

УДК 537.312.62

ЛОКАЛЬНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

*В. Н. Волюнец, А. И. Головашкин, Е. М. Голямина, А. Н. Лыков,
В. Б. Мухачев, Е. Г. Романов, А. Ю. Сасов*

Исследования методами РЭМ и электронографии показывают характерность различных неоднородностей для керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Обнаружены аномалии в сигнале ВЭЭ, свидетельствующие о неоднородности керамики по свойствам и неустойчивости электронной структуры при переходе в сверхпроводящее состояние. Обсуждается влияние неоднородностей на свойства соединения в сверхпроводящем состоянии.

Сигналы вторичных излучений, используемые в растровой электронной микроскопии (РЭМ) для получения изображений (во вторичных, отраженных, Ожэ-электронах; рентгеновском и видимом излучении), содержат косвенную информацию об электронной структуре, определяющей особенности конкретных физических свойств локальных участков объекта. Информация о локальной кристаллической структуре может быть получена методами электронной дифракции.

Более однозначные сведения могут быть получены, если при варьировании условий, в которых находится изучаемый объект, наблюдаются изменения контраста, не обусловленные составом или геометрией поверхности. Такие зависимости контраста в режимах вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) и катодolumинисценции были обнаружены [1] при изучении поверхности керамических образцов соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в РЭМ. В статье обсуждается их возможная корреляция с изменением электронной структуры соединения при понижении температуры от 295 до 85 К и влияние выявленных неоднородностей и дефектности кристаллической структуры на сверхпроводящие свойства соединения.

1. Экспериментальные результаты

Изучались образцы состава $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, приготовленные по обычной технологии [2]. Типичные условия их синтеза и основные свойства приведены в [1].

Для изучения образцов в РЭМ при температурах, близких к температуре жидкого азота, была разработана приставка. Охлаждение осуществлялось узкой петлей из отожженной медной трубки диаметром 8 мм. Жидкий азот подавался под давлением собственных паров из закрытого сосуда Дьюара. Предварительно образцы изучались при комнатной температуре. Были получены следующие результаты.

На электронограммах от измельченной керамики проявлялся значительный фон и наблюдались вариации интенсивностей рефлексов даже для разных препаратов одного образца. Регулярного появления посторонних рефлексов не отмечалось. В то же время микродифракция с отдельных частиц размером $0.1 \div 10$ мкм, как правило, была характерна для монокристаллических частиц, иногда наблюдалось двойникование, а также было замечено расщепление рефлексов. Рентгеновский микро-

анализ выявил зависимость содержания тяжелых элементов от размера частиц. В результате можно говорить о неоднородности образцов в виде локальных нарушений кристаллической структуры, причем это справедливо и для образцов, которые по данным рентгеновской дифракции однофазны.

Рентгеновский микроанализ в РЭМ (AN 10000 Link) показал различия в распределении амплитуд сигналов характеристического излучения для Y, Ba и Cu при движении вдоль строки сканирования (рис. 1). В частности, для линии иттрия обнаружены дополнительные максимумы на границах кристаллитов, ориентированных вдоль луча, что свидетельствует о повышенном содержании иттрия в приповерхностных слоях толщиной ~ 0.1 мкм.

Изучаемая в РЭМ (CAMSCAN 4) микроструктура поверхности (получаемой разламыванием образца непосредственно перед его исследованием) оказалась различной для разных образцов. Наблюдались как практически однофазные поверхности с порами, так и образованные сростками отдельных, иногда больших кристаллитов. Наиболее неоднородные образцы представляют собой спек различных по форме и размерам образований с другими включениями непрореагировавших компонентов. Непосредственно на сколах кристаллитов встречается характерная структура в виде полосок с периодом несколько тысяч ангстрем, особенно хорошо различимых с помощью производной от сигнала ВЭЭ (рис. 2). Обычно частицы обволакивает и соединяет вторая фаза, на поверхности которой имеются неоднородности с такой же периодичностью, характерные для процессов кристаллизации и реакции твердотельной диффузии. Различие в этих фазах проявляется и при ионном травлении.

