

# ГИГАНТСКАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В ИНТЕРФЕЙСЕ CuO–Cu И ЕЕ ВТСП-ПОДОБНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

*В. В. Осипов\**, *И. В. Кочев*, *С. В. Наумов\*\**

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 16 января 2001 г.

Исследованы температурные зависимости электропроводности и вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, представляющих собой монокристаллы CuO, на естественные грани которых нанесена термическим испарением в вакууме или электролизом пленка Cu. Показано, что после электротермического или термического отжига электропроводность, отнесенная к пленкам Cu, возрастает многократно вплоть до  $1.5 \cdot 10^5$  раз и более по сравнению с контрольными пленками Cu на ситалле. Полученные результаты объясняются образованием между CuO и Cu интерфейсного слоя, природа высокой электропроводности которого в настоящее время неясна. Предполагается, что связанная с этим слоем гигантская электропроводность, ее ВТСП-подобное изменение с температурой и нелинейность ВАХ могут быть обусловлены формированием сверхпроводящих областей с критическими температурами, значительно превышающими 400 К.

PACS: 68.35.-p, 73.40.-c, 74.76.-w, 74.80.Dm

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема повышения критических температур ВТСП-материалов продолжает оставаться одним из самых актуальных направлений современной физики.

Ранее в соединениях на основе CuO разными авторами наблюдались ВТСП-подобные резкие уменьшения сопротивления при понижении температуры. Так, в [1] сообщалось о наблюдении уменьшения сопротивления в обогащенных медью поликристаллах  $\text{CuO}_{1-x}$  в интервале температур 180–220 К. В [2] сообщалось о наблюдении ВТСП-подобного уменьшения сопротивления в пленках Y-Ba-Cu-O, обогащенных медью, в том же температурном интервале. В предыдущей работе одного из авторов [3] на поликристаллах  $\text{CuO}_{1-x}$  также наблюдались различные ВТСП-подобные аномалии в электрических, магнитных и других свойствах в интервале температур 200–300 К.

Однако отличительными чертами всех этих

результатов являлись временная нестабильность, невоспроизводимость от образца к образцу, а также исчезновение эффекта после нескольких температурных циклов измерений в исследуемом интервале. Как характеристика этих явлений возник даже термин «невоспроизводимая сверхпроводимость».

С другой стороны, в цикле работ, где базовой является работа [4], авторами сообщается о хорошо воспроизводимых результатах, связанных с особенностями зависимостей  $R(T, H, I)$  и производных  $dR/dI$  и  $dR/dH$ . На основе изучения этих зависимостей в [4] прослежена эволюция электронных свойств образцов купратов  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (Ln = La, Nd, Gd, Dy, Lu) по мере удаления их от диэлектрического состояния с ростом  $\delta$  и приближении к порогу перколяционной сверхпроводимости.

Обнаруженные особенности на зависимостях  $R(T, H, I)$  и производных  $dR/dI$  и  $dR/dH$  позволили авторам работы [4] предположить образование в исследованных системах областей с локализованной сверхпроводимостью с широкой функцией распределения локальных критических температур вплоть до 160–180 К. Приведенные в работе оценки

\*E-mail: osipov@imp.uran.ru

\*\*E-mail: viglin@imp.uran.ru

показывают также возможность образования локализованной сверхпроводимости с критическими температурами вплоть до 400–800 К. В развитие этих представлений в [5] более отчетливо по сравнению с [4] намечены контуры сценария с изложением процессов формирования жаростойкой филаментарной сверхпроводимости с  $T_c = 800\text{--}1000$  К в ферромагнитно-упорядоченных страйпах.

В последнее время в углеродных материалах обнаружены аномалии намагниченности, которые могут быть объяснены проявлениями локализованной высокотемпературной сверхпроводимости. Так, в [6] сообщается об обнаружении индуцированных магнитным полем незатухающих токов в образцах фрагментов катодных углеродных депозитов с высоким содержанием многослойных нанотрубок и о захвате магнитного потока, подобно тому как это происходит в многосвязной сверхпроводящей структуре. При гелиевых температурах авторами работы [6] не зафиксировано уменьшения во времени захваченного магнитного потока за 20 ч. При промежуточной (30 К) и комнатной температурах захваченный магнитный поток затухал с характерными временами соответственно 150 и 15 ч.

В [7] сообщается об одновременном существовании характерных как для сверхпроводимости, так и для ферромагнетизма петель гистерезиса (при разных ориентациях магнитного поля относительно характерных направлений роста) в образцах пиролитического графита с высокой степенью упорядоченности, при температурах измерений как выше, так и ниже комнатной. Авторы работы [7] отмечают, что обнаруженное ими поведение диамагнитного сигнала очень похоже на петли гистерезиса для ВТСП-купратов. По их мнению, полученные результаты во всем интервале исследованных температур (до 400 К) вряд ли могут быть объяснены чем-то другим, кроме как локализованной (интерфейсной) сверхпроводимостью, возникающей, например, на границах кристаллитов. Отметим, что общий относительный объем сверхпроводящей фазы в [6, 7] был мал и не приводил к перколяционной сверхпроводимости или гиперпроводимости измеряемых образцов.

В предыдущей работе [8] сообщалось о первом наблюдении гигантской электропроводности в интерфейсе монокристаллов  $\text{CuO}$  и пленок  $\text{Cu}$ , нанесенных термическим испарением в вакууме. Эффект гигантской электропроводности предположительно объясняется образованием в интерфейсе сверхпроводящих областей, шунтирующих пленку  $\text{Cu}$ . При интерпретации полученных экспериментальных ре-

зультатов необходимо было предположить, что такая ВТСП-структура обладает критической температурой  $T_c$ , значительно превышающей 400 К.

