

Рост и проводимость кальциевых купратных пленок

© Г.А. Овсянников^{*,***}, С.А. Денисюк^{*}, И.К. Бдикин^{**}

^{*} Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
103907 Москва, Россия

^{**} Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

^{***} Чалмерский технологический университет,
Гётеборг, Швеция

E-mail: gena@hitech.cplire.ru

(Поступила в Редакцию 20 мая 2004 г.)

Исследованы кристаллографические и транспортные свойства эпитаксиальных пленок CaCuO_2 (CCO), выращенных путем лазерной абляции на подложках (110) NdGaO_3 , (001) SrTiO_3 , (001) LaAlO_3 . Обнаружена зависимость сопротивления от кристаллографического качества пленок. Тип механизма проводимости меняется в зависимости от допирования: при сопротивлениях больше $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ (недопированные пленки) наблюдается 3D-прыжковая проводимость, в то время как для низкоомных пленок CCO, допированных Sr, была найдена степенная зависимость, которая не описывается прыжковой проводимостью. В гетероструктурах YBCO/CCO сохраняется высокая критическая температура и малая ширина сверхпроводящего перехода. Исследовано влияние наклона подложек на дальнейший рост пленок CaCuO_2 . В гетероструктурах YBCO/CCO сохраняется высокая критическая температура и малая ширина сверхпроводящего перехода, что особенно важно при создании джозефсоновских гетероструктур сверхпроводниковой электроники.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16818а), ИНТАС 01-0809 и 01-0249, МНТЦ 2369, Президентской программы научных школ НШ-1344.2003.2 Российского фонда фундаментальных исследований.

1. Введение

После экспериментального обнаружения высокотемпературной сверхпроводимости в металлоксидных соединениях было установлено, что именно плоскости CuO_2 ответственны за появление необычно высокой критической температуры сверхпроводящего перехода [1]. CaCuO_2 (CCO) является одним из простых соединений купратов с кристаллографической структурой перовскитного типа, в котором плоскости CuO_2 разделены атомами Ca. Электронные состояния купратов при низких температурах меняются от антиферромагнитного (изолятор) до сверхпроводящего (металл) состояния с увеличением уровня допирования носителями заряда (электронами или дырками) [1–3]. На фазовой диаграмме купратов CCO находится в области малого допирования, температура перехода в состояние антиферромагнитного изолятора (температура Нееля) достигает 540 K, он является моттовским изолятором [4]. Получение этого материала в чистом виде требует высокого давления, поэтому большинство исследователей изучали его соединения со Sr: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ (CSCO), которые более стабильны и могут быть получены в обычных условиях [4].

Соединения на основе CCO вызывают интерес также тем, что слои CuO_2 расположены на равном расстоянии как в самих ячейках, так и между ними. Это существенно выделяет CCO среди других купратов, например, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO), где слои CuO_2 разделены плоскостями CuO, в которых сверхпроводимость не наблюдается. Экспериментально установленный рост критической температуры купратных сверхпроводни-

ков с увеличением числа слоев CuO_2 , участвующих в проводимости, делает CCO особенно интересным, поскольку кристаллографическая структура позволяет считать CCO материалом с бесконечным количеством купратных слоев (infinite layers), следовательно, критическая температура сверхпроводящего перехода в нем может достигать наиболее высоких значений [5]. Действительно, были сообщения о получении критической температуры сверхпроводящего перехода выше 80 K в поликристаллических образцах CSCO, полученных с использованием техники высокого давления [6,7]. Однако последующие исследования тонких пленок CSCO не подтвердили полученные на гранулированных образцах результаты [8–10]. В большинстве работ, выполненных на тонких пленках CSCO с различным уровнем допирования Sr, наблюдался рост сопротивления с понижением температуры, в то же время отсутствует переход в сверхпроводящее состояние [8–10]. До сих пор сохраняется предположение, что наблюдаемая в ряде работ сверхпроводимость в CCO вызвана наличием дефектов структуры, которые сложно воспроизвести в эксперименте [10].