По сравнению с изображениями в отраженных электронах на изображениях в режиме ВЭЭ подчеркнуты изломы поверхности, что можно считать обычным для формирования контраста ВЭЭ. Однако при понижении температуры до ~ 200 К эти особенности пропадают. Сглаживание контраста сопровождается потерей в разрешении, что свидетельствует об увеличении глубины выхода вторичных электронов. Одновременно сигналы ВЭЭ и катодолюминесценции возрастают вплоть до температур, близких к T_c . До этих температур контраст ВЭЭ практически не зависит от тока луча и других режимов работы РЭМ. Только при длительных облучениях (десятки минут) большими токами наблюдается необратимое изменение спектра катодолюминесценции, вероятно, связанное с деградацией поверхности.

При температурах, близких к азотной (~ 85 К), выход вторичных электронов и контраст изображения резко изменяются (рис. 3), причем появляется существенная зависимость от тока луча прибора (рис. 4).

При малых токах луча (10^{-10} А) ВЭЭ падает и существенно повышается разрешение деталей поверхности. Кроме этого обнаруживается и дополнительный контраст, зависящий от ускоряющего напряжения.

При несколько больших токах была обнаружена аномально большая ВЭЭ [1]. О наблюдении отдельных областей повышенной эмиссии вблизи

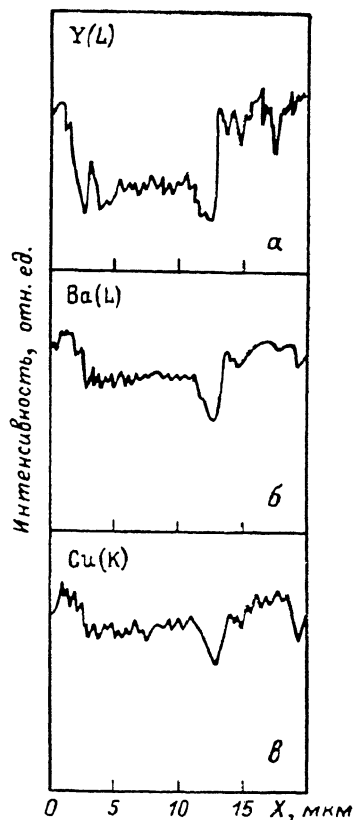


Рис. 1. Распределение сигнала РМА по строке сканирования для иттрия (а), бария (б), меди (в).

и выше T_c сообщается в [3], где установлено, что они отсутствуют в несверхпроводящих образцах. Мы нашли, что условия возникновения областей повышенной интенсивности ВЭЭ и площадь поверхности, которая переходит в такое состояние, а также время его установления, зависят

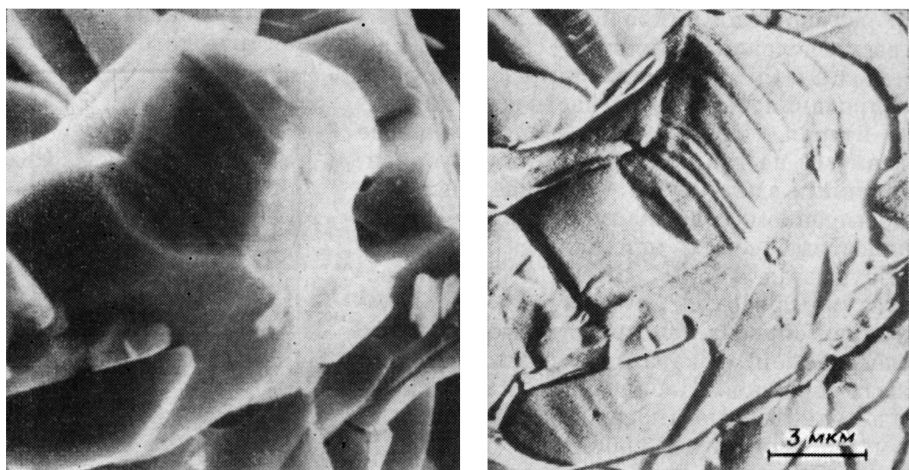


Рис. 2. Микрофотография поверхности скола керамического образца.