В данной работе сообщается о продолжении исследований электропроводности образцов, полученных нанесением пленок  $\text{Cu}$  на естественные зеркальные грани монокристаллов  $\text{CuO}$  посредством как термического испарения, так и электролитическим методом.

## 2. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Было приготовлено несколько серий образцов  $\text{CuO-Cu}$ . Размеры монокристаллов  $\text{CuO}$  составляли  $(3\text{--}7) \times (0.5\text{--}1.5) \times (0.5\text{--}1.5)$  мм<sup>3</sup>. Исходные монокристаллы промывались в спирте, затем в дистиллированной воде. Перед термическим напылением проводилось также ионное травление их поверхностей. Толщина пленок  $\text{Cu}$  составляла 4000 Å для первой и второй серий и 1000 Å для третьей серии. Одновременно на ситалловые подложки напылялись также контрольные пленки  $\text{Cu}$ . Температура подложек при напылении в первой серии была 200 °С, во второй серии — 350 °С, время напыления в обоих случаях — несколько десятков секунд. Для третьей серии температура подложек составляла 200 °С, общее время напыления и отжига при этой температуре — 30 мин. Далее к полученным медным пленкам с помощью ультразвукового паяльника припаивались как токовые, так и потенциальные индиевые контакты. Так как температура плавления индия 426 К, то все измерения проводились в интервале температур 73–420 К. При этом прокачной криостат за счет испарения азота при пониженном давлении позволял получать пониженные температуры по сравнению с температурой кипения азота при нормальном давлении.

Четвертая серия образцов была получена посредством электролитического осаждения меди из водного раствора  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ . Плотность электролитического тока при этом была около 0.1 А/см<sup>2</sup>. При меньших плотностях сплошная пленка по всей поверхности не возникала. Причинами этого могут являться как электрическая неоднородность монокристаллов  $\text{CuO}$ , так и вариации электрических свойств по поверхности монокристаллов. При плотности тока более 0.1 А/см<sup>2</sup> пленка осаждается по всей грани монокристалла, однако имеет при этом зернистую структуру из отдельных плотноуложенных приблизительно шарообразных зерен меди, причем отдельные зер-

на имели размеры 0.01 мм и менее. «Электрическая» толщина этих пленок, исходя из полученных значений сопротивления и плоских геометрических размеров, составляла 0.4–4 мкм.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Были получены следующие результаты. Термически напыленные контрольные пленки Cu на ситалле при комнатной температуре в первых трех сериях обладали удельным сопротивлением на 20–25% большим, чем справочное значение  $\rho = 1.55 \cdot 10^{-6}$  Ом·см для чистой меди. Зависимость  $\rho(T)$  для контрольной пленки Cu приведена на рис. 1. Зависимости  $\rho(T)$  для всех образцов CuO–Cu из первой серии с параметрами напыления  $T_d = 200^\circ\text{C}$ ,  $\tau_d \approx 10$  с), кроме одного, обозначаемого далее как CuO–Cu № 1 (или № 1), в исследованном температурном интервале 73–420 К как количественно, так и качественно были аналогичны кривой  $\rho(T)$  для пленок Cu на ситалловой подложке CuO. Этот результат был вполне ожидаемым, так как CuO по сравнению с пленками Cu фактически является изолятором. Так, для монокристаллов CuO удельное сопротивление  $\rho_{300\text{ K}} \approx 10^2$  Ом·см при 300 К и  $\rho_{100\text{ K}} \approx 10^{10}$  Ом·см при 100 К, а при 77 К оно неизмеримо велико [9]. Зависимость  $\rho(T)$  для образца CuO–Cu № 1 приведена на рис. 1. Обнаружено уменьшение сопротивления в 199 раз по сравнению с контрольной пленкой при комнатной температуре. Кроме того, как видно из рис. 1, зависимость  $\rho(T)$  имеет качественно другой характер, чем для контрольной пленки Cu.

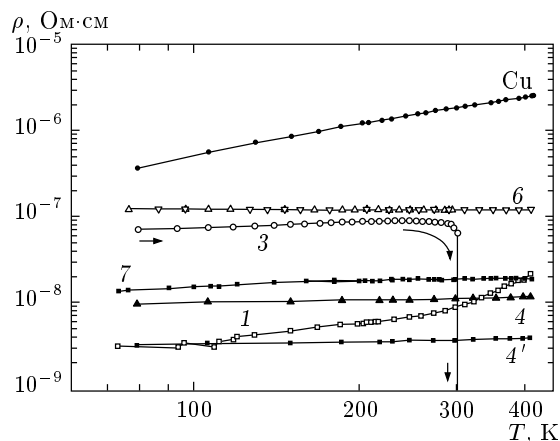


Рис. 1. Зависимости  $\rho(T)$  для пленок Cu на ситалле (кривая Cu) и образцов Cu–CuO (1, 3, 4, 4' из первой серии и 6, 7 из второй)

