

**Παρασκευή λεπτών υμενίων των 3 μελών της υπεραγώγιμης
σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$ ($n=1,2,3$)
με τη μέθοδο Sputtering και χαρακτηρισμός τους.**

Μ. Χολιαστού¹, Μ. Πίσσας¹, Δ. Νιάρχος¹
P. Haibach², U. Frey², H. Adrian²

¹Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, 15310 Αθήνα

²Institute für Physik, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, Germany

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τρία μέλη της υπεραγώγιμης σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$ ($n=1,2,3$) (στη συνέχεια θα αναφέρονται με συντομία 2201, 2212, 2223) παρασκευάζονται σε μορφή λεπτών υμενίων με την τεχνική Diode Sputtering. Οι στόχοι που χρησιμοποιούνται είναι $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$, $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ και $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,3}\text{O}_{10}$ για τις φάσεις 2201, 2212, 2223 αντίστοιχα. Η εναπόθεση γίνεται σε καθαρό O_2 2mbar, 3mbar και 3mbar, ενώ η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι 790°C , 829°C και 830°C για τις φάσεις 2201, 2212, 2223 αντίστοιχα. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιείται μονοκρυστάλλος SrTiO_3 (100). Τα διαγράμματα των ακτίνων-X δείχνουν προσανατολισμό του υμενίου με τον c-άξονα κάθετο στο υπόστρωμα, πράγμα που ευνοείται από τις κρυσταλλογραφικές σταθερές των δύο υλικών, και δεν εμφανίζουν ξένες φάσεις. Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δείχνουν ότι το υμένιο 2223 έχει ανομοιομορφη επιφάνεια με συσσωματώματα μεγέθους μέχρι και $1\mu\text{m}$, σε αντίθεση με το υμένιο 2212 που έχει καλή επιφανειακή μορφολογία. Οι θερμοκρασίες μετάβασης είναι 87K και 83K για τα υμένια 2212 και 2223 αντίστοιχα, ενώ το υμένιο 2201 δεν είναι υπεραγώγιμο μέχρι τους 4K, όπως προκύπτει από μετρήσεις εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας. Προσδιορίζεται επίσης η γραμμή αντιστρεψιμότητας σε υμένιο 2223 (για πρώτη φορά από μαγνητικές ιδιότητες) με μετρήσεις που έγιναν με μαγνητόμετρο SQUID.

Thin films of the three members of the superconducting series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$ ($n=1,2,3$) (for simplicity they will be referred to as 2201, 2212, 2223) are prepared by Diode Sputtering. Targets $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$, $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,3}\text{O}_{10}$ were used for the films 2201, 2212, 2223 respectively. The sputtering gas was pure Oxygen 2mbar- 3mbar, the substrate was SrTiO_3 (100), and the substrate temperature was 790°C , 829°C , 830°C for the 2201, 2212, 2223 phases respectively. X-ray patterns show c-axis orientation of the films and no other phases are present. SEM micrographs of the 2223 film show rough surface with precipitates even large as $1\mu\text{m}$, in contrast to the 2212 film which has smooth surface. Transition temperatures of the 2212 and 2223 films are 87K and 83K respectively, while 2201 film is not superconducting down to 4K, as determined by ac-susceptibility measurements. The irreversibility line of a 2223 film is determined from magnetic measurements (for the first time) with a SQUID magnetometer.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με την ανακάλυψη του υπεραγωγού $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ από τους Maeda et al.¹ μεγάλο ενδιαφέρον δόθηκε στην παρασκευή των υλικών αυτών σε συμπαγή μορφή (bulk), μονοκρυστάλλων, συρμάτων και ταινιών. Ωστόσο, η παρασκευή των υλικών αυτών σε μορφή λεπτών υμενίων αποδείχτηκε δύσκολη, λόγω του μεγάλου αριθμού στοιχείων που περιέχει και επειδή εύκολα σχηματίζονται και άλλες φάσεις εκτός της επιθυμητής. Γι' αυτό και δεν είναι πολλές οι αναφορές λεπτών υμενίων που περιέχουν καθαρή τη φάση και έχουν καλές υπεραγωγικές ιδιότητες.