как от плотности тока, приходящегося на элемент поверхности, так и от условий выхода вторичных электронов с облучаемого участка. Эта же зависимость проявляется и в резких изменениях контраста при малых дефокусировках и при изменении увеличения РЭМ. При точной фокусировке на поверхность с нее наблюдается значительная эмиссия и почти полностью теряется информация о геометрии поверхности объекта.

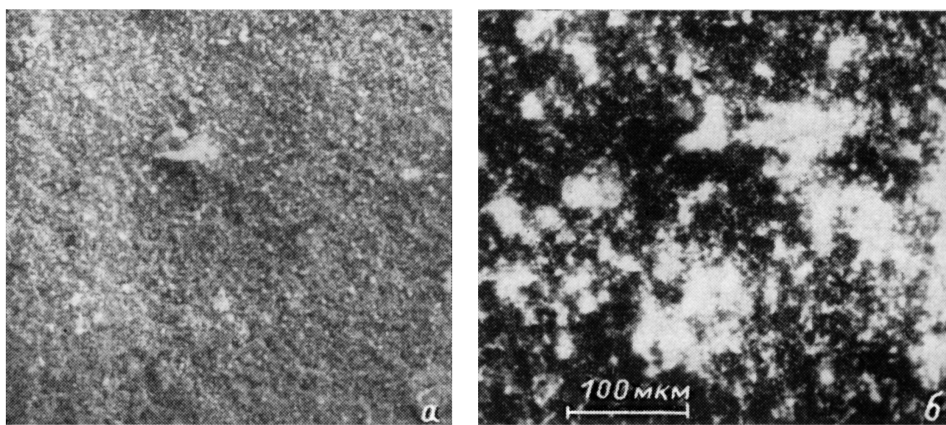


Рис. 3. Изменение контраста ВЭЭ при изменении температуры.

T, K : а — 200, б — 83.

При фокусировке ниже наблюдается повышенная эмиссия с вертикальных граней кристаллитов, а выше, помимо потери в разрешении, увеличение эмиссии с отдельных, очевидно, выступающих частиц. На наиболее неоднородных образцах с таких частиц наблюдалась и послеэмиссия с длительностью до нескольких секунд. Отметим, что при достаточно малых токах ($< 10^{-9}$ А) повышенная ВЭЭ появляется не сразу и сохраняется длительное время, как правило, после кратковременного (секунды) облучения с большей интенсивностью. При малых токах микронеоднород-

ности проявляются и в областях повышенной эмиссии различием в интенсивности.

Дальнейшее увеличение тока луча с сопутствующим увеличением сфокусированного пятна ($\geq 10^{-5}$ А) приводит к резкому падению эмиссии с участков, обращенных к первичному лучу. Время восстановления прежнего контраста при уменьшении тока около минуты.

Аномальная зависимость ВЭЭ от тока луча наблюдалась только ниже T_c при различных ускоряющих напряжениях (2.5–20 кВ). Для однородных образцов она характерна для большей части поверхности и в то же время она менее ярко выражена из-за более равномерного контраста.

Все отмеченные изменения ВЭЭ при низких температурах носят обратимый характер при изменении условий изучения. Они проявляются преимущественно на свежих сколах образца, получаемых после установки образца и непосредственно перед подготовкой прибора к измерениям. Аномалий контраста изображения в отраженных электронах и

