

УДК [539.216.2+538.945]:539.166.04:535.375.5

©1994

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ОТЖИГА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ПОДВЕРГНУТЫХ γ -ОБЛУЧЕНИЮ

*В.В.Емцев, В.Ю.Давыдов, С.Ф.Карманенко, Д.С.Полоскин,
И.Н.Гончарук*

Исследовались структурные изменения в кристаллической решетке эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, подвергнутых гамма-облучению ^{60}Co , и связанные с ними изменения температурных зависимостей удельного сопротивления ВТСП-пленок. Для начальных этапов гамма-облучения сделаны оценки сечения образования дефектов. По спектрам комбинационного рассеяния света выявлена роль межзеренных границ как эффективных стоков радиационных дефектов. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать заключение об определяющем участии ионизации в образовании дефектов в кислородной подрешетке.

Экспериментальные данные по радиационному воздействию на ВТСП-материалы занимают значительное место в литературе, поскольку такие исследования интересны как в научном, так и в прикладном аспектах. Наиболее подходящим материалом для таких исследований представляются пленочные ВТСП-структуры, которые, обладая структурным совершенством монокристаллов, могут значительно превосходить последние по размерам. Этот факт существенно уменьшает ограничения на возможный круг аналитических методик, используемых для изучения дефектов структуры.

Ранее нами были начаты работы по изучению процессов образования точечных дефектов в пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ под действием мягкого рентгеновского облучения [1] и гамма-лучей ^{60}Co [2]. Измерения показали, что при относительно небольших дозах рентгеновского и гамма-облучения ($\Phi < 10^{16}$ и $\Phi < 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ соответственно) критическая температура T_c перехода в сверхпроводящее состояние изменилась мало (менее 3 К), однако наблюдался существенный рост удельного сопротивления на нормальной ветви $\rho(T)$ при всех температурах $T > T_c$ в интервале $100 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$. Экстраполируя зависимость $\rho(t)$ на нормальной ветви к $T = 0 \text{ К}$, как для обычных металлов, мы оценили по остаточному удельному сопротивлению ρ_r введенную концентрацию статических дефектов радиационного происхождения (по порядку величины). Эта концентрация оказалась на несколько порядков больше расчетной величины для известного механизма упругого смещения регулярных атомов под действием гамма-облучения ^{60}Co . Данное обстоятельство, а также однотипность изменений $\rho(T)$ при «надпорого-

вом» гамма-облучении ^{60}Co (средняя энергия гамма-квантов немного больше 1 MeV) и «подпороговом» рентгеновском облучении (с максимумом излучения около 10 keV) наводят на мысль о решающей роли ионизации в дефектообразовании [1,2]. В качестве возможного ионизационного механизма возникновения дефектов рассматривался механизм [3], основанный на кулоновской неустойчивости выделенных атомных конфигураций при ионизации глубоких (K и L) электронных оболочек анионов кислорода в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Цель настоящей работы заключалась в углубленном изучении процессов образования точечных дефектов радиационного происхождения в эпитаксиальных ВТСП-пленках с привлечением электрических и оптических измерений. При этом был увеличен диапазон использованных доз гамма-облучения примерно на порядок величины по сравнению с [2] (до $\Phi \approx 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$), что позволило наблюдать качественные изменения микроструктуры облученных пленок.

1. Методика эксперимента

Исследованные в настоящей работе пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе. В качестве подложки использовались полированные пластины MgO (100), на которых предварительно с помощью ВЧ магнетронного распыления выращивался гетероэпитаксиальный слой $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.4$), имевший толщину 200–300 нм. Сверхпроводниковые пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ толщиной 200–250 нм выращивались в среде смеси газов Ar (70%) и кислорода (30%) при общем давлении $p \sim 0.6 \text{ Torr}$, температуре подложек $T_s \approx 680^\circ\text{C}$ и скорости роста пленок $V_g \approx 2 \text{ nm/min}$. Контакты к пленкам изготавливались из серебра методом термовакuumного напыления. Удельное сопротивление пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в диапазоне температур 20–300 К измерялось по методу Ван-дер-Пау на автоматизированной установке.