Остальные образцы из первой серии были подвергнуты электротокковому отжигу, при котором через токовые контакты пропускался импульсный ток до нескольких ампер длительностью до нескольких десятков микросекунд или постоянный ток до нескольких сот миллиампер в течение 1–3 с. Отжиг проводился в криостате при комнатной температуре в атмосфере газообразного азота. При этом пленка Cu, исходя из зависимости  $\rho(T)$  для Cu, нагревалась приблизительно до 300–400 °С. Монокристалл CuO и массивные токовые и потенциальные контакты при этом нагревались за счет своей тепловой инерции значительно меньше. Во всяком случае, индиевые контакты при этом не плавилась. Отметим, что токовые контакты были более массивными, чем потенциальные, и имели вид поперечных полосок во всю ширину пленки. Потенциальные контакты на разных образцах были как точечные, так и в виде поперечных полосок через всю ширину образца. В результате все пленки последовательно уменьшали свое сопротивление после каждого отжига в несколько или несколько десятков раз. При попытках возможно больше уменьшить сопротивление пленок Cu на CuO большинство из них сторело. Так, медь могла просто испариться при перегреве, могла окислиться до CuO или Cu<sub>2</sub>O. В этих случаях напряжение на потенциальных контактах соответствовало удельному сопротивлению измеряемого в данный момент монокристалла CuO. Наиболее интересный результат был получен для образца CuO–Cu № 3. До отжигов напряжение на потенциальных контактах этого образца составляло 15 мВ при измерительном токе 50 мА и при комнатной температуре. После двух отжигов его сопротивление последовательно уменьшилось в семь, в два, а затем еще в 1.4 раза. При этом зависимость  $\rho(T)$  для этого образца также перестала быть аналогичной кривой для Cu. Затем во время измерения зависимости  $\rho(T)$  при нагреве от 77 К в районе комнатной температуры в течение нескольких секунд сопротивление образца № 3 плавно уменьшилось до приборного нуля, т. е. включение и выключение измерительного тока величиной 50 мА не приводило к изменению напряжения на потенциальных контактах при максимальной чувствительности цифрового вольтметра 0.1 мкВ. При этом среднее удельное сопротивление пленки уменьшилось по сравнению с первоначальным значением более чем в  $1.5 \cdot 10^5$  раз. При попытке измерения критического тока образца № 3 один из токовых контактов и часть пленки Cu вблизи него выгорели. Далее, между оставшимися токовым и потенциальными контактами к пленке Cu был припаян еще один

контакт, и на оставшейся части образца CuO–Cu также были проведены четырехконтактные измерения  $\rho(T)$ . Результат этих измерений представлен на рис. 1 (кривая 4). Так, при комнатной температуре величина  $\rho$  уменьшилась по сравнению с контрольной пленкой примерно в 160 раз, а относительное изменение  $\rho$  в интервале температур 73–421 К составило не 7.44, как для контрольной пленки Cu, а примерно 25%.

Различие отношений  $\rho_{Cu}/\rho_{№3} > 1.5 \cdot 10^5$  и  $\rho_{Cu}/\rho_{№4} \approx 160$  может свидетельствовать о частичном разрушении высокопроводящего слоя при неконтролируемом (выше 400 °C) перегреве образца.

После нескольких циклов термоциклирования в измеряемом интервале температур 73–420 К величина  $\rho_{Cu}/\rho_{№4}$  при  $T = 293$  К уменьшилась еще в три раза. Зависимость  $\rho(T)$  для этого случая приведена на рис. 1, кривая 4'.

Следует отметить, что для всех исследуемых образцов, особенно при температурах  $T = 373$ –420 К, наблюдалась тенденция к дальнейшему уменьшению сопротивления. Сопротивление уменьшалось также в течение нескольких месяцев пробных измерений на одном образце.

Все образцы из второй серии (кривые 6 и 7 на рис. 1,  $T_d = 350$  °C,  $\tau_d \approx 10$  с) сразу после напыления уже имели меньшее сопротивление, чем контрольные пленки. Электроотжиг в этом случае также мог приводить к уменьшению сопротивления, но всего лишь в несколько раз.

Необходимо отметить также, что на нескольких образцах сопротивление измерялось не только четырехконтактным, но и двухконтактным способом, при котором к токовым контактам припаивались дополнительные потенциальные контакты для исключения сопротивления подводящих проводов. Результаты измерения сопротивления образцов двухконтактным и четырехконтактным способами совпали.

Для всех отожженных образцов первой и второй серий, кроме образца № 1, не было обнаружено какого-либо влияния магнитного поля  $H \leq 20$  кЭ на электропроводность. В случае образца № 1 электропроводность зависела от магнитного поля, не являлась однозначной функцией  $T$  и  $H$  и определялась термомагнитной предысторией образца. Зависимости  $R(T)$  для образца CuO–Cu № 1 в магнитных полях 0 и 20 кЭ приведены на рис. 2. Видна существенная разница зависимостей  $R(T)$  при нагревании и охлаждении в магнитном поле. При нагревании и около 340 К сопротивление было приблизительно в 50 раз меньше, чем в отсутствие магнитного поля или примерно в  $10^4$  раз меньше, чем сопротивление

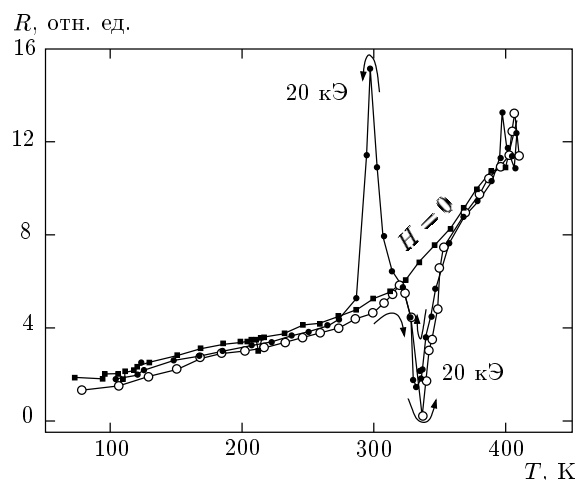


Рис. 2. Зависимости  $R(T)$  для образца Cu–CuO № 1 при нагревании и охлаждении в магнитном поле

