

## Метастабильные фазы в пленках YBCO, создаваемые кратковременными отжигами

© М.И. Самойлов, В.А. Сухов\*, А.Л. Рахманов

Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук,  
127412 Москва, Россия

\* Московский энергетический институт,  
111250 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2001 г.  
В окончательной редакции 21 мая 2002 г.)

Исследовано влияние кратковременных низкотемпературных отжигов на воздухе и в вакууме на свойства ВТСП-пленок YBCO. Показано, что при определенных условиях приготовления исходных образцов переход из ВТСП-фазы с критической температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 90$  К в фазу с  $T_c = 60$  К происходит без заметного изменения содержания кислорода. Обнаружено, что при использовании кратковременных отжигов переход от ВТСП-фазы с  $T_c = 60$  К в фазу с  $T_c = 90$  К возможен лишь через стадию вакуумного отжига, переводящего образец в полупроводниковое состояние. Короткие отжиги позволяют многократное обратимое „переключение“ пленок из одной фазы в другую. Полученные результаты представляют и определенный практический интерес, поскольку с помощью предложенной методики можно быстро получать сверхпроводящие пленки YBCO в различных фазовых состояниях. Кроме того, показано, что процедура отжига позволяет не только увеличить концентрацию кислорода, но и обеспечить некоторую структурную перестройку пленки YBCO.

В настоящее время общепризнано, что в массивных оксидных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) критическая температура  $T_c$  практически однозначно связана с содержанием кислорода  $x$  (или параметром кристаллической решетки  $c$ ) [1]. Так, в массивных монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (YBCO) сверхпроводящая фаза с  $T_c$  около 90 К существует при  $6.8 < x < 7.0$  ( $1.168 < c < 1.170$  nm), сверхпроводящей фазе с  $T_c$  около 60 К соответствует  $6.6 < x < 6.8$  ( $1.172 < c < 1.176$  nm), а при концентрациях  $x$  ниже 6.4–6.5 ( $c > 1.178$  nm) возникает полупроводниковая несверхпроводящая фаза. Однако данная закономерность не является общей и при определенных условиях однозначная связь между критической температурой сверхпроводящего перехода и параметром решетки  $c$  (а по видимому, и содержанием кислорода  $x$ ) нарушается. Так обстоит дело в массивных образцах, из которых кислород удаляется по так называемой мягкой методике, т.е. когда образец подвергается короткому низкотемпературному отжигу в специальных условиях или когда кислород удаляется путем замещения водородом или азобензолом [1–5].

Другим объектом с зависимостью  $T_c(c)$ , отличной от характерной для монокристаллов, является сверхпроводящая пленка. В пленках сверхпроводящая фаза с  $T_c = 80$ –90 К существует вплоть до величин  $c = 1.180$ –1.182 nm [6]. К сожалению, определить содержание кислорода в пленках каким-либо прямым методом весьма затруднительно ввиду их малой массы. По этой причине связь между параметром решетки  $c$  и содержанием кислорода  $x$  для пленок точно не установлена.

Нами исследовано большое число сверхпроводящих пленок системы YBCO, которые подвергались коротким

(5–15 min) низкотемпературным (400–700°C) отжигам на воздухе и в вакууме. Критическая температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  находилась стандартным четырехконтактным методом. Параметр решетки  $c$  определялся с помощью рентгеновской дифрактометрии. Было показано, что в высококачественных однофазных пленках зависимость  $T_c(c)$  имеет гистерезис, т.е. при одном и том же значении  $c$  могут существовать сверхпроводящие фазы с  $T_c \approx 90$  и  $\approx 60$  К. Более того, нами был установлен своеобразный принцип запрета. Так, короткие отжиги позволяют получить из 90-градусной фазы 60-градусную и полупроводниковую несверхпроводящую фазы; из 60-градусной фазы можно получить только полупроводниковую; из полупроводниковой фазы можно получить 90- и 60-градусные ВТСП-фазы. Таким образом, прямой переход из 60-градусной фазы в 90-градусную с помощью коротких низкотемпературных отжигов оказывается запрещенным, в то время как переход полупроводниковая фаза–90-градусная ВТСП-фаза разрешен.

Разработанный нами технологический процесс позволяет получать пленки с высокой критической температурой  $T_c$  и большим значением параметра решетки  $c$  непосредственно в процессе напыления (без последующей обработки) [7–10]. Возможность неоднократного обратимого переключения образцов из 90-градусной ВТСП-фазы в 60-градусную, полупроводниковую и обратно свидетельствует о том, что при использованных нами режимах отжига не происходит повреждения и загрязнения пленок. Полученные результаты наряду с литературными данными (см. выше) позволяют предположить возможность существования метастабильных сверхпроводящих фаз в системе YBCO.