Облучение проводилось на гамма-установке ^{60}Co при комнатной температуре, мощность дозы облучения составляла $I = 1.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ облучались в специальном контейнере, наполненном газообразным гелием. Облученные пленки подвергались изохронному отжигу до $T = 300^\circ\text{C}$. Изохронный отжиг с постоянным шагом $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ и временем выдержки $t = 20 \text{ min}$ начинался с $T_a = 50^\circ\text{C}$ и происходил в атмосфере сухого гелия для исключения взаимодействия пленки с парами воды и атмосферным кислородом во время нагревания.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для пленок, находящихся на воздухе при комнатной температуре, возбуждались аргоновым лазером ($\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$, мощность на образце 30 mW в пятне диаметром $\approx 50 \mu\text{m}$). Локальная температура рассеивающего объема измерялась по отношению стоксовой компоненты КРС к антистоксовой и не превышала 40°C . Спектры регистрировались модифицированным спектрометром ДФС-24 в режиме многократного сканирования. Рассеянный свет регистрировался охлажденным ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов. Управление спектрометром осуществлялось с помощью ЭВМ через специально разработанную микропроцессорную плату.

Исследования, выполненные на совершенных монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.05$), показали, что в спектрах КРС наблюдается пять линий $\nu_1 = 114$, $\nu_2 = 150$, $\nu_3 = 338$, $\nu_4 = 435$ и $\nu_5 = 502 \text{ cm}^{-1}$, обусловленных A_g -колебаниями атомов Ba, Cu(2), O(2,3) и O(4) соответственно. Уменьшение содержания кислорода приводит к изменению частот линий ν_2 и ν_5 до 145 и 470 cm^{-1} при $\delta \approx 0.5$ [4]. Такая частотная зависимость линий ν_2 и ν_5 в спектрах КРС позволяет оценивать содержание кислорода в исследуемых пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2. Экспериментальные результаты

До облучения основные характеристики пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ соответствуют известным литературным данным. Сопротивление $R(T)$ практически линейно растет в температурном интервале $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ (кривая 1 на рис. 1). Температура перехода с сверхпроводящее состояние составляет 39 K (в средней точке перехода).

Спектр КРС для одной из исходных пленок представлен на рис. 2. В спектре наблюдаются линия ν_5 с максимумом вблизи $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ и линия ν_2 с максимумом вблизи $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$, что характерно для орторомбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Высокие частоты этих линий свидетельствуют о почти полном заполнении подрешетки лабильного кислорода ($\delta \approx 0.1$). Ориентация пленки определялась по зависимости интенсивности линий ν_3 и ν_5 от угла поворота. Как показано в [5], изучение зависимостей интенсивности этих линий в спектрах КРС для двух ориентаций образца при параллельных (xx и $y'y'$) и скрещенных (yx и $y'x'$) поляризациях падающего и рассеянного света (оси x, y лежат вдоль $[100]$ $[010]$, а оси x', y' — вдоль $[110]$ $[\bar{1}10]$ осей подложки) позволяет оценить долю кристаллитов с заданной ориентацией в пленке. Наши оценки показали, что примерно 85% кристаллитов пленки имели ось c , направленную перпендикулярно плоскости подложки. При этом

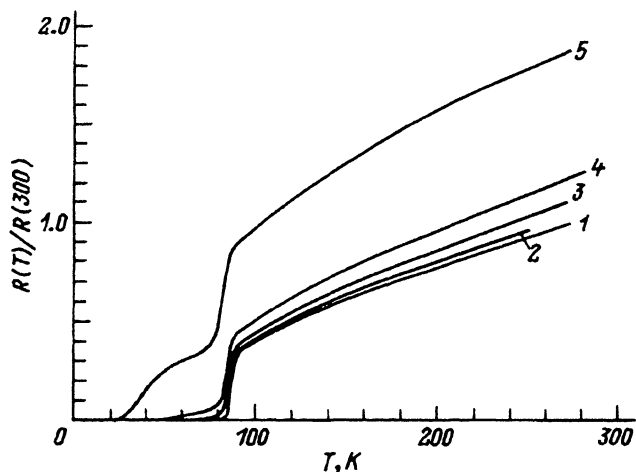


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в исходном состоянии (1) и после гамма-облучения (2-5).