Хотя фазовая диаграмма купратов была установлена много лет назад, до сих пор остается невыясненным, как изменяется проводимость системы с увеличением допирования. Неясно, если ли дополнительная фаза между антиферромагнитным и сверхпроводящим состояниями. В настоящей работе представлены результаты разработки методики получения эпитаксиальных пленок, определены их кристаллографические параметры и прослежена трансформация температурной зависимости проводимости при изменении уровня допирования.

Таблица 1. Ориентация пленок YBCO и CCO в гетероструктурах, выращенных в прямых и наклонных плоскостях подложек (110)NGO

| Ориентация подложки NGO | Выращенные гетероструктуры | Угол отклонения [110]NGO от нормали, ° | Параметры пленки CCO, Å | Угол отклонения [001]CCO от нормали, ° | Параметры пленки YBCO, Å | Угол отклонения [001]YBCO от нормали, ° |
|-------------------------|---|--|--|--|---|---|
| (110) | YBa ₂ Cu ₃ O _x /Ca _{0.85} Sr _{0.15} CuO ₂ | 0 | <i>c</i> = 3.230 | 0 | <i>c</i> = 11.709 | 0 |
| (7102) | YBa ₂ Cu ₃ O _x /CaCuO ₂ | 7.9 | <i>c</i> = 3.179 | 1.35 | <i>c</i> = 11.679 | 1.35 |
| (130) | YBa ₂ Cu ₃ O _x /CaCuO ₂ | 26 | <i>a</i> = 3.843 <i>b</i> = 3.860 <i>c</i> = 3.195 | 4.5 | <i>a</i> = 3.818 <i>b</i> = 3.878 <i>c</i> = 11.707 | 3.8 |

2. Методика изготовления пленок

Эпитаксиальные пленки CCO напылялись на подложки из следующих материалов (110)NdGaO₃ (NGO), (001)SrTiO₃ (STO), (001)LaAlO₃ (LAO), а также на гетероструктуры CeO₂/Al₂O₃, созданные на *r*-плоскости сапфира. CSCO-пленки напылялись только на подложки (110)NGO. Использовался метод лазерной абляции при температуре подложки 700–750°C и давлении кислорода 0.3–0.6 mbar при базовом давлении в камере до напыления 10⁻⁶ mbar. Использовался эксимерный лазер с плотностью энергии на мишени 1.2–1.5 J/cm² и скорости повторения импульсов 3–10 Hz. Проводилось распыление стехиометрической мишени, изготовленной прессованием порошка соответствующего состава. Мишень вращалась во время напыления, чтобы обеспечить равномерное распыление материала мишени. После напыления образец медленно охлаждался в камере сначала при рабочем давлении до температуры 550°C, а потом при давлении 700 mbar со скоростью 10–15° в минуту. В целом методика получения CCO-пленок аналогична получению сверхпроводящих пленок YBa₂Cu₃O_x [11]. Типичные толщины пленок составляли 100–200 nm. Измерялись кристаллографические параметры пленок с помощью рентгеновского анализа, морфология пленок изучалась с помощью микроскопа атомных сил, резистивные измерения проводились по четырехточечной схеме с использованием модуляции тока на частоте 1 kHz.

3. Кристаллографические измерения

На рис. 1 представлены рентгеновские спектры 2θ–θ, полученные для нескольких подложек при стандартной конфигурации источника и детектора (ψ = 0). Видно, что кристаллографическое качество пленок кардинально изменяется с переходом от подложек LAO к NGO. В пленках CCO/LAO пики (00L)CCO слабо выражены, в то же время на гетероструктурах YBCO/CCO/NGO амплитуды пиков (00L)CCO приближаются к амплитудам пиков подложек. Кристаллические параметры пленок, определенные из 2θ–θ сканов при нескольких

углах наклона подложки (ψ), равны *a* = *b* = 0.3855 nm, *c* = 0.318 nm. Постоянная решетки увеличивается и равна *c* = 0.32 и 0.33 nm для 15 и 50 at.% замещения Ca на Sr в пленках CSCO. Отметим, что не удалось вырастить эпитаксиальные пленки CaCuO₂ на гетероструктурах CeO₂/Al₂O₃, видимо из-за химического взаимодействия CaCuO₂ с CeO₂.