Τα τρία πρώτα μέλη της σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$ ($n=1,2,3$) με ένα, δύο και τρία επίπεδα CuO_2 στην μοναδιαία κυψελίδα (αναφέρονται συνήθως ως 2201, 2212 και 2223) είναι υπεραγωγίμα με κρίσιμες θερμοκρασίες 10K, 85K και 110K αντίστοιχα. Μεγάλο ενδιαφέρον εμφανίζουν ειδικά οι ενώσεις αυτές λόγω της μεγάλης ανισοτροπίας τους (για παράδειγμα στην ένωση 2212 η απόσταση μεταξύ των διπλών επιπέδων (CuO_2 , CuO_2) - (CuO_2 , CuO_2) δύο διαδοχικών κυψελίδων είναι 15Å), η οποία οδηγεί σε μετασχηματισμούς του πλέγματος των φλαξονίων και σε αξιοσημείωτες αλλαγές φάσης, που το καθιστούν μία ειδική κατάσταση ύλης και ανοίγουν έτσι ένα μεγάλο πεδίο έρευνας.

Στην εργασία αυτή αναφέρεται η παρασκευή και των τριών μελών της σειράς (2201, 2212, 2223) με τη μέθοδο Diode - Sputtering. Τα υμένια χαρακτηρίζονται με ακτίνες-χ, με εναλλασσόμενη μαγνητική επιδεκτικότητα, με Ηλεκτρονικό μικρασκόπιο σάρωσης (SEM) και με μαγνητόμετρο SQUID.

ΣΥΝΘΕΣΗ

Λεπτά υμένια των υπεραγωγών $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ (2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) και $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) παρασκευάζονται με την τεχνική Diode - Sputtering. Κατά την μέθοδο αυτή παρασκευάζεται αρχικά ένα δισκίο (στόχος) από το υλικό που ενδιαφέρει και τοποθετείται σε μία κάθοδο (-). Στη συνέχεια δημιουργείται πλάσμα και ο στόχος βομβαρδίζεται από ιόντα. Τα άτομα που εξέρχονται από το στόχο εναποτίθενται σε κατάλληλο υπόστρωμα που έχει τοποθετηθεί απέναντι από το στόχο. Οι συνθήκες εναπόθεσης είναι:

Υμένιο 2201: Ο στόχος είναι διαμέτρου 5cm και έχει ονομαστική στοιχειομετρία $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$. Το ρεύμα της καθόδου είναι 150mA (380 V). Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιείται μονοκρυστάλλος SrTiO_3 (100) και η θερμοκρασία του κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης διατηρείται στους 790°C . Η πίεση είναι 2mbar καθαρού O_2 . Μετά το τέλος της εναπόθεσης γίνεται ανόπτυση του υμενίου μέσα στο θάλαμο στους 790°C και πίεση 6mbar για 30 λεπτά.

Υμένιο 2212: Ο στόχος διαμέτρου 5cm έχει ονομαστική στοιχειομετρία $\text{Bi}_{2.05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ και το ρεύμα της καθόδου είναι 400mA (340V). Η εναπόθεση γίνεται σε 3mbar καθαρού O_2 και η θερμοκρασία του υποστρώματος SrTiO_3 (100) είναι 830°C . Ακολουθεί ανόπτυση του υμενίου

σε δύο στάδια: 30 λεπτά στη θερμοκρασία της εναπόθεσης (830°C) και σε πίεση 3.2mbar O₂ και στη συνέχεια 15 λεπτά στους 500°C στη χαμηλή πίεση των 210⁻² mbar O₂. Το πρώτο στάδιο στοχεύει στην υπεροξυγόνωση του υμενίου, ενώ στη συνέχεια το δεύτερο στάδιο οδηγεί (όπως πιστεύεται) σε βέλτιστη συγκέντρωση O₂.

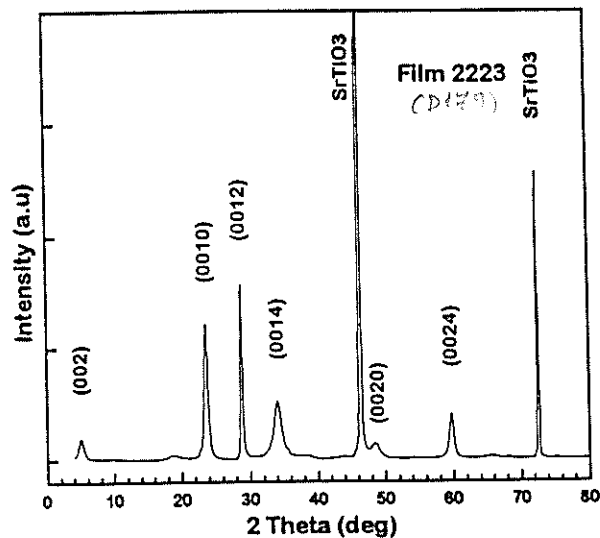
Υμένιο 2223: Ο στόχος διαμέτρου 5cm έχει ονομαστική στοιχειομετρία Bi_{2.05}Sr₂Ca₂Cu_{3.3}O₁₀ (ωστόσο είναι κρυσταλλωμένος στη φάση Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, όπως έδειξαν οι ακτίνες-χ), το ρεύμα της καθόδου είναι 300mA (300V), η πίεση 3mbar O₂ και η θερμοκρασία του SrTiO₃ υποστρώματος 828°C. Η διαδικασία ανόπτυσης είναι 30 λεπτά στους 828°C σε 6mbar O₂ και ακολούθως 90 λεπτά στους 820°C και σε 6mbar O₂.

