

## Структурные и композиционные изменения в сверхпроводящих керамиках при локальном электронном облучении

© Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Садовская, К. Диаз-Гуерра\*, Х. Пикерас\*, С. Опагист\*\*

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,  
103064 Москва, Россия

\*Universidad Complutense, Ciudad Universitaria  
28040-Madrid, Spain

\*\*Université de Savoie, B.P.240, 9 Rue de l'Arc-en-Ciel,  
F-74942 Annecy le Vieux, Cedex, France

(Поступила в Редакцию 10 июля 1996 г.

В окончательной редакции 14 октября 1996 г.)

Методами вторичной электронной эмиссионной микроскопии, катодolumинесценции и рентгеноспектрального микроанализа в растровом электронном микроскопе исследованы изменения структуры, катионного и анионного состава поверхности сверхпроводящих керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$  после локального облучения электронным зондом с энергией 25 кВ и током, большим  $10^{-7}$  А, в течение нескольких секунд. В эпицентре облучения обнаружены морфологически измененные области, в которых структура, химический и фазовый состав исходного соединения полностью утеряны. В промежуточной области между эпицентром и периферией обнаружен сложный и различный для иттриевой и таллиевой керамик характер распределения выхода вторичной электронной эмиссии и выявлены особенности в спектрах катодolumинесценции. Экспериментальные данные объяснены на основе представлений о потерях кислорода в результате воздействия электронного зонда и о связанных с ними электронных процессах в сверхпроводниках.

1. Воздействие облучения быстрыми электронами на морфологию поверхности, электронную структуру, химический и фазовый состав весьма существенно в исследованиях сверхпроводников [1–6]. Изучение электронных процессов в сверхпроводнике, вызванных облучением, расширяет представления о его электронном строении и реальных дефектах. Направленное изменение характера свойств в отдельных участках сверхпроводящей матрицы может стать основой локальной модификации поверхности. Выделение зон, испытывающих влияние электронной бомбардировки, имеет существенное значение для электронной литографии в потенциальных применениях в электронике.

В предшествующих работах влияние электронного облучения на высокотемпературные сверхпроводники исследовалось методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, катодolumинесценции, комбинационного рассеяния, рентгеноспектрального микроанализа, Оже-электронной спектроскопии. Облучение электронами с энергией 150–300 кэВ поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  может стимулировать как образование вакансий кислорода, так и его разупорядочение в позициях О (4), О (5) в Cu–O-плоскостях [1]. Структурные и композиционные изменения, вызванные трансформацией фазового состава и потерями кислорода при электронном облучении, обнаруживались визуально с помощью растрового электронного микроскопа [2] и спектральными методами [3–6] в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . Обеднение поверхности кислородом является, по-видимому, одним из существенных эффектов облучения электронами

сверхпроводников, для более детального изучения которого необходимы новые методические подходы, обеспечивающие локальные количественные измерения, недоступные стандартным методам.

В последние годы на основе развития модельных представлений о процессах вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) был разработан ряд методик вторичной электронной эмиссионной микроскопии, позволившей провести фазовый анализ отдельных зерен сверхпроводящей керамики, определить сверхпроводящие переходы на небольших участках, измерить содержание кислорода в иттрийсодержащих кристаллах и в висмутсодержащих керамиках [7–16]. Вытекающая из модели [11] экспоненциальная зависимость выхода эмиссии от концентрации кислородных вакансий должна обусловить высокую чувствительность выхода ВЭЭ к изменению содержания кислорода, а модельные представления об электронных подсистемах в сверхпроводящей матрице и взаимодействии с ними вторичных электронов позволяют интерпретировать сложный характер экспериментальных данных по ВЭЭ из сверхпроводников.

В настоящей работе показана эффективность применения вторичной электронной эмиссионной микроскопии в сочетании с методом катодolumинесценции, дающим информацию о процессах в кислородной подрешетке, а также с рентгеноспектральным микроанализом и растровой электронной микроскопией для исследования воздействия локального электронного облучения сверхпроводников (на примере керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ ).