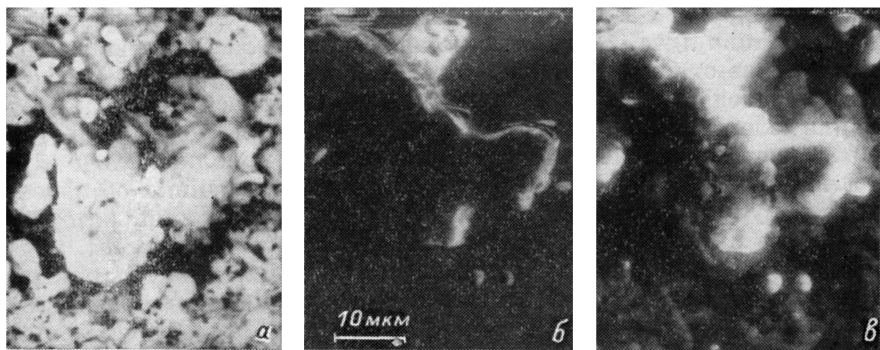


Рис. 4. Изображение в упругоотраженных электронах (а) и аномальная эмиссия при токах луча $I \sim 10^{-8}$ А (б) и $I \sim 10^{-6}$ А (в); $T=83$ К.

характеристическом излучении, получаемых одновременно с изображением ВЭЭ, при изменении температуры и тока луча не обнаружено.

Для многих образцов наблюдается резкое падение критического тока I_c , измеряемого при помощи обычной резистивной методики, с ростом магнитного поля. При этом полученная зависимость $I_c = H_0/H$, где H_0 — некоторое характерное магнитное поле порядка 10 Э, указывает на джозефсоновскую связь между отдельными сверхпроводящими областями [1, 4]. Более того, обладая хорошим диамагнитным эффектом, образец может сохранять довольно высокое сопротивление, что указывает на возможность существования диэлектрических прослоек между сверхпроводящими областями. Это относится и к границам между отдельными монокристаллическими участками. Именно здесь может наблюдаться как локальное нарушение сверхпроводящих свойств, так и, возможно, образование областей с существенно большей критической температурой [5].

Отметим также возможность существования метастабильного состояния отдельных областей керамики, возможно, вызванного локально неравновесным распределением кислорода. Для некоторых образцов наблюдалась деградация сверхпроводящего перехода и даже его полное исчезновение через несколько дней после приготовления, что сопровождалось ростом удельного сопротивления. Диамагнитный переход при $T \sim 91 \div 93$ К при этом сохранялся. Именно такие образцы первоначально имеют наиболее высокие значения T_c или заметное падение $R(T)$ при температурах 150–200 К. В таких образцах среди различных неоднородных участков имеются области, сохраняющие повышенную эмиссию вплоть до 170 К. Они представляют собой образования размером менее 1 мкм на поверхности кристаллита большего размера и слегка отличаются от него по эмиссии.

2. Обсуждение результатов

Изучение иттриевой керамики различными методами показывает, что для нее характерна локальная неоднородность микроструктуры и вариации кристаллической структуры соединения. В то же время наличие выраженного диамагнитного эффекта указывает на то, что в сверхпроводящее состояние переходит значительная часть образца. Поэтому следует считать, что свойством ВТСП обладают не только области керамики, образованные идеальной структурой 1—2—3, но и целым рядом близких к ней, но менее совершенных или иначе упорядоченных структур.

С другой стороны, близость структуры еще не обеспечивает одинаковости локальных свойств. В первую очередь отличия могут быть вызваны неравномерностью распределения Y и Ba и связанным с этим равновесным или неравновесным заселением кислородных позиций.

Особенности физических свойств изучаемого соединения и их локальная неоднородность проявляется в аномалиях изменения контраста ВЭЭ изображений в РЭМ при изменении температуры и в зависимости от плотности тока луча. Наблюдаемые аномалии ВЭЭ позволяют заключить, что в отличие от более простых веществ переход соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в сверхпроводящее состояние происходит на фоне значительной перестройки электронной структуры соединения при понижении температуры. Заметное изменение свойств начинается приблизительно с 200 К.

В настоящее время не имеется количественных данных об изменениях с температурой зонной структуры изучаемого соединения, которое необходимо для интерпретации изменений ВЭЭ. С другой стороны, характерная для керамики неоднородность по составу и структуре, выявленная в [1], может приводить к существенным для ВЭЭ отличиям между реальной зонной структурой и рассчитанной для идеального кристаллического соединения. С этой точки зрения наблюдаемые эффекты, непосредственно связанные с особенностями зонной структуры, могут быть полезны для понимания изучаемого явления ВТСП.

