Физика низких температур, 1996, т. 22, № 6, с. 659–662

Электрические свойства пленок BiSrCaCuO (2223)

В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, Б. И. Перекрестов, В. М. Свистунов

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Изучены механизмы электропроводности пленок BiSrCaCuO (2223) в различных структурных состояниях. В аморфном состоянии ($\rho = 10^3$–10^{10} Ом·см) они проявляют прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка. С началом формирования кристаллической структуры ($\rho = 10$–10^3 Ом·см) и вплоть до перехода в состояние с металлической проводимостью ($\rho \simeq 10^{-2}$ Ом·см) их электрические свойства подобны свойствам гранулированных пленок с экспоненциальной зависимостью удельного сопротивления от расстояния между гранулами с металлической проводимостью. В окрестности перехода диэлектрик—металл пленкам свойственны степенные зависимости электропроводности от температуры с показателями степени 1/2 и 1/3. Переход к металлической проводимости имеет перколяционный характер и осуществляется при концентрации металлической фазы $c_m \simeq 0{,}2$.

Вивчено механізми електропровідності плівок BiSrCaCuO (2223) в різних структурних станах. В аморфному стані ($\rho = 10^3$–10^{10} Ом·см) вони виявляють стрибкову провідність із зміннною довжиною стрибка. З початком формування кристалічної структури ($\rho = 10$–10^3 Ом·см) і безпосередньо до переходу в стан з металічною провідністю ($\rho \simeq 10^{-2}$ Ом·см) їх електричні властивості подібні властивостям гранульованих плівок з експоненціальною залежністю питомого опору від відстані між гранулами з металічною провідністю. Поблизу переходу діелектрик—метал їм властиві степінні залежності електропровідності від температури з показниками степеня 1/2 і 1/3. Перехід до металічної провідності має перколяційний характер і здійснюється при концентрації металічної фази $c_m \simeq 0{,}2$.

Рассматриваются результаты исследований электрических свойств пленок системы BiSrCaCuO при изменении в широких пределах структурного состояния образцов (от аморфных до кристаллических с хорошо развитой текстурой).

Пленки $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ выращивались методом распыления постоянным током мишеней стехиометрического состава в обычной диодной системе при умеренных режимах взаимодействия газоразрядной плазмы с поверхностью роста [1] в воздушной среде при давлении рабочего газа ≈ 3 торр и плотности тока на мишени $\sim 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ А/см^2. В зависимости от техники приготовления пленок, определяющейся, в первую очередь, температурой подложки и режимом взаимодействия плазмы с поверхностью роста, можно получать пленки с самыми разнообразными характеристиками [2–4].

Если температура подложек $T_s \leq 400$ °C, то растут слои с аморфной структурой. По электрическим параметрам их следует отнести к высокоомным полупроводникам с дырочной проводимостью. Удельное сопротивление пленок состава 2223 в аморфном состоянии ρ_a, измеренное при 300 K, изменяется с температурой подложки T_s от $2 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^8$ Ом·см, причем эти изменения имеют немонотонный характер. При T_s выше 350 °C удельное сопротивление пленок быстро уменьшается. В точке, соответствующей началу роста кристаллических слоев ($T_s = 450$ °C), значение удельного сопротивления более чем на пять порядков меньше своего максимального значения при $T_s = 350$ °C.

Основным механизмом электропроводности при низких температурах является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, и температурные зависимости сопротивления образцов в аморфном состоянии соответствуют закону Мотта [5]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[(T_0/T)^{1/4}\right], \qquad (1)$$

что хорошо видно на рис. 1. Параметр T_0 варьируется в пределах $3 \cdot 10^9$–$1 \cdot 10^{10}$ K. Изменения эти с T_s также немонотонны и качественно хорошо согласуются с изменениями ρ. Изменения ρ_0 имеют противоположный характер по сравнению с изменениями ρ и T_0. Связь между ρ_0 и T_0 определяется степенной зависимостью вида

$$\rho_0 \sim T_0^n, \qquad (2)$$

однако показатель степени $n = -12$ существенно отличается от возможных значений, предсказываемых теорией протекания [6].