2. Керамика  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  была получена по обычной керамической технологии из стехиометрической смеси оксидов, обожженной вначале на воздухе, а затем в атмосфере кислорода [17]. Помимо основной фазы выявлены незначительные количества фаз  $CuO_x$ ,  $BaCuO_2$ ,  $Y_2BaCuO_5$ . Температура сверхпроводящего перехода составляла 90 К. Процедура синтеза керамики  $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$  детально описана в [18,19]. Порошки  $Tl_2Ba_2O_5$  и  $CuO$  были взяты в качестве исходных компонентов. Для получения тетрагональных сверхпроводящих или ромбических несверхпроводящих образцов использовались два различных способа синтеза. Отжиг образцов при низком давлении кислорода показал, что как те, так и другие могут быть переведены в сверхпроводящие с ромбической структурой. В зависимости от условий обработки обнаруживаются примеси  $CuO_x$  и  $Ba_2Cu_3O_x$  ( $< 0.1\%$ ),  $Tl_2Ba_2O_5$  ( $< 5\%$ ). В данной работе изучены три образца керамики с  $T_c = 0, 52.4$  К (ромбический) и 91.1 К (тетрагональный). Более высокой  $T_c$  соответствует более низкое содержание кислорода. Исследовались как естественная, так и полированная алмазной пастой поверхности керамик.

Измерения выхода ВЭЭ проводились с помощью высоковакуумного ( $10^{-7}$  Ра) модифицированного растрового электронного микроскопа BS-350 с безмасляной откачкой и катодом с холодной полевой эмиссией. К выходу детектора вторичных электронов типа Эверхарта–Торнли был подключен цифровой вольтметр, регистрирующий напряжение, пропорциональное силе тока вторичных электронов, а также компьютер для обработки сигналов. Более подробно схема измерений описана в [20]. Погрешность в определении выхода ВЭЭ не превышала 1%, энергия и ток электронного зонда соответственно составляли 16 keV и  $10^{-10} - 10^{-11}$  А. Площадь раstra потока первичных электронов составляла соответственно  $4.4 \times 3$ ,  $23 \times 16$ ,  $48 \times 34$  и  $230 \times 160 \mu m^2$ .

Локальное облучение поверхности керамик быстрыми электронами проводилось в режиме ускоряющего напряжения 25 kV и тока зонда, большего  $10^{-7}$  А, в течение нескольких секунд. Облучаемые площади имели размеры  $100 \times 80$  и  $180 \times 50 \mu m^2$ .

Спектры катодолюминесценции снимались с помощью электронного микроскопа HITACHI S-2500 при ускоряющем напряжении 25 kV и температурах от 80 до 300 К. Для измерений использовали оптическую линзу для концентрации света на фотоумножителе, установленном в окне камеры образцов. Запись спектров осуществлялась через оптический волновод, направлявший световой сигнал в монохроматор, управляемый компьютером.

Общий ход исследований заключался в следующем. После облучения непосредственно в его эпицентре и вдоль направления от эпицентра к периферии многократно измерялся выход ВЭЭ и записывались

спектры катодолюминесценции. На тех же участках с помощью растровых электронных микроскопов JEM-35 CF с приставкой LINK или JSM-6400 проводился элементный анализ состава и осуществлялось наблюдение морфологии. Измерения ВЭЭ в промежуточной зоне проводились с шагом от 16 до  $100 \mu m$ , для измерений элементного состава использовался шаг от  $1 \mu m$ .

3. На поверхности после облучения различаем эпицентр, определяемый площадью раstra электронного зондирования, промежуточную зону, в которой происходят изменения, вызванные влиянием эпицентра, и периферию, оставшуюся вне радиационного воздействия.

В эпицентре облучения как в иттрийсодержащей, так и в таллийсодержащей керамиках морфология поверхности полностью меняется. Более грубый рельеф и другие морфологические особенности указывают на то, что облучение сопровождается плавлением с последующим затвердеванием и элементами рекристаллизации. Измеренный на большой площади в обеих керамиках выход ВЭЭ всегда выше, чем в промежуточной зоне и на периферии; более локальные измерения, учитывающие топографические неоднородности, показывают в отдельных участках эпицентра еще более высокий выход эмиссии. При этом катионный элементный состав также неоднороден и в большинстве случаев отличен от близкого к стехиометрическому состава на периферии. Например, для иттрийсодержащей керамики в эпицентре обнаруживаются фаза  $Y_2O_3$  и фазы, обедненные медью; для таллийсодержащей керамики наблюдаются значительные потери таллия и обогащение по барью. В связи с этим естественно связать увеличение выхода ВЭЭ с изменениями в характере электронной структуры в эпицентре в сторону полупроводникового или диэлектрического в соответствии с данными [8,10]. Фазовые превращения, связанные с изменением катионного состава, по-видимому, подтверждаются спектрами катодолюминесценции. Возможно, что именно суперпозиция фаз  $Y_2O_3$  и  $Y_aBa_bO_x$  видоизменяет катодолюминесцентный спектр от эпицентра в иттрийсодержащей керамике (по сравнению с периферией), а появление полосы 590 nm в спектре катодолюминесценции отражает изменения катионного состава в эпицентре керамики  $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ . Содержание этих фаз растет с увеличением времени облучения.