## 1. Приготовление образцов и методы измерений

Пленки были получены методом магнетронного напыления при постоянном токе на подложки из ниобата лития (монокристаллический  $\text{LiNbO}_6$ , покрытый слоем  $\text{ZrO}_2$ , ориентированным по направлению (100)) и монокристаллического  $\text{MgO}$  (100). Напылительная система состояла из вакуумной камеры диаметром 300 мм с кронштейном для крепежа цилиндрического магнетрона и расположенного над ним нагревателя, температура которого контролировалась термопарой. Имелись также блоки вакуумной откачки, напуска газов и контроля давления. Термомолекулярный насос со скоростью откачки 20 л/с и ротационный насос со скоростью откачки 100 л/с обеспечивали остаточное давление в рабочей камере до  $2 \cdot 10^{-5}$  Па. Мишень стехиометрического состава прикреплялась к охлаждаемому водой магнетрону при помощи индиевого припоя. Подложки крепились непосредственно к кварцевому тепловому балласту, снабженному нагревателем, резистивным элементом которого являлась нихромовая полоска. Температура подложки контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Диаметр мишени был 100 мм при толщине 7 мм, а размер подложки составлял  $20 \times 10$  мм. Подложка располагалась над центром мишени. Состав газовой смеси в камере контролировался двумя регуляторами скорости напуска газа.

Пленки выращивались по методике *in situ* следующим образом [7–10]. Подложка прикреплялась к нагревателю, после чего рабочая камера откачивалась до давления  $2 \cdot 10^{-5}$  Па. Затем температура подложки поднималась до температуры напыления  $700^\circ\text{C}$  и в камеру подавалась рабочая смесь, состоящая из 70 vol.% аргона и 30 vol.% кислорода. Давление рабочей смеси было 20 Па. Ток разряда магнетрона составлял 0.8 А, а напряжение 80 В. Перед очередной серией напыления мишень предраспылялась в чистом аргоне в течение 5 h. Время напыления пленок составляло 3–5 h, толщина изготовленных пленок была 100 нм. После напыления пленки охлаждались в течение 10 min при том же давлении, при котором производилось напыление. Далее температура пленок оставалась неизменной в течение 15 min. Данный процесс будем называть для краткости постотжигом. При постотжигах использовались два режима. В первом случае (режим I) давление рабочей смеси оставалось неизменным, но включался коллекторный разряд (100 mA). Во втором случае (режим II) давление рабочей смеси поднималось до 1000 Па за счет напуска кислорода. По окончании постотжига пленки охлаждались до комнатной температуры за полчаса. Повторные отжиги образцов проводились как в рабочей камере (вакуумный отжиг), так и в специальной печи (отжиг в атмосфере).

Резистивные измерения проводились по стандартной четырехконтактной схеме. Рентгеновские исследования выполнялись на дифрактометре Дрон-4 (линия  $K_\alpha$  меди).

По рентгеновским измерениям контролировались однофазность образцов, ориентация кристаллографической оси  $c$  и определялся параметр  $c$  кристаллической решетки. Используемые методики рентгеновских измерений также являются стандартными.

## 2. Результаты измерений

Нами было проведено систематическое исследование влияния технологических параметров процесса на величину  $T_c$  и данные рентгеноструктурного анализа. В процессе экспериментов варьировались расстояние и относительное положение мишени и подложки, ток и напряжение магнетронного разряда, состав рабочей смеси, скорость откачки, температура подложки и были определены их оптимальные (для данной установки) величины. Проведенные исследования показали, что зависимость свойств пленок от перечисленных параметров не является сильной. Это обстоятельство значительно облегчает задачу получения образцов с хорошей воспроизводимостью характеристик. Отметим, однако, что слишком большие отклонения параметров от оптимальных существенно сказываются на свойствах образцов. Так, следуя [6], мы пытались варьировать содержание кислорода в пленках, изменяя его содержание в газовой смеси, что оказалось неэффективным, так как изменение состава рабочей смеси влияет на параметры разряда магнетрона и резко ухудшает воспроизводимость результатов. Напротив, параметры постотжига существенно влияют только на характеристики пленок. Варьируя условия постотжига, можно воспроизводимо менять свойства образцов в широких пределах. Следует отметить, что постотжиг оптимального режима является более эффективным способом повышения температуры сверхпроводящего перехода, чем изменение давления кислорода в рабочей смеси. В табл. 1 приведен пример такого сравнения для пленок, полученных по технологии с постотжигом в режиме II, и аналогичных пленок, полученных при повышенном содержании кислорода (40 vol.% вместо 30 vol.%) в газовой смеси, но без постотжига. Более подробно технологические исследования описаны в работах [7–10].