© В. Д. Окунев. Н. Н. Пафомов, Б. И. Перекрестов, В. М. Свистунов, 1996

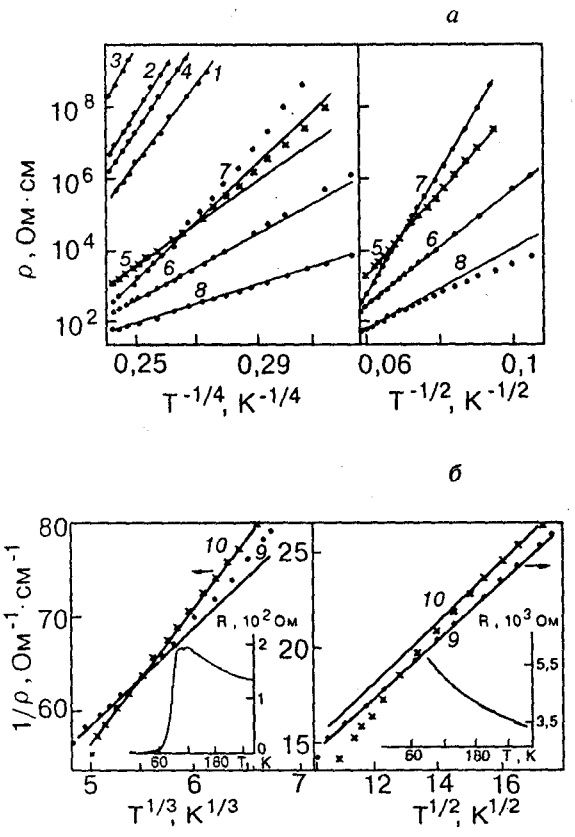

Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок BiPbSrCaCuO (2223) при температурах T_s, °C: 150 (*1*); 300 (*2*); 350 (*3*); 400 (*4*); 450 (*5*); 500 (*6*); 600 (*7*); 650 (*8*). Кривые *9*, *10* — температурные зависимости электропроводности пленок вблизи перехода диэлектрик—металл. На вставках — температурные зависимости сопротивления этих же образцов.

С помощью высокотемпературных измерений электропроводности, термоэдс и данных, полученных методом оптического поглощения, было установлено, что уровень Ферми расположен не в середине щели по подвижности ($E_g \approx 2$ эВ), а несколько смещен (на 0,3–0,4 эВ) к валентной зоне.

При умеренном воздействии плазмы на поверхность роста текстурированные сверхпроводящие слои получаются в узком интервале изменения T_s от 690 до 720 °C. При меньших T_s растут пленки с поликристаллической структурой. С увеличением температуры роста выше 400 °C и началом формирования кристаллических пленок их электропроводность быстро увеличивается с T_s, а температурные зависимости сопротивления начинают отклоняться от закона Мотта (рис. 1) в соответствии с выражением

$$\rho = \rho_1 \exp\left[(T_1/T)^{1/2}\right], \qquad (3)$$

свойственным гранулированным системам [7]. Концентрация металлической фазы в пленках, выращенных при температуре 450 °C ≤ T_s ≤ 650 °C, по данным, полученным методом оптического поглощения и с помощью рентгеноструктурного анализа [8], составляет менее 10%. Основной механизм электропроводности в этих пленках связан с туннелированием электронов через высокоомные прослойки в диэлектрической среде между металлическими гранулами; для этого случая электропроводность

$$\sigma \sim \exp(-d/d_0), \qquad (4)$$

где d — среднее расстояние между гранулами, которое легко определить из эксперимента, если упростить задачу и представить, что правильную решетку формируют гранулы кубической формы со стороной D. Тогда в 1 $см^3$ пленки содержатся $n = 1/(d + D)^3$ гранул. Концентрация металлической фазы

$$c_m = D^3/(d + D)^3, \qquad (5)$$

отсюда

$$d = D\left(c_m^{-1/3} - 1\right), \qquad (6)$$

и выражение для удельного сопротивления принимает вид

$$\rho = \rho_0 \exp\left[D/d_0\left(c_m^{-1/3} - 1\right)\right] \qquad (7)$$

и является справедливым во всей области существования диэлектрического состояния исследуемых кристаллических пленок, в которой ρ изменяется на пять порядков (рис. 2).

С увеличением электропроводности и уменьшением крутизны зависимости ρ от T в ограниченном интервале значений удельного сопротивления образцов закон Мотта справедлив и для кристаллических пленок (рис. 1, кривая *8*). По мере приближения к переходу диэлектрик—металл наблюдается сначала степенная зависимость вида

$$\sigma = 1/\rho = a' + b'T^{1/2} \qquad (8)$$

и далее

$$\sigma = 1/\rho = a'' + b''T^{1/3}. \qquad (9)$$

Зависимости (8) и (9) нередко выполняются в непосредственной близости от перехода металл—диэлектрик в неупорядоченных системах при не очень низких температурах и обусловлены межэлектронным взаимодействием [9]. Для набора состояний, близких к пограничному, наблюдаются зависимости вида (9), а при удалении как в металлическую, так и в диэлектрическую области — зависимости (8) [9] (см. рис. 1). На вставках рис. 1 показаны кривые $R(T)$. Если они описываются зависимостью (8), то проявлений сверхпроводимости не наблюдается, если соответствуют формуле