Ширина кривой качания CaCuO₂ пленки (0.05°) на подложке NGO значительно меньше, чем для лучших эпитаксиальных пленок YBa₂Cu₃O_x (0.2°) и всего на порядок превышает ширину кривой качания пиков монокристаллической подложки (110)NdGaO₃ (0.006°) (рис. 2).

Как было установлено нами ранее [11], при отклонении от точной кристаллографической ориентации плоскости поверхности подложки ориентация пленки может не совпадать ни с геометрической поверхностью подложки, ни с точными кристаллографическими ее ориентациями. Так, в частности для ориентации плоскости поверхности подложки (130)NGO, плоскость (100)CeO₂ отклонялась от (130)NGO на угол ~ 3°. Хотя для

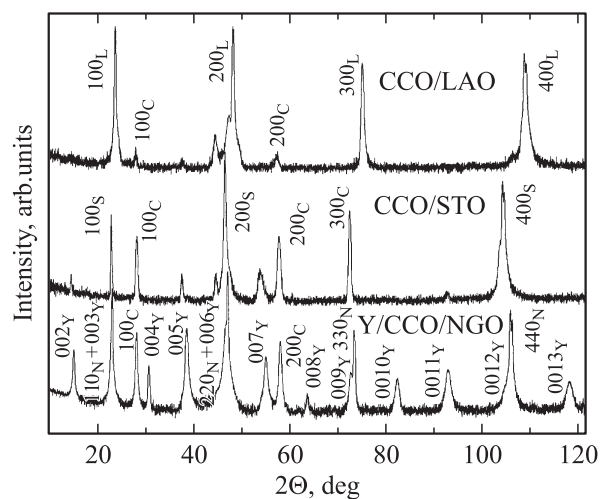


Рис. 1. Дифрактограммы пленок CaCuO₂, выращенных на подложках из (001)LaAlO₃ (CCO/LAO) и (001)SrTiO₃ (CCO/STO). Нижняя дифрактограмма соответствует гетероструктуре YBa₂Cu₃O_x/CaCuO₂/(110)NdGaO₃ (Y/CCO/NGO).

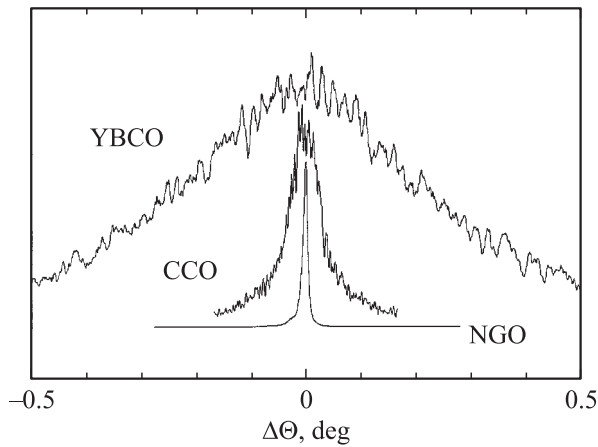


Рис. 2. Кривые качания пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{CaCuO}_2/(110)\text{NdGaO}_3$ на рефлексах $(005)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $(001)\text{CaCuO}_2$ и $(220)\text{NdGaO}_3$. Измеренные ширины пиков приведены в тексте статьи.

меньших углов наклона подложки сохранялось эпитаксиальное соотношение $(100)\text{CeO}_2 \parallel (110)\text{NGO}$. Можно было бы предположить, что это связано с особенностью материала CeO_2 , но и в исследованном случае пленки CCO на отклоненной от $(110)\text{NGO}$ плоскости подложки наблюдается также отклонение от точных кристаллографических соответствий $(001)\text{CCO} \parallel (110)\text{NGO}$ даже при малых углах наклона (табл. 1). Соотношения направлений $[001]\text{CCO}$, $[001]\text{YBCO}$ и $[110]\text{NGO}$ определялись из кривых качания при использовании рентгеновского излучения широкого спектра. Результаты исследований приведены в табл. 1. Видно, что расхождение направлений осей пленки CCO и подложки увеличивается с отклонением плоскости $(110)\text{NGO}$ от нормали к подложке. Для подложки с ориентацией $(130)\text{NGO}$ расхождение достигает 22 градуса, причем наблюдается небольшое искажение структуры CCO до орторомбической структуры $a = 3.84$, $b = 3.86$ и $c = 3.20$ Å. Эпитаксиальный рост напыленной сверху CCO пленки YBCO определяется CCO, хотя небольшое отклонение все же присутствует. Таким образом, пленка CCO, отклонившись от точных кристаллографических ориентаций подложки, задала другой базис, который определяет ориентацию последующих напыленных пленок. Важно отметить, что пленка CCO также влияет на доменное строение последующей пленки YBCO. В частности, установлено, что даже для подложки $(130)\text{NGO}$ второй ориентации YBCO („a“-ориентации) не возникает [11].