Итак, используя два режима с короткими (не более 15 min) постотжигами при относительно низком дав-

**Таблица 1.** Сравнение свойств пленок, полученных с постотжигом и без него

| Образец  | $T_c$ , К | $c$ , nm | $x^*$ | Режим   |
|----------|-----------|----------|-------|---|
| YBCO (A) | 90        | 1.174    | 6.6   | Постотжиг в режиме II                                 |
| YBCO (B) | 75        | 1.171    | 6.8   | Без постотжига при 40 vol.% кислорода в рабочей смеси |

\* Содержание кислорода пересчитано по соотношению  $x(c)$  для массивных образцов [1].

**Таблица 2.** Влияние отжига на свойства образца (последовательные отжики на воздухе, каждый отжиг по 15 min, образец получен в режиме I)

| $T_c$ , К | $c$ , nm | Температура отжига, °С |
|-----------|----------|------------------------|
| 89.6      | 1.172    | < 400                  |
| 88.5      | 1.174    | 450                    |
| 71.3      | 1.175    | 530                    |
| 62.4      | 1.175    | 580                    |

**Таблица 3.** Влияние отжига на свойства образца (однократный отжиг в течение 15 min на воздухе, образец получен в режиме I)

| $T_c$ , К | $c$ , nm | Температура отжига, °С |
|-----------|----------|------------------------|
| 90.0      | 1.172    | Без отжига             |
| 60.8      | 1.175    | 580                    |

**Таблица 4.** Влияние отжига на свойства образца (однократный отжиг в течение 15 min на воздухе, образец получен в режиме II)

| $T_c$ , К | $c$ , nm | Температура отжига, °С |
|-----------|----------|------------------------|
| 89.0      | 1.174    | Без отжига             |
| ≈ 60      | 1.174    | 500                    |

лении кислорода, мы приготовили серии однородных YBCO-пленок со стабильно высокой критической температурой  $T_c$  (88–90 К). Отметим, что какого-либо систематического отличия по виду вольт-амперных характеристик и величине  $T_c$  для пленок, полученных в режимах I и II, не обнаружено. Однако рентгеновские измерения показали, что все пленки, полученные в режиме II, имеют большую величину параметра кристаллической решетки  $c$ , чем образцы, приготовленные в режиме I:  $c = 1.172$  nm (режим I) и  $c = 1.174$  nm (режим II). Отметим, что наши пленки отличаются относительно большим значением параметра  $c$  (что соответствовало бы содержанию кислорода  $x \approx 6.8$  (режим I) и  $x \approx 6.6$  (режим II) для массивных образцов). В дальнейшем, если пленка после приготовления охлаждалась до комнатной температуры, ее повторное нагревание будем называть отжигом.

Далее нами изучалось влияние кратковременных (5–15 min) отжигов (закалок) при температурах 400–700°С на воздухе и в вакууме на свойства пленок, полученных с постотжигом в режимах I и II. Можно утверждать, что такие отжики не приводили к изменению катионного состава, загрязнению или механиче-

скому разрушению образцов, поскольку этим методом один и тот же образец удается неоднократно переводить из сверхпроводящего состояния с  $T_c$  около 90 К в сверхпроводящее состояние с  $T_c \approx 60$  К, полупроводниковое несверхпроводящее состояние и обратно. Отсутствие посторонних фаз (кроме стехиометрической фазы 123) подтверждалось данными рентгеноструктурного анализа.

Было обнаружено, что отжиг образца на воздухе при температурах 400–580°С не более 15 min дает возможность значительно менять  $T_c$ . Пример такого исследования для одного из образцов, полученного с постотжигом в режиме I, приведен в табл. 2. Как видно из этой таблицы, при температуре отжига выше 400°С критическая температура сверхпроводящего перехода монотонно падает. Данный эффект наблюдался для серии образцов как при повторных, так и при однократных отжиге (см. табл. 3). Регулярная зависимость  $T_c$  от температуры отжига свидетельствует об образовании устойчивой сверхпроводящей фазы под действием лишь кратковременного нагрева на воздухе при нормальном давлении. Эффект уменьшения  $T_c$  сопровождался незначительным снижением отношения сопротивлений  $\gamma = \rho_{300\text{K}}/\rho_{100\text{K}}$  от  $\gamma \approx 2$  при  $T_c \approx 90$  К до  $\gamma \approx 1.6$  при  $T_c \approx 60$  К. Следует обратить внимание на то, что для образцов, полученных в режиме постотжига I, наблюдается обычная корреляция между значением критической температуры и величиной параметра решетки  $c$ : с ростом  $c$  падает  $T_c$  ( $c = 1.72$  nm для 90-градусной фазы и  $c = 1.75$  nm для 60-градусной; см. табл. 2, 3).