контрольной пленки на ситалле. Зависимости  $R(T)$  не имели пиковых изменений при периодическом включении и выключении магнитного поля и одновременном изменении температуры, причем диапазон изменений  $R$  в этом случае был в десятки раз меньше, т. е. вид зависимости  $R(T)$  определялся термомагнитной предысторией образца. Для проверки достоверности изображенной на рис. 2 зависимости  $R(T)$  эти измерения были проведены несколько раз. Отмечена полная воспроизводимость результатов.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись как с помощью импульсной методики (в режиме генератора тока), так и на постоянном токе. В последнем случае применялась обычная методика амперметра–вольтметра при малых токах и напряжениях. Импульсы тока формировались тиристорным генератором: один тиристор через низкоомную нагрузку подключал накопительный конденсатор к образцу, другой, спустя заданное время, определяющее длительность импульсов, шунтировал образец. В данных экспериментах длительность импульсов варьировалась в пределах 20–200 мкс, величина тока достигала 100 А и более. При необходимости импульс с потенциальных контактов усиливался широкополосным усилителем Уп1рап-232В, верхняя граница полосы усиления выбиралась так, чтобы подавить микросекундные выбросы по фронтам импульса, связанные с включением и выключением тока, с соответствующим быстрым изменением магнитного поля вокруг образца ( $H \propto I$ ) и, следовательно, с возникновением электромагнитной наводки на потенциальных контактах ( $U \propto dI/dt$ ). Величина токовой наводки на потенциальных контактах была раз-

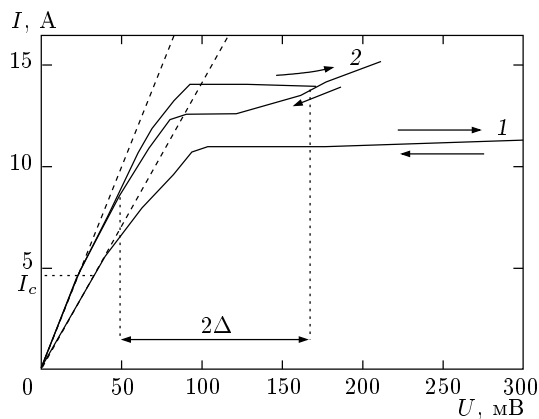


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики образца Cu-CuO № 6: до (кривая 1) и после (кривая 2) электроимпульсного отжига при  $T = 300$  К

ной для разных образцов и зависела от взаимного расположения токовых и потенциальных проводников.

После стробирования потенциальных и токовых импульсов с помощью двухканальной стробоскопической приставки можно было записывать ВАХ на двухкоординатном самописце.

Вольт-амперные характеристики образца CuO-Cu № 1 и их особенности описаны подробно в [8].

Для всех образцов ВАХ, измеренные на постоянном токе, также были линейны в диапазоне до нескольких десятков микровольт.

На рис. 3 приведены ВАХ образца № 6. Видно, что после достижения критического тока, при котором происходит первое заметное отклонение от закона Ома, это отклонение все более увеличивается, пока ВАХ не превращается, наконец, в практически параллельную оси напряжений линию (кривая 1). Отметим, что такие горизонтальные участки ВАХ наблюдались для всех образцов. При достаточно малых напряжениях на образце (приблизительно в десять раз превышающих напряжения, приведенные на рис. 3) ВАХ была обратима. При больших напряжениях импульсов произошел необратимый отжиг образца, и его ВАХ с характерным гистерезисом (рис. 3, кривая 2) напоминает джозефсоновскую характеристику для двухчастичного туннелирования на одиночном туннельном переходе. Исходя из этой аналогии на рис. 3 выделен участок  $2\Delta$ , где  $\Delta$  — ширина щели. Аналогичные особенности ВАХ фиксировались также и на других образцах.

На рис. 4 приведены зависимости критического

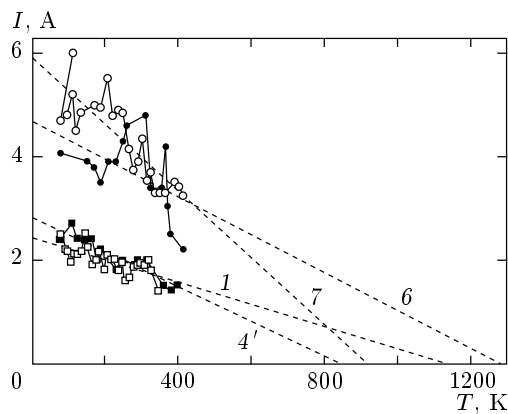


Рис. 4. Зависимости  $I_c(T)$  для образцов Cu-CuO №№ 1, 4', 6, 7. Штриховыми линиями изображена линейная экстраполяция экспериментальных точек на температурную ось

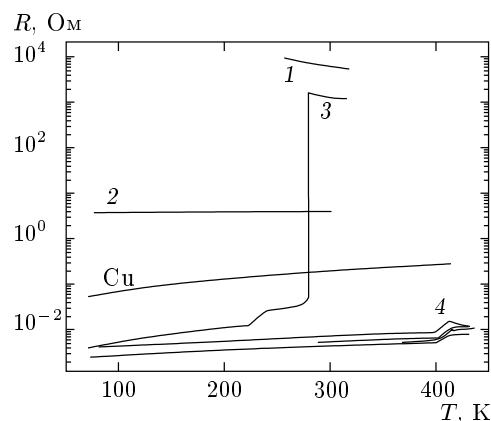
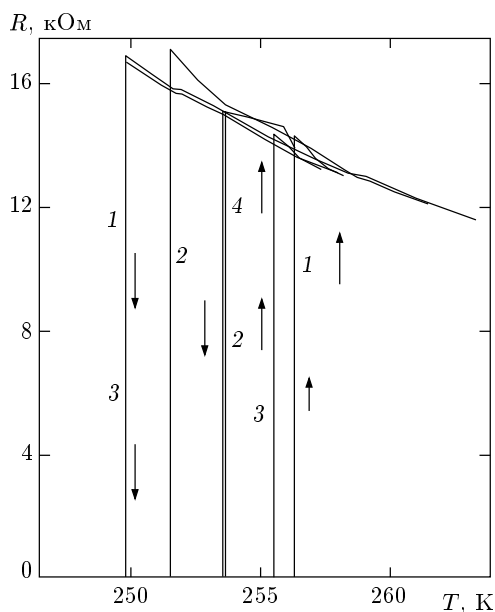