4. Температурные зависимости сопротивления

В эксперименте наблюдалась корреляция величины проводимости пленок CaCuO_2 с кристаллографическим качеством [12]. С уменьшением ширины кривой качания уменьшалось измеренное при комнатной тем-

пературе удельное сопротивление пленок ρ с 10^4 до $10 \Omega \cdot \text{cm}$. Уменьшение ρ при улучшении качества пленок не противоречит теории моттовского изолятора, согласно которой с увеличением беспорядка происходит переход металл–диэлектрик [13]. В эксперименте (рис. 3 и 4) прыжковая проводимость наблюдалась при ρ существенно большем, чем $\rho_{\text{max}} = ha / (0.0262\pi e^2) \approx 6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ($a = 3.8$ Å — межатомное расстояние), которое определяет переход металл–изолятор согласно теории Мотта [13]. Отметим, что ρ_{max} , полученное Моттом, по порядку величины совпадает со значением сопротивления насыщения (условие Иоффе–Регеля), рассчитанным из выражения для проводимости двумер-

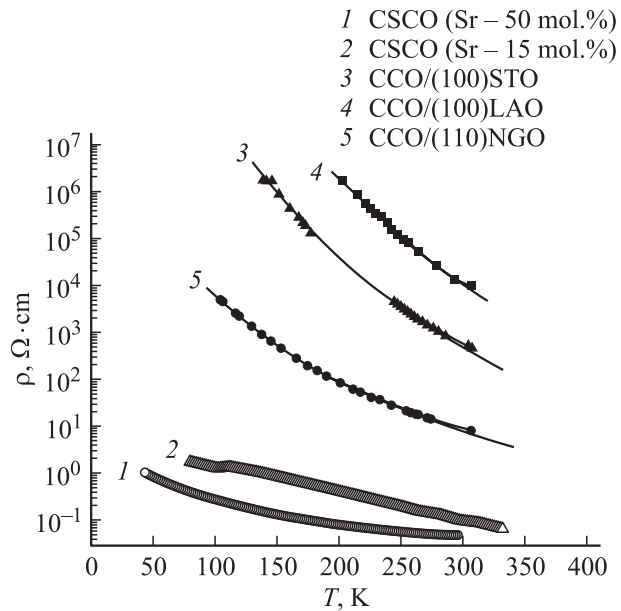


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления всех полученных пленок на основе CaCuO_2 .

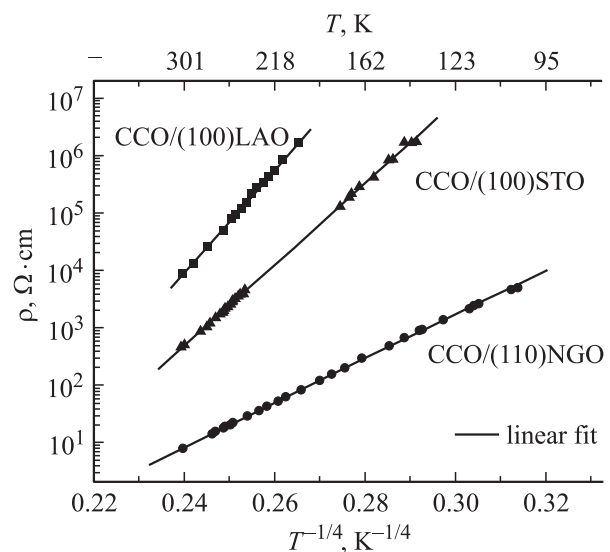


Рис. 4. Прыжковая проводимость. Сплошные линии — теоретические зависимости (2).