При наличии подзон в структуре может существовать ряд плазменных колебаний, и если их энергия меньше работы выхода для внутреннего вторичного электрона, то они определяют потери его энергии. Тогда наблюдаемые аномалии ВЭЭ можно связать с изменениями условий их возбуждения при изменении температуры.

Увеличение ВЭЭ и ухудшение разрешения в диапазоне температур от 200 К до $T_c \sim 95$ К и соответственно увеличение длины свободного пробега внутренних вторичных электронов можно объяснить увеличением затухания плазмонов, например, из-за возникновения частичной щели на уровне Ферми. Сопутствующее этому увеличение вероятности переходов между подзонами объясняет и возрастание интенсивности катодolumинисценции. Ниже T_c разрешение при малых токах резко возрастает, эмиссия падает.

Фактически наибольший вклад дает, вероятно, нарушенный тонкий поверхностный слой, а в нижележащих сверхпроводящих областях внутренние вторичные электроны эффективно тормозятся. Это состояние оказывается неустойчивым к воздействию больших плотностей облучения. Поэтому нельзя предположить, что происходит возврат к прежним условиям; скорее, ниже T_c начинают выполняться условия для возбуждения других коллективных колебаний электронной плотности, все другие возможные процессы слабо меняются с изменением температуры.

Только при наибольших достигнутых токах поток энергии, вносимый лучом, достаточен для повышения температуры решетки на участках, обращенных к лучу. При меньших токах достигается наибольшая плотность тока при кратковременном воздействии.

Обнаруженное (при малых токах) сильное взаимодействие внутренних вторичных электронов с электронами зоны проводимости сверхпроводника в этих условиях нарушает их состояние и должно сказываться и на состоянии медь-кислородной подрешетки. В этом случае возможно ди-

электрическое по наблюдаемым проявлениям поведение поверхностного слоя, характеризующееся значительно большей глубиной выхода вторичных электронов. По аналогии с диэлектриками может возникать поляризация (двойной слой), что обеспечивает устойчивость такого состояния.

Малые потери энергии и значительное электрическое поле в слое создают условия для эффективной эмиссии, которая поддерживает существование возмущенного состояния и при малых токах луча. Аналогично реализуются условия для длительной эмиссии после эмиссии с малых неоднородностей.

Таким образом, аномальное поведение контраста ВЭЭ изображений в РЭМ может быть связано с изменением условий возникновения многочастичных эффектов. Это косвенно подтверждает предположение о значении электронной подсистемы, близости к переходу металл—диэлектрик [6] и о значении особенностей, вызванных дефектностью структуры [7] для объяснения ВТСП. Обнаруженные зависимости ВЭЭ от состояния образца позволяют использовать РЭМ для изучения состояния ВТСП.

В заключение авторы выражают признательность В. Л. Гинзбургу, Ю. В. Копяеву за интерес к работе и благодарность Л. Б. Грановскому, В. П. Плотникову, А. М. Фоминенкову за содействие в ее проведении.

Л и т е р а т у р а

- [1] Романов Е. Г., Головашкин А. И., Голямина Е. М., Лыков А. Н., Музачев В. Б., Сасов А. Ю. Микроструктура соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Информационные материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 1987, с. 118—119.
- [2] Cava R. J., Batlogg B. et al. Bulk superconductivity at 91K in single — phase oxygen—deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 16.
- [3] Осипьян Ю. А. и др. Письма в ЖЭТФ (приложение). 1987, т. 46, с. 15.
- [4] Esteve D., Martinis J. M., Urbina C. Europhysics Lett., 1987, vol. 3, N 11, p. 1237—1242.
- [5] Хлюстиков И. Н., Хайкин М. С. ЖЭТФ, 1978, т. 75, № 3 (9), с. 1158—1167.
- [6] Русинов А. Н., До Чан Кат, Копяев Ю. В. ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 5, с. 1984—1998.
- [7] Anderson P. W. Science, 1987, vol. 235, N 4793, p. 1196—1198.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
12 октября 1987 г.
В окончательной редакции
11 января 1988 г.