Рис. 5. Эволюция температурных зависимостей сопротивления образца Cu-CuO № 8 при последовательных электроимпульсных отжигах

тока от температуры для образцов №№ 1, 4', 6, 7. Линейная экстраполяция экспериментальных точек на температурную ось дает для этих образцов величину  $T_c \approx 800-1100$  К. Интересно отметить, что построенная в логарифмических координатах экстраполяция зависимости  $\rho(T)$  для образца № 1 пересекается с зависимостью  $\rho(T)$  для контрольной пленки Cu приблизительно при тех же температурах.

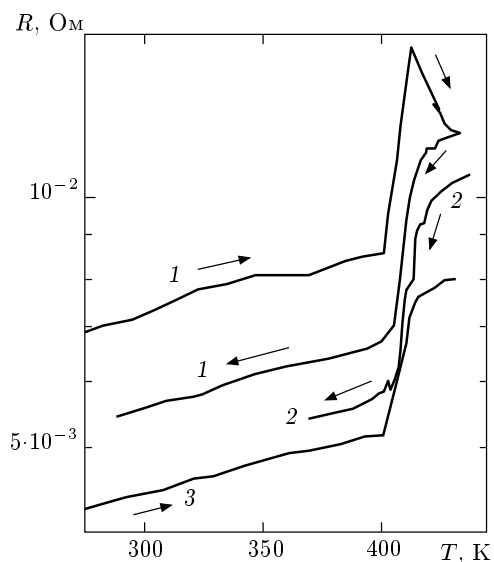
Образцы CuO-Cu из третьей серии (температура напыления  $T_d = 200^\circ\text{C}$ , время отжига  $\tau_a \approx 1800$  с, толщина  $1000 \text{ \AA}$ ) характеризовались полным или частичным окислением (растворением) пленки Cu на CuO в вакууме. Например, пленка Cu могла прореагировать с CuO с образованием  $\text{Cu}_2\text{O}$  или какого-либо другого соединения меди с кислородом. При



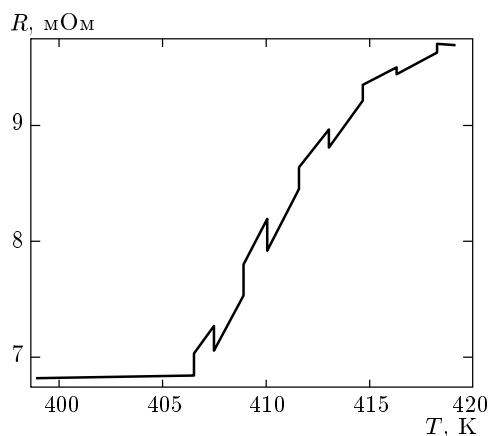
**Рис. 6.** Серия ВТСП-подобных переходов на образце Cu-CuO № 8 при  $T = 250-255$  К. Цифрами у кривых и стрелками показаны порядковый номер измерения и направление изменения температуры

этом контрольные пленки на ситалле никак не изменились. Этот эксперимент показывает, что характерная длина взаимопроникновения атомов меди и кислорода в интерфейсе CuO-Cu составляет примерно  $1000 \text{ \AA}$  при характерном времени диффузии 1800 с. Однако для двух из пяти образцов посредством электроимпульсного отжига также удалось добиться существенных изменений как электропроводности, так и температурных зависимостей сопротивления. На рис. 5 приведена эволюция сопротивления образца CuO-Cu, обладавшего наиболее существенными изменениями электропроводности в результате электроимпульсных отжигов. До отжигов зависимость  $R(T)$  соответствовала зависимости  $R(T)$  для монокристалла CuO с соответствующей энергией активации около 0.3 эВ (кривая 1 на рис. 5). После отжига была получена зависимость  $R(T) = \text{const}$  (кривая 2), как и для образцов первой и второй серий, однако при этом  $R > R_{Cu}$  — сопротивления контрольной пленки Cu на ситалле аналогичных размеров. Дальнейшее электроимпульсное воздействие привело к ВТСП-подобному поведению зависимости  $R(T)$  с резким уменьшением сопротивления (примерно в  $10^5$  раз, кривая 3 на рис. 5), при этом сопротивление оказывается в 25 раз меньше, чем сопротивление контрольной пленки Cu.

На рис. 6 приведена последовательность та-



**Рис. 7.** Серия ВТСП-подобных переходов на образце Cu-CuO № 8 при  $T = 400$  К



**Рис. 8.** Влияние периодического включения ( $H = 20$  кЭ) и выключения магнитного поля на ВТСП-подобный переход образца Cu-CuO № 8 при  $T = 400$  К

ких изменений сопротивления образца № 8 при циклическом нагревании и охлаждении. Видно, что ВТСП-подобные уменьшения сопротивления происходят в интервале 250–255 К. Последующий электроимпульсный отжиг привел к дальнейшему уменьшению сопротивления (группа кривых 4 на рис. 5). Так, при комнатной температуре сопротивление образца уменьшилось по сравнению с контрольной пленкой Cu примерно в 50 раз. ВТСП-подобное уменьшение сопротивления (приблизительно в два раза) происходило уже при  $T \approx 400$  К. Термоцикли-

рование вблизи температуры  $T \approx 400$  К приводило к дальнейшему уменьшению сопротивления образца № 8, как это показано на рис. 7 для группы кривых 4 на рис. 5. Результат влияния магнитного поля на ВТСП-подобное изменение сопротивления при  $T \approx 400$  К приведен на рис. 8. Так как сопротивление в районе  $T \approx 400$  К «плыло», уменьшаясь со временем, влияние магнитного поля на ВТСП-подобный переход изучалось при периодическом включении и выключении магнитного поля, как это изображено на рис. 8. Видно, что включение магнитного поля  $H = 20$  кЭ приводит к уменьшению температуры ВТСП-подобного перехода примерно на 0.7 К. Дальнейшее электроимпульсное воздействие на образец № 8 привело снова к зависимости  $R(T)$ , характерной для монокристалла CuO и в точности подобной изображенной на рис. 5, кривая 1. Дальнейший отжиг уже не вызывал отклонения от кривой 1 на рис. 5.