Для пленок, полученных постотжигом в режиме II, критическая температура также монотонно снижается с увеличением температуры отжига. Пример такого эксперимента для одного из образцов показан в табл. 4. Важным отличием пленок, приготовленных в режиме II, является то, что снижение  $T_c$  для них происходит при неизменной величине параметра кристаллической решетки  $c$ . Таким образом, при схожих электрических характеристиках кристаллическая структура и ее эволюция в ходе коротких отжигов у образцов, полученных в режимах I и II, заметно различаются.

С помощью коротких отжигов на воздухе и в вакууме можно обратимо переключать сверхпроводящие пленки из одного состояния в другое. Пример такой достаточно сложной последовательности переключений показан для одного из образцов в табл. 5 и на рисунке. Обозначим состояние исходного образца буквой А. Исходная пленка была приготовлена в режиме I, ее параметры представлены в табл. 5, а зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$  приведена на рисунке (кривая А). Затем пленка отжигалась при 580°С на воздухе и переходила в 60-градусную фазу (состояние В в табл. 5 и кривая В на рисунке). Отжиг при 400°С на воздухе приводил к некоторому повышению  $T_c$ , но не возвращал образец в исходную 90-градусную фазу (состояние С). Оказалось, что для того, чтобы вернуть пленку в исходное состоя-

ние, ее необходимо перевести сначала в полупроводниковую фазу с помощью короткого отжига в вакууме при достаточно высокой температуре (состояние *D*), после чего отжиг на воздухе возвращал пленку в 90-градусную фазу (состояние *E*).

Следует подчеркнуть следующий интересный факт. Короткий отжиг не возвращает 60-градусную пленку в 90-градусную фазу, но точно такой же отжиг превращает полупроводниковую пленку в сверхпроводящую с  $T_c = 89$  К. Этот своеобразный принцип запрета наблюдается для всех образцов (приготовленных и в режиме I, и в режиме II) при различных последовательностях переключения. Более того, даже отжиг в течение часа в кислороде образца, переведенного в состояние *B* (60-градусная фаза), не приводил к возвращению исходного 90-градусного сверхпроводящего состояния. Критическая температура оставалась на уровне 70–77 К.

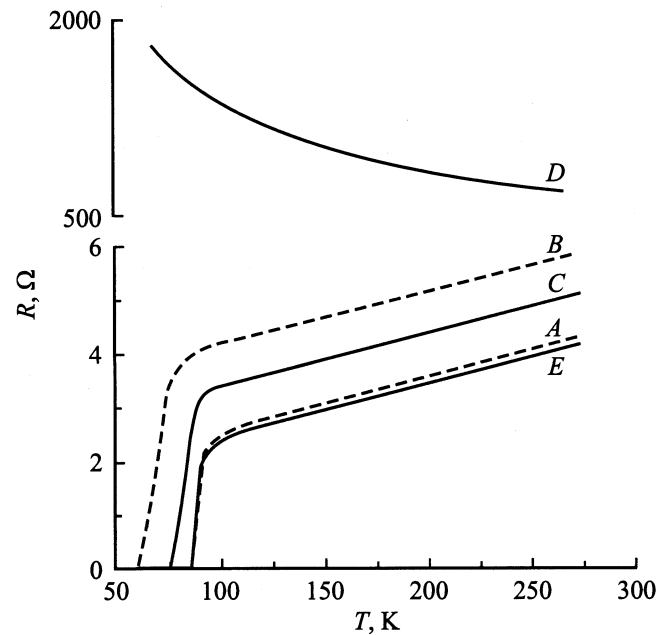
Отметим, что сверхпроводящий образец с  $T_c$  около 90 К можно перевести коротким вакуумным отжигом в полупроводниковую тетрагональную фазу и коротким отжигом на воздухе вернуть в исходное 90-градусное сверхпроводящее состояние.

Описанные выше переключения пленки из одного состояния в другое проводились нами два, три и даже четыре раза на одном и том же образце. Обращает на себя внимание высокая степень обратимости переходов, как например, это видно из табл. 5 и рисунка. Для одного и того же образца в 90-градусной фазе параметр  $c$  и зависимость  $R(T)$  совпадают для исходного и отожженного состояний в пределах точности проведенных измерений.