Таблица 2. Температурные зависимости проводимости пленок

| Состав напыленной пленки | Подложка | Удельное сопротивление при $T = 300 \text{ К}, \Omega \cdot \text{см}$ | Постоянная решетки $c, \text{Å}$ | Температурная зависимость проводимости |
|--|-------------------------|--|-------------------------------------|--|
| CaCuO ₂ | (001)LaAlO ₃ | 9040 | 3.18 | $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ 3D прыжковая |
| CaCuO ₂ | (001)SrTiO ₃ | 510 | 3.18 | |
| CaCuO ₂ | (110)NdGaO ₃ | 8 | 3.18 | Не описывается ни прыжковой, ни степенной $\rho \sim T^{-S}$ ($S = 1.6$) степенная |
| Ca _{0.85} Sr _{0.15} CuO ₂ | (110)NdGaO ₃ | 0.10 | — | |
| Ca _{0.5} Sr _{0.5} CuO ₂ | (110)NdGaO ₃ | 0.05 | 3.30 | |

ных металлов

$$\rho_{2d} = ha / (k_F l e^2) \quad (1)$$

при $k_F l \approx 1$, k_F — Ферми-импульс, l — длина свободного пробега [14].

Для высокоомных образцов температурные зависимости проводимости (рис. 4) хорошо описываются формулой

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + (T_0/T)^{1/4}, \quad (2)$$

$$T_0 = c (k_B N(E_F) \lambda^3), \quad (3)$$

характерной для прыжковой проводимости [13] (c — константа, k_B — постоянная Больцмана, $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, λ — длина локализации). Степень при температуре определяется размерностью системы и в нашем случае соответствует трехмерной прыжковой проводимости с измеряемой длиной прыжка. Для образцов, имеющих прыжковый характер проводимости, можно оценить длину локализации λ , зная из эксперимента характерную температуру T_0 и предположив $N(E_F) = 10^{21}$, $c = 18$. Тогда из формулы (3) получим: $\lambda = c / (k N(E_F) T_0)^{1/3} = (0.5-2) \text{ Å}$ при $T_0 = (2-60) \cdot 10^6 \text{ К}$. Активационная энергия прыжка: $E_{hop} = k_B T (T_0/T)^{1/4} = (0.2-0.5) \text{ eV}$, которая при $T = 300 \text{ К}$ несколько меньше диэлектрической щели, определенной оптическими методами: $E = 1.5 \text{ eV}$ [15]. В отличие от обычных изоляторов, имеющих активационный характер проводимости, в которых наличие диэлектрической щели обусловлено кристаллическим полем, в моттовских изоляторах щель образуется из-за сильных электронных корреляций. Моттовский изолятор имеет возрастающую с уменьшением температуры проводимость даже при наполовину заполненной зоне проводимости. В нашем эксперименте отсутствует активационная зависимость сопротивления даже при $\rho > 10^4 \Omega \cdot \text{см}$.

Дальнейшее уменьшение удельного сопротивления проходило при увеличении содержания Sr в пленках ССО, которое вызывается повышением числа носителей ССО за счет увеличения допирования в соответствии с фазовой диаграммой купратов. Во всех исследованных

пленках СССО сопротивление возрастало с уменьшением температуры (рис. 3). Как видно из табл. 2, при высоком уровне допирования, когда $\rho \lesssim 0.1 \Omega \cdot \text{см}$, наблюдается смена механизма температурной зависимости проводимости от прыжковой на $\rho \sim T^{-S}$ при $S = 1.6$. Ранее такая зависимость наблюдалась в более низкоомных СССО пленках, допированных 30–40 at.% Sr [10]. Подобная температурная зависимость характерна для неупорядоченных электронных систем с высоким сопротивлением при низких температурах [15,16]. Однако, при достаточно высоком уровне допирования (пленки СССО с $x = 0.5$) не наблюдалась металлическая зависимость проводимости от температуры, типичная для сверхпроводящих пленок.