Доза Φ , 10^{17} cm^{-2} : 1 — 0, 2 — 6.9, 3 — 16.4, 4 — 36.4, 5 — 68.

оси a и b с равной вероятностью направлены вдоль осей $[001]$, $[010]$ подложки. У оставшейся части кристаллитов ось c лежит в плоскости подложки.

В процессе гамма-облучения электрические и оптические характеристики пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ значительно изменяются. Как видно из рис. 1, в результате облучения сопротивление пленки на нормальной ветви $R(T)$ увеличивается по сравнению с исходным состоянием при любой температуре в интервале $100\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$. При этом участок линейной зависимости сокращается, и при дозе облучения $\Phi = 6.8 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2}$ такая зависимость может быть использована для аппроксимации $R(T)$ только в узком диапазоне вблизи $T \approx 250\text{ K}$ (кривая 5 на рис. 1). Однако самые сильные изменения $R(T)$ облученных пленок наблюдаются при $T \leq 100\text{ K}$. При росте дозы облучения переход в сверхпроводящее состояние затягивается до $T_c \approx 65\text{ K}$ (кривая 3 на рис. 1), и при последующем увеличении дозы ступенька в переходе проявляется совершенно отчетливо (кривая 5 на рис. 1). Таким образом, после гамма-облучения переход пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в сверхпроводящее состояние можно представить как наложение двух участков с различной эффективной критической температурой T_c . Первый участок характеризуется относительно небольшим изменением T_c в процессе облучения (менее 10 K по сравнению с исходной $T_c = 89\text{ K}$). Напротив, второй участок характеризуется размытостью перехода и сильным изменением T_c в процессе облучения (от $T_c \approx 65$ до $T_c \approx 35\text{ K}$). При максимальной дозе облучения низкотемпературный участок перехода становится доминирующим.

Для дозы гамма-облучения $\Phi = 6.8 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2}$ спектр КРС пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ представлен на рис. 2 (кривая 2). Этот спектр аналогичен спектрам КРС, получаемым для пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ после частичного удаления кислорода, например, в результате термовакуумного отжига. Известно, что термовакуумный отжиг при температуре

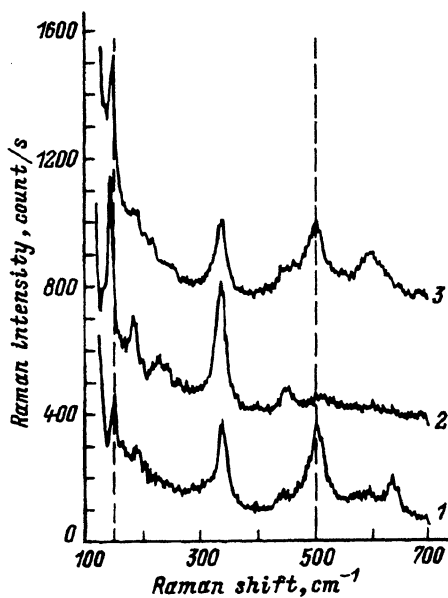


Рис. 2. Поляризованные спектры КРС пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, измеренные в одной и той же точке.

1 — исходный образец; 2 — после гамма-облучения, доза $\Phi = 6.8 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$; 3 — после отжига облученного образца в инертной атмосфере при $T = 250^\circ\text{C}$. Геометрия рассеяния $z(xx)z$.

$\sim 400^\circ\text{C}$ приводит к удалению кислорода $\text{O}(1)$ из цепочек $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$ [4]. При этом в спектрах КРС отмечаются значительное увеличение интенсивности линии $\nu_3 = 337\text{ см}^{-1}$ и низкочастотный сдвиг линий ν_2 и ν_5 ($\nu_2 = 145$, $\nu_5 = 470\text{ см}^{-1}$). Таким образом, данные КРС свидетельствуют о том, что содержание кислорода в облученной пленке уменьшилось по сравнению с исходным состоянием (параметр $\delta \approx 0.5$).