Таким образом, результаты наших экспериментов указывают на богатство фазовой диаграммы сверхпроводящих пленок  $YBa_2Cu_3O_x$  при неизменном или мало изменяющемся содержании кислорода  $x$ . Возможно, что наблюдаемые явления связаны с процессами фазового расслоения, которое характерно для сильно коррелированных электронных систем, например с упорядочением разновалентных ионов меди в наших недодопированных

**Таблица 5.** Переходы пленки из одного состояния в другое под действием коротких отжигов

| Состояние образца | $T_c$ , К | $c$ , nm | $x$           | Режим отжига                |
|-------------------|-----------|----------|---------------|-----------------------------|
| A                 | 89        | 1.172    | $\approx 6.8$ | Без отжига                  |
| B                 | 60        | 1.175    | $\approx 6.6$ | 15 min на воздухе при 580°C |
| C                 | 77        | 1.175    | $\approx 6.6$ | 15 min на воздухе при 400°C |
| D                 | —         | 1.189    | $\approx 6.0$ | 5 min в вакууме при 630°C   |
| E                 | 89        | 1.172    | $\approx 6.8$ | 15 min на воздухе при 400°C |



Зависимость сопротивления пленки от температуры при различных режимах отжига исходного образца. Обозначения кривых на рисунке соответствуют состояниям образца и режимам отжига, перечисленным в табл. 5.

образцах или с образованием так называемых „страйповых“ структур [1]. Возможно также, что объяснение перехода от 60-градусной к 90-градусной фазе без изменения содержания кислорода может быть получено в рамках модели, предложенной в работах [1,11–13] для описания спектров нейтронного и рамановского рассеяния. В данной модели предполагается, что так называемый апикальный кислород (ион  $O(4)$  в плоскости  $Ba-O$ ) может находиться в двух состояниях, разделенных потенциальным барьером порядка 0.1 eV. Для более определенных выводов о причинах наблюдаемых эффектов необходимы дальнейшие исследования.

Полученные результаты представляют и чисто практический интерес, поскольку, во-первых, предложенная нами методика позволяет достаточно быстро получать сверхпроводящие пленки YBCO с неплохими характеристиками, а во-вторых, эти результаты могут быть использованы для оптимизации процесса приготовления пленок. Действительно, использованная нами процедура короткого отжига позволила наиболее четко проследить второй этап двухстадийного (напыление–отжиг) процесса приготовления ВТСП-пленок с высоким  $T_c$ . Показано, что отжиг приводит не только к увеличению концентрации кислорода  $x$ , он необходим также для некоторой структурной перестройки кристаллической решетки YBCO.

Авторы благодарят Д.А. Козлова (МИСиС) за помощь при проведении рентгеноструктурных измерений.

## Список литературы

- [1] Н.М. Плакида. Высокотемпературная сверхпроводимость. Международная программа образования. М. (1996). 288 с.
- [2] Ю.М. Байков, С.К. Филатов, В.В. Семин, С.Л. Шохор, М.Г. Горенов. Письма в ЖТФ **16**, 56 (1990).
- [3] А.А. Коновалов, А.А. Сидельников, Р.Т. Павлюхин. СФХТ **7**, 517 (1994).
- [4] В.Н. Кузнецов. Письма в ЖТФ **27**, 10, 1 (2001).
- [5] Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин. Письма в ЖТФ **24**, 1, 55 (1998).
- [6] D.K. Aswal, S.K. Gupta, S.N. Naranga, S.C. Sabharwal, M.K. Gupta. Thin Solid Films **292**, 277 (1997).
- [7] M.I. Samoilov, V.A. Sukhov, V.A. Ryzhkov. Superlatt. Microstruct. **21**, Suppl. A, 307 (1997).
- [8] M.I. Samoilov, V.A. Sukhov. Proc. of 3rd Int. Summer School on HTSC. Eger (1997). P. 51.
- [9] M.I. Samoilov. 5th Int. Workshop on High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials. Abstracts. M. (1998). W. 51.
- [10] М.И. Самойлов, С.П. Кобелева, М.П. Бекетов, А.В. Вербило, В.А. Сухов. Тр. Третьей Междунар. конф. „Физико-технические проблемы электромеханических материалов и компонентов“. М. (1999). С. 180.
- [11] Ю.М. Байков. СФХТ **7**, 1208 (1994).
- [12] А.П. Сайко, В.Е. Гусаков. ФНТ **22**, 748 (1996).
- [13] М.А. Оболенский, Д.Д. Балла, А.В. Бондаренко, Р.В. Вовк, А.А. Продан, Т.Ф. Иванова. ФНТ **25**, 1259 (1999).