Не было обнаружено изменение восприимчивости пленок, вызванной переходом в антиферромагнитное состояние при измерениях в области температур 20–100 К. Известно, что для ССО температура Нееля T_N достаточно велика [4] и находится выше температурного диапазона наших измерений, в то же время для СССО, допированных Sr, T_N может резко падать и находиться ниже нашего диапазона. Нельзя исключать и недостаточную чувствительность измерений.

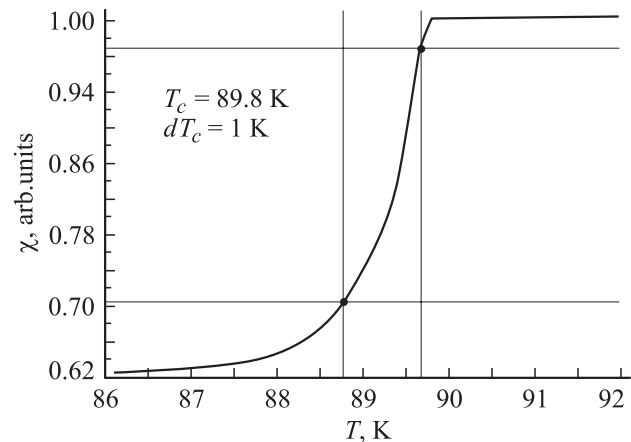


Рис. 5. Температурная зависимость восприимчивости гетероструктур YBCO/ССО, выращенных на подложках (110)NGO.

Отметим, что на гетеропереходах YBCO/ССО был зарегистрирован переход из резистивного в сверхпроводящее состояние. Причем уменьшение критической температуры сверхпроводящего перехода YBCO, вызываемой допированием Са [17] (рис. 5) отсутствует. Следовательно, тонкие пленки ССО могут быть использованы в гетероструктурах на основе YBCO.

Авторы благодарны Т. Клаесону, Ф.В. Комиссинскому и Ю.А. Бойкову за полезные обсуждения и помощь в эксперименте.

Список литературы

- [1] P.W. Anderson. *Science* **235**, 1196 (1987).
- [2] J. Orenstein, A.J. Millis. *Science* **288**, 468 (2000).
- [3] N.-C. Yeh. *Bulletin of Associations of Asia Pacific Physical Societies (AAPPS)* **12**, 2, 2 (2002).
- [4] D. Vaknin, E. Caignol, P.K. Davis, J.E. Fischer, D.C. Johnston, D.P. Goshorn. *Phys. Rev. B* **39**, 13, 9122 (1989).
- [5] T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, R.S. Roth. *Nature* **334**, 231 (1988).
- [6] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda. *Nature* **356**, 775 (1992).
- [7] S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, N. Mori. *Physica C* **208**, 226 (1993).
- [8] D.P. Norton, B.C. Chakomokos, J.D. Budai, D.H. Lowndes. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 14, 1679 (1993).
- [9] Q.Y. Mai, P. Dosanjh, I. Entin, R. Liang, J.F. Carolan, W.N. Hardy. *J. Appl. Phys.* **75**, 6, 3089 (1994).
- [10] X.M. Xie, C. Hattere, V. Mairet, C.F. Beuran, C. Coussot, C.D. Cavellin, B. Eustache, P. Laffez, X.Z. Xu, M. Lagues. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 12, 1671 (1995).
- [11] И.К. Бдикин, П.Б. Можаяев, Г.А. Овсянников, Ф.В. Комиссинский, И.М. Котелянский, Е.И. Ракша. *ФГТ* **49**, 9, 1543 (2001).
- [12] G.A. Ovsyannikov, S.A. Denisiuk, I.K. Bdikin, Z.G. Ivanov, T. Claeson. *Physica C* **408–410**, 616 (2004).
- [13] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1974).
- [14] O. Gunnarsson, M. Caladra, J.E. Han. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1085 (2003).
- [15] Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima. *Phys. Rev. B* **41**, 6, 11 657 (1990).
- [16] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [17] G. Hammerl, A. Schnehl, R.R. Shulz, B. Goetz, H. Bielefeldt, C.W. Scheider, H. Hilgenkamp, J. Manhart. *Nature* **407**, 162 (2000).