ΜΕΛΕΤΗ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Διαγράμματα ακτίνων-χ των υμενίων 2201, 2212 και 2223 φαίνονται στο σχήμα 1. Στα διαγράμματα εμφανίζονται μόνο οι (001) ανακλάσεις των φάσεων Bi₂Sr₂Cu₁O₆, Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ and Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ αντίστοιχα, είναι δηλαδή προσανατολισμέ-να με τον c-άξονα κάθετο στο υπόστρωμα και επιπλέον δεν περιέχουν ξένες φάσεις. Από τις θέσεις των κορυφών υπολογίζεται ο c-άξονας, των υμενίων: c(2201)=24.54Å, c(2212)=30.86Å c(2223)=37.03.

Η επιφανειακή μορφολογία των υμενίων μελετήθηκε με το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το υμένιο 2212 έχει ομοιόμορφη επιφάνεια (σχήμα 2α) ενώ το υμένιο 2223 εμφανίζει συσσωματώματα που το μέγεθός τους φτάνει το 1μ (σχήμα 2β). Τα

συσσωματώματα αυτά μπορεί να δημιουργούνται εξαιτίας της περίσσειας Cu που υπήρχε στο στόχο Bi_{2.05}Sr₂Ca₂Cu_{3.3}O₁₀, η οποία χρησιμοποιήθηκε για να ευνοήσει το σχηματισμό της 2223 φάσης έναντι των 2212 και 2201. Τα υμένια 2212 και 2223 έχουν θερμοκρασίες μετάβασης Tc^{onset}=87K και Tc^{onset}=83K αντίστοιχα, ενώ το υμένιο 2201 δεν είναι υπεραγωγίμο μέχρι τους 4K, όπως φαίνεται στις μετρήσεις της εναλλασσόμενης

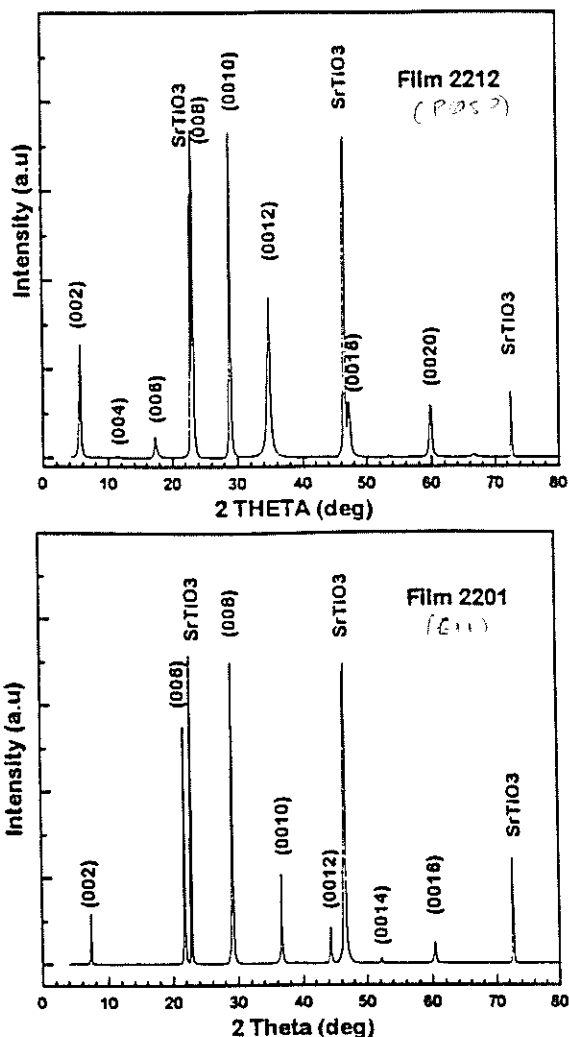


μαγνητικής επιδεκτικότητας (σχήμα 3). Το εύρος των μεταβάσεων $\Delta T_c = T(90\%) - T(10\%)$ είναι 8K για το υμένιο 2212 και 5K για το υμένιο 2223.

