2 представлены данные периода „с“, найденные по угловому положению центра тяжести 2ψ отражения 007, и величины интегральной ширины В для отражений 005 и 007, соответствующие различным состояниям образцов (2, 3, 4, 5). Как следует из рис. 2 термообработка в воздушной среде (состояния 2, 4) существенно влияет на процесс ухода кислорода, что коррелирует с отсутствием СП свойств у образцов. Рост V_{007} обусловлен повышением уровня микронапряжений, связанных с искажениями кристаллической структуры из-за возрастания неоднородности распределения кислорода (эффект аналогичный изменению интенсивности). Тенденция к росту наблюдается и для V_{005} . Однако, следует отметить еще две особенности в поведении V_{005} : во первых, $V_{005} > V_{007}$ в то время, как при $2\psi_{005} < 2\psi_{007}$, картина должна быть обратной, что и наблюдается для образцов в состоянии (1, 3) после восстановления СП свойств. Во-вторых, скачкообразный характер изменения V_{005} аналогичен изменению периода С и очевидно обусловлен той же причиной – потерей кислорода. Уход кислорода стимулирует формирование тетрагональной структуры (локально или во всем объеме) в связи с чем в окрестности 005 пропорционально потере кислорода возрастает интенсивность отражения 014. Не разрешаясь на анализируемых дифрактограммах, отражение 014 тем самым создает эффект дополнительного роста V_{005} . Подтверждением факта нарушения стехиометрии по кислороду может служить также параметр $\Delta(2\psi)$, характеризующего асимметрию отражения 005 (рис). Здесь $\Delta(2\psi) = 2\psi - 2\psi_m$, где 2ψ – угол дифракции соответствующей положению центра тяжести, а $2\psi_m$ – максимуму интенсивности дифракционного отражения. Если бы перераспределение интенсивности дифракции между 005 и 014 не происходило (неизменная стехиометрия в ходе термоциклирования – отсутствие тетрагональной фазы), то параметр $\Delta(2\psi)$ оставался постоянным. Термообработка в кислороде (рис. 2) состояния (3,5) полностью не приводит к исходному состоянию. При дополнении режима увеличения времени выдержки при температуре 500 °С, исследуемые параметры структуры приближаются к исходным ($C = 11.71 \text{ \AA}$, $V_{007} = 0.30$ град), что согласуется с данными электрических измерений.

Результаты проведенных исследований показывают, что физико-химические изменения пленок при термических обработках в различных газовых средах связаны с процессами перераспределения и ухода кислорода из структуры. Причем важным параметром, определяющим нестехиометрию по кислороду, является гомогенность по значениям параметра δ . Показана возможность восстановления сверхпроводимости в пленках в результате окислительной обработки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] В о r d i а R.K. et. al. // Solid State Commun.
1988. V. 66. N 9. P. 953-959.
- [2] Л о о с Г.Д., П а в л о в с к а я М.В., П а в л ю к Э.Г. // СФХТ. 1990. Т. 4. № 11. С. 2238-2241.
- [3] Е р е м и н а Е.А., О л е й н и к о в Н.Н. и др. // Журнал
всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1989.
Т. 34. В. 2. С. 528-536.
- [4] М о щ а л к о в В.В., М у т т и к И.Г. и др. // ФНТ. 1988.
№ 14. С. 988.
- [5] Т r a n g u a d a J.M., H e a l d S.H. et. al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 8893-8896.

П о с т у п и л о в Р е д а к ц и ю
1 и ю л я 1992 г.