Для определения термической стабильности радиационных дефектов облученные пленки были подвергнуты изохронному отжигу до $T \leq 300^\circ\text{C}$. Верхний предел температурного интервала изохронного отжига был выбран с таким расчетом, чтобы избежать обычной термической активированной диффузии кислорода, известной для необлученных пленок. После отжига при $T = 250^\circ\text{C}$ резко уменьшилась интенсивность линии КРС $\nu_3 = 337\text{ см}^{-1}$, а максимум полосы ν_5 сдвинулся в область высоких частот и почти достиг положения $\nu_5 = 500\text{ см}^{-1}$, характерного для необлученной пленки. В то же время полуширина линии ν_5 для пленки после отжига оказалась существенно больше полуширины этой же линии до облучения. Подобными спектрами обычно обладают необлученные пленки с высоким содержанием кислорода, имеющие, однако, различные дефекты в кислородной подсистеме.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Первый вопрос, на который хотелось бы получить ответ из анализа полученных данных, относится к определению концентрации дефектов радиационного происхождения. Рассмотрим начнем с зависимости $\rho(T)$ в нормальном состоянии ($T \geq 100\text{ К}$). В случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеются основания считать [6–8], что рассеяние носителей заряда при $T \geq 100\text{ К}$ обусловлено не фононами, а электронными возбуждениями, вклад которых в рассеяние сильно подавляется при $T < T_c$. Возможно, что из-за чувствительности данного механизма рассеяния к наличию дефектов (в отличие от фононов) изменяется характер зависимости $R(T)$ при $T > T_c$ в процессе гамма-облучения (рис. 1). Это обстоятельство осложняет выделение парциального вклада рассеяния на дефектах радиационного происхождения. Тем не менее мы можем сделать интересные нас оценки по порядку величины. В самом деле, воспользуемся зависимостью $R(T)$ для дозы $\Phi = 6.9 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ (рис. 1, кривая 2), при которой $R(T)$ при $T \geq 150\text{ К}$ мало отличается от исходной. Далее, экстраполируя соответствующие $R(T)$, оценим $\Delta\rho = \rho^{irr} - \rho^{init}$ при температурах $T < T_c$, при которых можно пренебречь рассеянием на электронных возбуждениях. Для грубой оценки возможная ошибка в величине сопротивления R примерно в два раза (рис. 1, кривые 1, 2) не очень существенна. Полученная разность $\Delta\rho \approx 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{см}$ позволяет оценить концентрацию радиационных дефектов N_{def} около 10^{20} см^{-3} . Для оценки мы использовали необходимые параметры из [9] и полагали сечение рассеяния носителей заряда на дефекте $\sigma \approx 10^{-15}\text{ см}^2$. Таким образом, начальное сечение образования дефектов составляет около $\sigma_{ion} \sim 10^{-20}\text{ см}^2$. Столь эффективную генерацию точечных дефектов при гамма-облучении невозможно объяснить обычным упругим механизмом смещения регулярных атомов (расчетные сечения образования дефектов для легких элементов при гамма-облучении на несколько порядков величины меньше; см. [10]). В связи с этим мы еще раз хотим

обратить внимание на возможность проявления ионизационного механизма возникновения точечных дефектов с подходящим сечением образования при ионизации глубоких электронных оболочек.

Другой интересный вопрос тесно связан с природой возникающих дефектов. Экспериментальные данные ясно указывают, что основное дефектообразование происходит в кислородной подсистеме. Наиболее удивительным представляется процесс «обеднения» кислородной подсистемы за счет ухода атомов кислорода на внутренние стоки при комнатной температуре облучения. Возможность диффузии кислорода при облучении к поверхности пленки и полный выход из нее не подтверждается данными изохронного отжига в атмосфере гелия. Стоками для диффундирующих атомов кислорода скорее всего служат границы кристаллитов. Учитывая размер кристаллитов и комнатную температуру облучения, коэффициент диффузии кислорода можно оценить как $D \leq 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, а соответствующая энергия активации диффузии $E_{\text{акт}} \leq 0.5 \text{ eV}$. При этих условиях температура отжига $T_a = 250^\circ \text{C}$, при которой происходит возврат атомов кислорода в «обедненные» области пленки, характеризует процесс освобождения атомов из захваченного состояния на стоках (границах кристаллитов). По всей видимости, эта температура отжига недостаточно высока, чтобы кислород полностью заполнил свои (соответствующие стехиометрии) нормальные положения в кристаллической решетке.