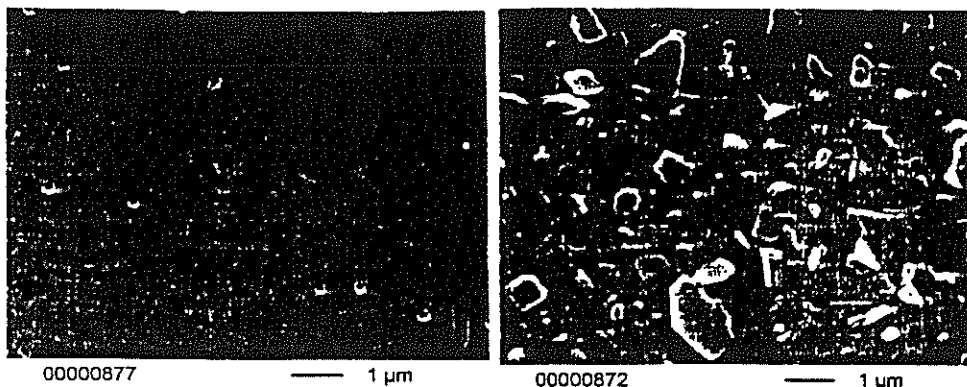
ΓΡΑΜΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΟΤΗΤΑΣ

Προσδιορισμός της γραμμής αντιστρεψιμότητας (irreversibility line) σε υμένιο $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ γίνεται για πρώτη φορά από τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Βρόχοι υστέρησης ενός υμενίου $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ το οποίο είχε θερμοκρασία μετάβασης 84K λαμβάνονται σε διάφορες θερμοκρασίες (5K, 10K, 20K, 30K, 35K, 40K, 45K, 50K, 60K και 65K) με ένα μαγνητόμετρο SQUID Quantum Design. Η μαγνήτιση του υλικού είναι αντιστρεπτή για πεδία μεγαλύτερα από μία χαρακτηριστική τιμή, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ονομάζεται πεδίο αντιστρεψιμότητας $H_{irr}(T)$. Η γραμμή $H_{irr}(T)$, που προσδιορίστηκε

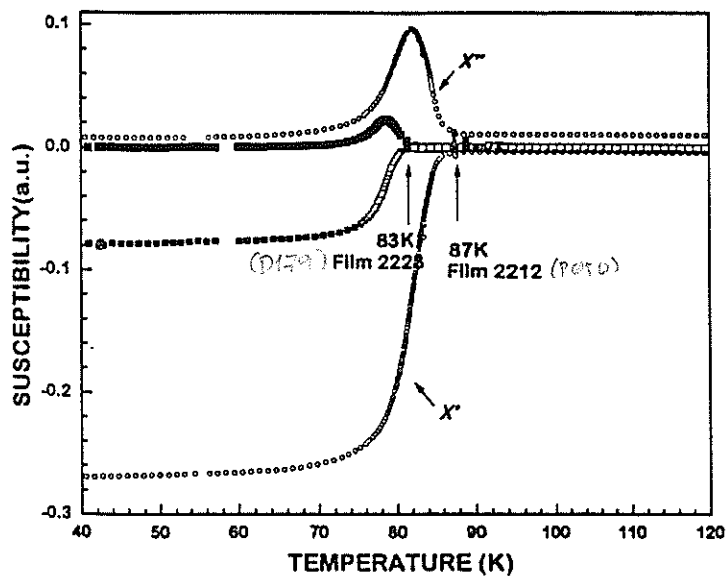
για πρώτη φορά από τους Muller-Takahige και Bednorz στο σύστημα LaBaCuO_2 βρίσκεται μέσα στην μικτή κατάσταση του μαγνητικού διαγράμματος φάσεων και διαχωρίζει την κατάσταση μηδενικής αντίστασης και μαγνητικά μη αντιστρεπτής, από μία κατάσταση όπου εμφανίζεται πτώση τάσης και η οποία είναι μαγνητικά αντιστρεπτή. Η μετάβαση αυτή σχετίζεται με το ξεκάρφωμα των φλαζονίων³, η κίνηση των οποίων συνοδεύεται από πτώση τάσης, αλλά έχει αποδοθεί επίσης και στο λιώσιμο του πλέγματος των φλαζονίων⁴, καθώς και σε σχηματισμό υαλώδους κατάστασης.⁵



Σχήμα 1. Ακτίνες-χ υμενίων 2201, 2212, 2223.