Отметим также, что сильное влияние транспортного тока достаточно большой плотности и длительности на электрические свойства поликристаллического ВТСП-материала  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , на температурную зависимость его сопротивления и на температуру сверхпроводящего перехода было отмечено в [10]. Так, температура перехода могла изменяться от нуля примерно до 90 К. Полученные результаты объяснялись перераспределением ионов кислорода по фазово-неоднородному образцу.

Как отмечалось выше, электролитически осажденные пленки имели зернистую структуру, состоящую из отдельных плотноуложенных приблизительно шарообразных зерен меди, причем отдельные зерна имели размеры 0.01 мкм и менее. Поэтому не существует сплошного интерфейса CuO–Cu по поверхности монокристалла. Высокопроводящий интерфейс может образовываться в этом случае лишь на нижней границе зерна Cu и монокристалла CuO. Сформированная таким образом пленка Cu может шунтироваться лишь частично. Таким образом, при измерениях электропроводности часть измерительного тока будет проходить по интерфейсу, а затем по включенным последовательно с интерфейсами зернам Cu и контактам между ними. Следовательно, в этом случае можно ожидать лишь снижения сопротивления такой пленки Cu, однако температурная зависимость сопротивления пленки должна быть аналогична соответствующей кривой для меди. Для измерений при более высоких температурах контакты для электролитически осажденных образцов припаивались припоем ПОС-30 с температурой плавления 530 К.

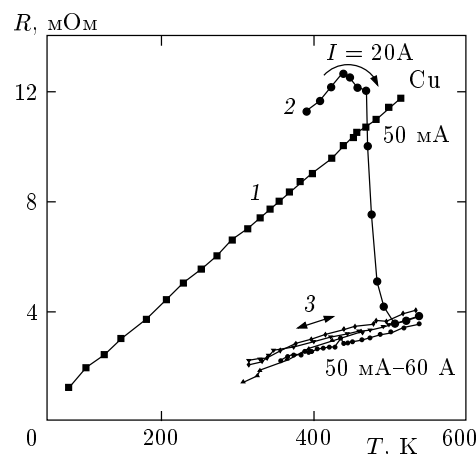


Рис. 9. Эволюция температурных зависимостей сопротивления для электролитически осажденного образца Cu–CuO № 1 при одновременном воздействии температуры и мощных электрических импульсов

На рис. 9 изображена зависимость сопротивления электролитически осажденной пленки образца Cu–CuO № 1 от температуры, измеренная в атмосфере газообразного гелия. Толщина пленки при этом составляла примерно 4 мкм. Видно, что при малом измерительном токе 50 мА пленка на CuO имеет характерную для меди температурную зависимость сопротивления (кривая 1). При измерении этой зависимости на импульсном токе величиной 20 А и при  $T > 430$  К (кривая 2) вследствие одновременного действия термо- и электроимпульсного отжига происходит четырехкратное уменьшение сопротивления, что соответствовало бы сорокакратному уменьшению сопротивления для приведенных выше толщин пленок 4000 Å. Далее при всех величинах измерительных токов (50 мА–60 А) температурная зависимость уменьшившегося сопротивления продолжает оставаться характерной для меди (кривые 3).

На рис. 10 изображена эволюция температурных зависимостей сопротивления электролитически осажденной пленки образца Cu–CuO № 2 в результате действия электроимпульсных отжигов. До отжига зависимость  $R(T)$  аналогична кривой для Cu, «электрическая» толщина пленки составляет 0.4 мкм (кривая Cu). После первого отжига и нагрева образца до 500 К наблюдаются ВТСП-подобные уменьшения сопротивления на 3.5 порядка при температурах 350–400 К (группа кривых 1 на рис. 10). После второго отжига и нагрева образца до 500 К наблюдаются ВТСП-подобные уменьшения сопротив-

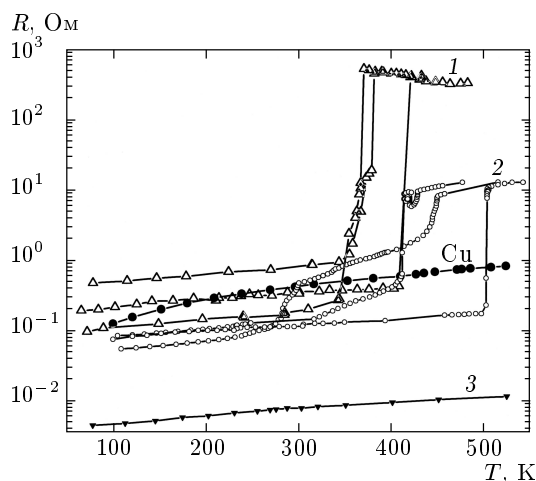


Рис. 10. Эволюция температурных зависимостей сопротивления электролитически осажденного образца Cu–CuO № 2 при последовательных электроимпульсных отжигах

ления при  $T = 400\text{--}500$  К (группа кривых 2 на рис. 10). Третий отжиг и нагрев до 500 К приводит к дальнейшему уменьшению сопротивления более чем в 50 раз (кривая 3) по сравнению с первоначальным сопротивлением пленки Cu. При этом можно предполагать, что ВТСП-подобный переход сместился в сторону еще более высоких температур. Отметим, что для образца № 2 вследствие совместного действия высокой температуры  $T = 500$  К и электроимпульсных отжигов наблюдалось изменение внешнего вида пленки Cu — она потемнела, что свидетельствовало об образовании какого-то нового соединения типа  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ , хотя визуально были заметны отдельные островки собственно Cu. Мы предполагаем далее провести рентгеновские и оже-исследования разнообразных интерфейсов Cu–CuO и возникающих при этом соединений.