Отметим, что процессы радиационного дефектообразования в пленках очень чувствительны к различным структурным неоднородностям. В частности, изучение облученных пленок в поляризационном микроскопе выявило наличие областей со средним размером около 1 nm^2 , для которых спектры КРС свидетельствуют об ином поведении кислорода, чем то, которое рассматривалось выше. При этом общая доля таких областей составляла $\approx 10 \div 15\%$ всей поверхности пленки, несмотря на высокую однородность облучения. Анализ спектра КРС этих участков облученных пленок не выявляет заметной потери кислорода в кристаллической решетке, однако свидетельствует о дефектности кислородной подрешетки в облученной пленке.

Мы полагаем, что причина такого отличия состоит в различии упругих напряжений в исходной пленке, которые в свою очередь могут быть связаны с различными деформациями пленки при ее выращивании (например, на границе гетероэпитаксиального слоя). Хорошо известно, что диффузионные потоки дефектов чувствительны к градиенту упругих напряжений, создаваемых крупномасштабными дефектами структуры, например дислокациями (так называемое декорирование дислокаций). Возможно, по этой причине смещенные атомы кислорода в рассматриваемых областях остаются внутри кристаллитов, а не уходят на внешние стоки.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

1. Гамма-облучение ^{60}Co оказалось очень эффективным в образовании точечных дефектов в эпитаксиальных пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. По нашим оценкам, начальное сечение образования дефектов в пленках превышает расчетное сечение упругого смещения регулярных атомов на несколько порядков величины. Принимая во внимание также подобные изменения удельного сопротивления при «подпороговом» об-

лучении пленок мягкими рентгеновскими лучами [1], мы заключаем, что ответственным за образование дефектов в данном случае является ионизационный механизм.

2. Удалось надежно установить, что основные изменения в пленках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при гамма-облучении связаны с кислородной подсистемой кристаллической решетки. Обеднение кристаллитов кислородом в результате гамма-облучения (до $\delta \approx 0.5$) естественно связать с уходом кислорода из узлов решетки на внутренние стоки. Наиболее подходящим стоком для атомов кислорода являются границы кристаллитов. Освобождение атомов кислорода из захваченного состояния на стоках и их возврат в обедненные области происходят в основном при $T = 250^\circ\text{C}$.

3. Наблюдаемые радиационные эффекты свидетельствуют о возможности движения атомов кислорода при существенно более низких температурах ($T \approx 300\text{ K}$), чем это наблюдается для обычной термически активированной диффузии в необлученных пленках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($T > 700\text{ K}$ [11]).

Авторы признательны Р.А.Сурису и Ю.В.Трушину за полезное обсуждение экспериментальных результатов.

Работа выполнена в рамках проекта № 91084 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

Список литературы

- [1] Далуда Ю.Н., Емцев В.В., Клиггер М.И., Третьяков В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 10. С. 1154–1156.
- [2] Емцев В.В., Далуда Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. №20. С. 84–88.
- [3] Klinger M.I. // Phys. Lett. A. 1990. V. 151. N 4. P. 181–186.
- [4] Thomsen C., Cardona M. // Physical Properties of High-Temperature Superconductors / Ed. D.M.Ginsberg. World Scientific, Singapore, 1989. P. 409.
- [5] Белоусов М.Н., Лавыдов В.Ю., Конников С.Г., Орехова Н.В. // Сверхпроводимость. 1993. Т. 6. № 1. С. 104–110.
- [6] Nuss M.C., Mankievich P.M., o'Malley M.L., Westerwick E.H., Littlewood P.B. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 25. P. 3305–3308.
- [7] Romero D.B., Porter C.D., Tanner D.B., Forro L., Mandrus D., Mihaly L., Carr G.L., Williams G.P. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 10. P. 1590–1593.
- [8] Bonn D.A., Dosanjh P., Liang R., Hardy W.N. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 15. P. 2390–2393.
- [9] Pickett W. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. N 3. P. 433.
- [10] Oen O.S., Holmes D.K. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. N 8. P. 1289–1295.
- [11] Xie X., Chen T., Wu Z. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7. P. 4549–4556.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
5 марта 1994 г.