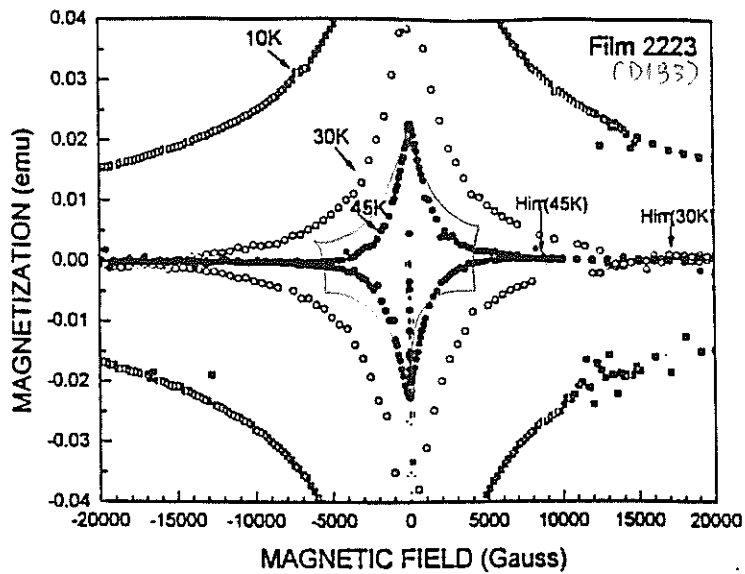


Σχήμα 2α. Εικόνα SEM υμενίου 2212 Σχήμα 2β. Εικόνα SEM υμενίου 2223

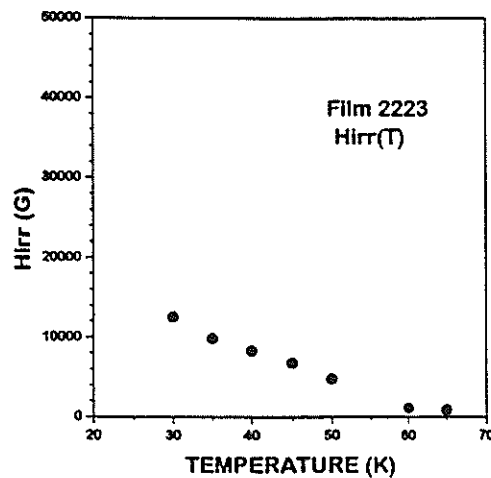


Σχήμα 3. Εναλλασ. μαγνητική επιδεκτικότητα

Στο σχήμα 4 φαίνονται ενδεικτικά ορισμένοι βρόχοι υστέρησης του υμενίου $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, ενώ στο σχήμα 5 φαίνεται η γραμμή αντιστρεψιμότητας. Τα αποτελέσματα αυτά είναι συμβατά με αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από μονοκρυστάλλους $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ ^{6,7}. Το πεδίο αντιστρεψιμότητας H_{irr} (T) σε θερμοκρασίες μικρότερες από 20K είναι μεγαλύτερο από 5T, που είναι το μέγιστο πεδίο που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε στο μαγνητόμετρο SQUID και μικραίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, φτάνοντας την τιμή των 700Gauss σε $T=60\text{K}$.



Σχήμα 4. Βρόχοι υστέρησης υμενίου 2223



Σχήμα 5. Η Irreversibility line υμενίου 2223

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys, 27 (1988) L209.
2. K.A Mueller, M. Takashige and J.G. Bednorz, Phys.Rev.Lett, 58, 1143 (1987)
3. A. Houghton, R.A. Pelcovits and A. Sudba, Phys.Rev.B. 40, 6763 (1989)
4. M.P.A. Fisher, Phys. Rev. Lett. 62, 1415 (1989).
6. F. Iga, A. K. Grover, Y. Yamaguchi, Y. Nishihara, M. Goyal and S.V. Bhat, Phys. Rev. B, 51, 8521 (1995).
7. A. Schilling, R. Jiu, J. D. Guo and H. R. Ott, Phys. Rev. Lett, 71, 1899 (1993)