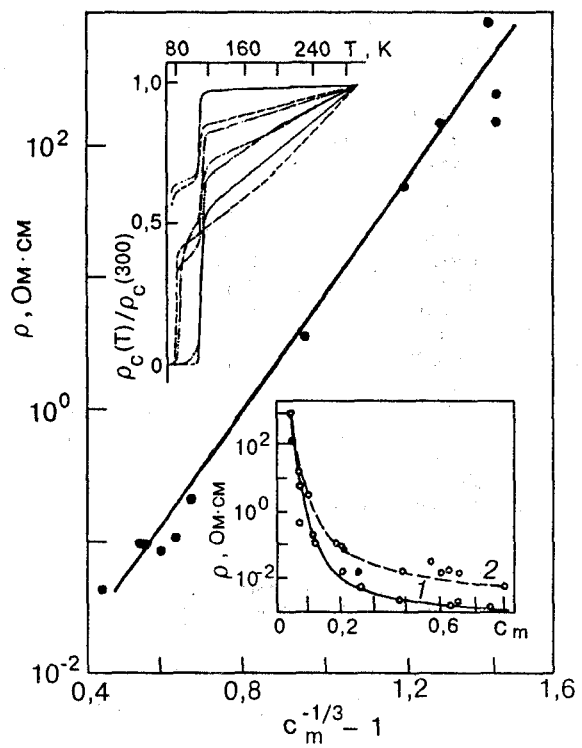

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления пленок от приведенного расстояния между гранулами $d/D = (c_m^{-1/3} - 1)$ (см. (6)). Верхняя вставка: температурные зависимости сопротивления образцов с металлической проводимостью. Нижняя вставка: зависимость удельного сопротивления пленок от концентрации металлической фазы.

(9), то, несмотря на то что образцы еще находятся в диэлектрической области перехода диэлектрик—металл и температурные коэффициенты сопротивления имеют свойственные полупроводникам отрицательные значения, при $T < 80$ K образцы переходят в сверхпроводящее состояние.

При $\rho \simeq 1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см реализуется переход диэлектрик—металл. Как показал анализ экспериментальных результатов, в частности зависимости $T_c(\sigma)$ (она разделяется на две ветви, имеющие характер насыщения: одна — для образцов с $T_c = 110$ K, другая с $T_c = 80$ K), при сравнении с известными зависимостями T_c от концентрации дырок [10–12], механизм перехода диэлектрик—металл имеет перколяционный характер. Изменения σ в основном обусловлены варьированием объема металлической фазы при практически неизменной концентрации дырок в самих гранулах; в этом случае T_c действительно не зависит от σ. Экзотические механизмы, например обусловленный изменением подвижности дырок более чем на порядок, при обсуждении результатов не учитывались. С изменением концентрации дырок связаны лишь начальные участки на зависимости T_c от σ при $\sigma < 100$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Непосредственным свидетельством неоднородности образцов являются наличие двухступенчатых переходов в сверхпроводящее состояние в пленках немонотонных зависимостей $R(T)$ [13], а также сам характер «раздвоения» зависимостей T_c от σ на две ветви при неизменном составе пленок, соответствующем составу фазы 2223. Существенные изменения концентрации дырок возможны лишь на начальных стадиях формирования кристаллической структуры при концентрациях металлической фазы меньше порога протекания, $c_m < 10\%$. В дальнейшем, судя по данным оптического поглощения [8], концентрация дырок в гранулах с металлической проводимостью не изменяется. Рост концентрации металлической фазы в пленках может приводить к существенному увеличению их электропроводности, что, однако, практически не влияет на T_c.

В области явной металлической проводимости, т.е. достаточно далеко от перехода металл—диэлектрик, температурную зависимость сопротивления образцов в нормальном состоянии можно описать линейным соотношением вида

$$R = a + bT . \qquad (10)$$

При этом зависимости $R(T)$ нередко можно аппроксимировать двумя прямыми с двумя значениями $\beta = \rho^{-1}\partial\rho/\partial T$ (рис. 2, верхняя вставка). Точка перегиба, связываемая обычно с наличием фазового перехода [14], находится в температурном интервале 190–210 K.