На рис. 11 приведены результаты электроимпульсного отжига электролитически осажденной на монокристалл CuO пленки Cu толщиной около 1 мкм при комнатной температуре в атмосфере газообразного гелия. Видно, что ее сопротивление убывает более чем в шесть раз с образованием S-образной ВАХ (кривая 1, затем кривая 2). Дополнительный отжиг импульсами тока до 120 А приводит к дальнейшему уменьшению сопротивления (кривая 3) более чем в 30 раз по сравнению с первоначальной величиной. При приведении толщины пленки к  $4000 \text{ \AA}$  сопротивление должно уменьшиться более чем в 75 раз.

Предпринимались также попытки изготовить

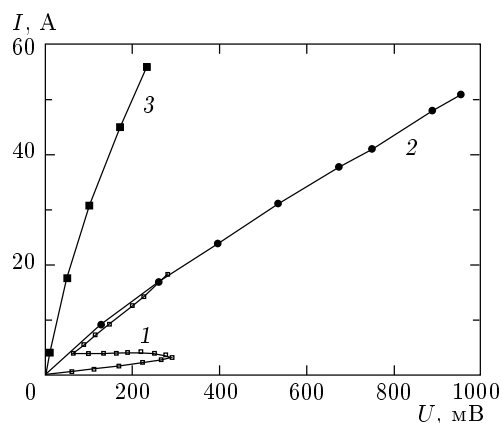


Рис. 11. Формирование S-образной ВАХ и уменьшение сопротивления электролитически осажденного образца Cu–CuO № 3 под действием мощных импульсов тока. Для кривой 1 сопротивление составило 101 мОм до переключения и 15 мОм после переключения. После тренировки мощными электрическими импульсами сопротивление уменьшилось до 3 мОм (кривая 3)

высокопроводящие интерфейсы на основе окисленных на воздухе пленок Cu до CuO, а также на основе поликристаллов CuO. Однако вследствие большой зернистости и низкого качества поверхностей зерен термо- и электроимпульсные отжики интерфейсов CuO–Cu смогли уменьшить их сопротивление максимально лишь на несколько процентов. Можно ожидать, что с повышением качества поверхностей зерен, а также с уменьшением межзеренного расстояния, т.е. с приближением качества их поверхностей к качеству поверхности монокристалла, этот эффект значительно усилится.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим сначала результаты исследования пленок Cu на CuO, нанесенных термическим испарением в вакууме (первая и вторая серии образцов), в диапазоне температур 73–420 К. Так как такие пленки при электроотжиге визуально никак не изменялись, значительное увеличение их электропроводности может быть объяснено образованием в интерфейсе CuO–Cu слоя с высокой средней электропроводностью, который электрически шунтирует пленку Cu. Толщина этого слоя может быть оценена из следующего эксперимента. При напылении на CuO пленки Cu толщиной  $1000 \text{ \AA}$  и последующем отжиге при  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (третья серия образ-



цов) пленка  $\text{Cu}$  на некоторых образцах растворилась совсем (прореагировала, например, с  $\text{CuO}$  с образованием  $\text{Cu}_2\text{O}$  или какого-либо другого соединения типа  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ ), а на некоторых сохранилась лишь частично. При этом контрольные пленки на ситалле никак не изменились. Этот эксперимент показывает, что характерная длина взаимопроникновения атомов меди и кислорода в интерфейсе  $\text{CuO-Cu}$  составляет около  $1000 \text{ \AA}$  при характерном времени диффузии  $1800 \text{ с}$ . Так как отжиг на постоянном токе длился до  $1-3 \text{ с}$ , а в случае электроимпульсного отжига это время еще меньше, на основе уравнения диффузии можно сделать вывод, что после первого отжига толщина такого слоя составляет  $25-40 \text{ \AA}$ . Таким образом, можно предполагать, что после нескольких отжигов толщина слоя будет порядка  $100 \text{ \AA}$ .

Тогда для образца № 3 отношение электропроводности этого слоя к электропроводности меди составит более чем  $6 \cdot 10^6$  при  $T = 293 \text{ К}$ . Для других образцов это соотношение меньше.

Возможно, полученные результаты можно объяснить появлением в интерфейсе  $\text{CuO-Cu}$  неизвестного ранее соединения меди с кислородом, которое обладает такой высокой электропроводностью.

Было бы заманчиво также объяснить полученные результаты появлением в интерфейсе  $\text{CuO-Cu}$  отдельных областей ВТСП-фазы, шунтирующих пленку  $\text{Cu}$ . В пользу этого свидетельствует высокая средняя электропроводность шунтирующего слоя, значительно превышающая электропроводность меди. Тогда критические температуры для такой интерфейсной ВТСП-структуры должны значительно превышать  $400 \text{ К}$ , как это следует из экстраполяции зависимостей  $I_c(T)$  к нулю. При этом плотность критических токов в интерфейсе может достигать  $10^7-10^8 \text{ А/см}^2$ .

Таким образом, как это следует из экспериментальных данных, электропроводность интерфейсного слоя должна удовлетворять следующим условиям:

- 1) значительно превышать электропроводность меди;
- 2) не зависеть от температуры;
- 3) изменяться (как это следует из рис. 1) в широких пределах в зависимости от образца и достигнутой степени отжига.

В настоящее время нам трудно предложить возможную схему строения интерфейса, содержащего протяженные ВТСП-фрагменты, которая удовлетворяла бы перечисленным выше требованиям. Тем не менее некоторые детали этой схемы могут быть выявлены.

Как видно из рис. 3 (кривая 2), ВАХ образца № 6 напоминает джозефсоновскую характеристику для двухчастичного туннелирования на одиночном туннельном переходе прежде всего наличием характерного гистерезиса. Можно предположить, что до импульсного отжига горизонтальный участок ВАХ на рис. 3 (кривая 1) обусловлен последовательным переключением множества туннельных переходов со сверхтоком и что в процессе электроотжига происходит формирование большого числа переходов с широкой функцией распределения по величине сверхтоков  $I_c$ . В результате, как видно из кривой 2 на рис. 3, происходит преимущественное выделение одиночного туннельного перехода, обладающего наименьшим током переключения, что и позволяет наблюдать его ВАХ отдельно. Величина щели при этом составляет около  $100 \text{ мВ}$ . Интересно, что близкая величина псевдощели, получаемая в разных экспериментах, отмечается в обзоре [11] для недодопированной фазы купратных сверхпроводников при минимальной концентрации дырок (менее  $0.05$  дырки на единичную ячейку  $\text{CuO}_2$ ), когда перколяционная (фиксируемая по падению разности потенциалов на контактах до аппаратурного нуля) сверхпроводимость отсутствует.

Возможно также, что сложное поведение зависимости  $R(T)$  для неотожженного образца № 1 в магнитном поле определяется интерференционными процессами на системе туннельных переходов.

К настоящему времени измерения на СКВИД-магнитометре не выявили какого-либо надежного и воспроизводимого диамагнитного сигнала от интерфейса  $\text{CuO-Cu}$ . Видимо, для данной ситуации обнаружение эффекта Мейсснера может быть затруднено по следующим причинам. Во-первых, необходимо выделить диамагнитный сигнал от тонкой ВТСП-пленки на фоне сигнала от объемного антиферромагнетика  $\text{CuO}$ . Во-вторых, известно, что лондоновская глубина проникновения магнитного поля в ВТСП-материалах на основе  $\text{CuO}$  аномально велика и достигает  $0.1-1 \text{ мкм}$ , что может значительно превысить толщину интерфейсного слоя с высокой электропроводностью и привести к уменьшению диамагнитного сигнала. В-третьих, диамагнитный сигнал может сильно уменьшиться при разбиении слоя с высокой электропроводностью на отдельные ВТСП-области.

Исходя из изложенного выше, интересно также обсудить результаты работ [1-3], имея в виду «невоспроизводимую сверхпроводимость». Возможно, во всех этих случаях имела место случайная реализация высокой электропроводности (или ВТСП) на

границах зерен CuO–Cu, подобная обнаруженной нами. Невоспроизводимость результатов при этом могла объясняться, например, механическим смещением зерен относительно друг друга при термоциклировании, разрушающем высокопроводящие свойства интерфейса.

В противоположность этому наши результаты имели долговременную стабильность и даже обнаруживали уменьшение сопротивления интерфейса со временем.

## 5. ВЫВОДЫ

1) Обнаружена гигантская электропроводность интерфейсов в интервале от 77 К до 400–500 К и более. Электропроводность интерфейса может превышать электропроводность Cu многократно и даже более чем в  $6 \cdot 10^6$  раз. В случае электротермического напыления Cu на CuO в вакууме электропроводность интерфейса не зависит от температуры. Толщина интерфейса по оценкам может составлять около 100 Å.

2) При гигантской электропроводности интерфейсов выявлена их гигантская токонесущая способность вплоть до  $10^8$  А/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении плотности тока сопротивление интерфейса резко увеличивается.

3) Обнаружена сильная зависимость электропроводности интерфейса CuO–Cu от условий электро- и термообработки.

Работа была поддержана Российской Федеральной программой «Поверхностные атомные структуры» (проект 2.4.99), а также РФФИ Р-2001-Урал (проект 01-02-96429).

В заключение авторы хотели бы поблагодарить О. Ф. Денисова за приготовление образцов и И. К. Максимова за помощь при проведении измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. B. Azzoni, G. B. Paravicini, G. Samoggia et al., *Z. Naturforsch. a* **45**, 790 (1990).
2. R. Schönberger, H. H. Otto, B. Brunner et al., *Physica C* **173**, 159 (1991).
3. А. А. Самохвалов, Т. И. Арбузова, В. В. Осипов и др., *ФТТ* **38**, 3277 (1996).
4. А. В. Митин, Г. Н. Кузмичева, В. В. Мурашов и др., *ЖЭТФ* **107**, 1943 (1995).
5. A. V. Mitin, *Proc. of the XIII Ural Int. Winter School on the Physics of Semiconductors*, (Yekaterinburg, 15–20 Febr. 1999), p. 120.
6. В. И. Цебро, О. Е. Омеляновский, А. П. Моравский, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 457 (1999).
7. Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J. H. S. Torres, and S. Moehlecke, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 691 (2000).
8. В. В. Осипов, А. А. Самохвалов, *ФММ* **89**, 43 (2000).
9. А. А. Самохвалов, Н. А. Виглин, Б. А. Гижевский и др., *ЖЭТФ* **103**, 951 (1993).
10. А. В. Митин, Н. Е. Алексеевский, Е. П. Хлыбов, *СФХТ* **5**, 290 (1992).
11. B. Batlogg and Chandra M. Varma, (2000), <http://PhysicsWeb.org/article/world/13/2/8> (2000).