На рис. 2 (нижняя вставка) приведена зависимость ρ от c_m. Представлены результаты лишь в случае, когда оказалось возможным провести одновременные измерения ρ и коэффициентов оптического поглощения α на свободных носителях, по которым определялась концентрация металлической фазы [8]. Как известно из теории протекания [15], при реализации перколяционного механизма перехода диэлектрик—металл в металлической области

$$\sigma(c_m) \sim \left(c_m - c_m^{cr}\right)^t , \qquad (11)$$

где показатель степени t, по данным разных авторов, изменяется от 1,5 до 2 в трехмерном случае и от 1 до 1,3 — в двумерном. Для грубой оценки величины c_m^{cr} можно использовать значение $\rho_c = 1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, при котором температурный коэффициент сопротивления $\beta = \rho^{-1}\partial\rho/\partial T$ изменяет знак. Зависимость ρ от c_m на рис. 2 при $c_m > 0{,}1$ раздваивается. Для кривой (1) имеем $c_m^{cr} \simeq 0{,}23$. Реальное значение несколько меньше, поскольку сам переход находится в области отрицательных β. Действительно, обработка кривой (1) с использо-

ванием формулы (11) дает величину $c_m^{cr} = 0{,}20 \pm \pm 0{,}01$ (для трехмерного случая) и показатель степени $t = 0{,}94$. Значение $t \simeq 1$ соответствует двумерному случаю и хорошо согласуется с представлениями о двумерном характере проводимости ВТСП, обусловленном наличием в них плоскостей CuO_2. В то же время толщина исследуемых пленок, содержащих большое количество плоскостей CuO_2, достаточно велика, и значение $c_m^{cr} = 0{,}2$ соответствует трехмерному случаю.

Кривая *1* (рис. 2, нижняя вставка) представляет системы с протеканием, электропроводность которых описывается в рамках теории протекания, а кривая *2* относится к классическим гранулированным системам; пленки были получены при использовании перехода аморфное состояние — кристалл, но при очень малых (~ 5 мин) временах высокотемпературного отжига, недостаточных для пространственного обособления различных фаз, когда даже при больших c_m между металлическими гранулами имеются диэлектрические прослойки. Различие между этими двумя кривыми обусловлено туннельным сопротивлением, зависящим от толщины диэлектрических прослоек. При значительной толщине прослоек между гранулами эти две группы пленок становятся неразличимыми, а их зависимости ρ от c_m при $c_m < 0{,}1$ описываются с помощью единой кривой; электропроводность всех пленок при этом в диэлектрической фазе перехода определяется туннелированием электронов через диэлектрические прослойки толщиной $d = D(c_m^{-1/3} - 1)$.

1. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, З. А. Самойленко, В. М. Свистунов, *Письма в ЖТФ* **19**, 39 (1993).
2. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, Б. И. Перекрестов, В. М. Свистунов, *Письма в ЖТФ* **20**, 60 (1994).
3. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Е. И. Пушенко, Ю. Ф. Ревенко, Б. И. Перекрестов, *Неорганические материалы* **30**, 226 (1994).
4. В. Д. Окунев, Т. А. Дьяченко, *ФТТ* **35**, 3076 (1993).
5. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
6. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
7. P. Sheng and J. Klafter, *Phys. Rev.* **B27**, 2583 (1983).
8. В. Д. Окунев, Т. А. Дьяченко, *Доклад на конференции "Сверхпроводимость. Физические аспекты"*, Харьков 1995.
9. В. Ф. Гантмахер, В. Н. Зверев, В. М. Теплинский, О. И. Баркалов, *ЖЭТФ* **103**, 1460 (1993).
10. M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, and N. E. Flower, *Physica* **C176**, 95 (1990).
11. Y. Tanaka, M. Fukutomi, and H. Maeda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 842 (1991).
12. A. Kallio and X. Xiong, *Phys. Rev.* **B43**, 5564 (1991).
13. V. D. Okunev, N. N. Pafomov, B. I. Perekrestov, I. Iguchi, and V. M. Svistunov, in: *Proc. of 2nd Int. Symposium on High Temperature Superconductivity and Tunneling Phenomena*, Donetsk (1994).
14. H. Yu-Sheng, *Chin. Sci. Bull.* **35**, 1419 (1990).
15. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *УФН* **117**, 401 (1975).

Electrical properties of BiSrCaCuO films (2223)

V. D. Okunev, N. N. Pafomov, B. I. Perekrestov, and V. M. Svistunov

The mechanisms of electrical conductivity of BiSrCaCuO films (2223) of different structural states are investigated. The films of an amorphous state ($\rho = 10^3$–10^{10} Ohm·cm) display a hopping conductivity with a variable hop length. Since the formation of a crystal structure ($\rho = 10$–10^3 Ohm·cm) and up to the transition to a metal conductivity state ($\rho \simeq 10^{-2}$ Ohm·cm) their electrical properties are similar to those of granular films featuring the exponential relation between specific resistance and separation between granules of metallic conductivity. In the vicinity of insulators—metal transition they feature the electrical conductivity-temperature relation with exponents 1/2 and 1/3. The transition to the metallic state is of a percolation nature and realized for a metal phase concentration of $c_m \simeq 0.2$.