Значительный интерес представляют изменения в промежуточной зоне. На рис. 1 показано распределение вдоль направления от эпицентра к периферии выхода ВЭЭ и катионного состава в керамике  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , результаты аналогичных измерений для керамики  $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$  изображены на рис. 2. Поскольку состав по металлам остается стабильным на периферии и в промежуточной зоне вплоть до края облученной зоны и морфология поверхности

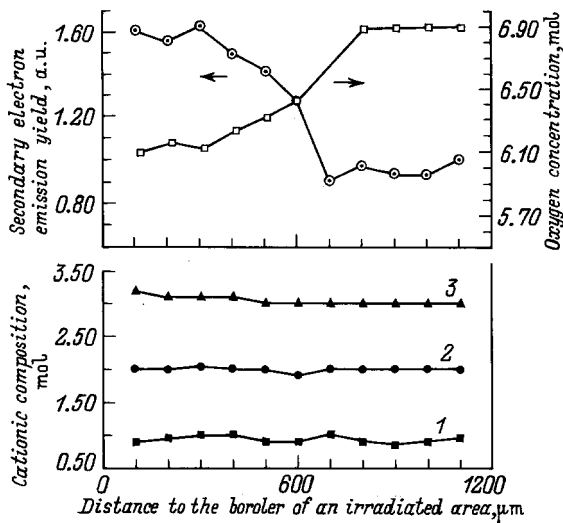


Рис. 1. Зависимость выхода вторичной электронной эмиссии, катионного состава и содержания кислорода от расстояния вдоль направления от эпицентра облучения к периферии для керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $T_c \sim 90 \text{ K}$ ). Кривые распределения катионного состава: 1 — Y, 2 — Ba, 3 — Cu.

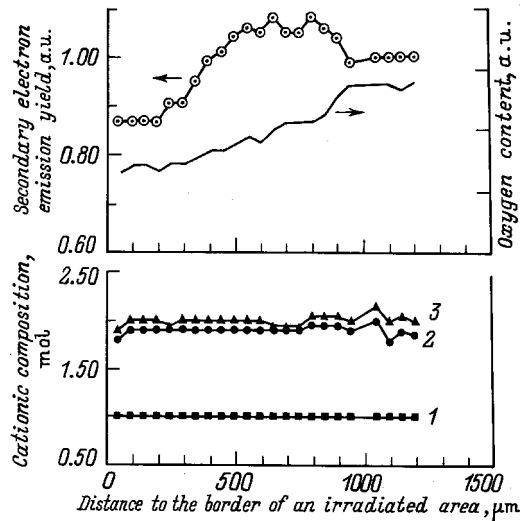


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для керамики  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ , не подвергавшейся окончательному отжигу ( $T_c \sim 0 \text{ K}$ ). Кривые распределения катионного состава: 1 — Cu, 2 — Ba, 3 — Tl.

не изменяется, мы связываем такой вид распределения ВЭЭ с неоднородными потерями кислорода. Граница между промежуточной областью и периферией, где содержание кислорода стабилизировано, определяется точкой на кривой выхода, разделяющей ее переменную и постоянную части. Как видно из рисунков, линейные размеры промежуточной области значительно превышают размеры эпицентра и составляют более  $1000 \mu\text{m}$ . Из причин, приводящих к поверхностным потерям кислорода, наиболее вероятной представляется кратковременный подъем температуры, вызванной радиационным нагревом эпицентра с температурным градиентом в сторону периферии. Вследствие быстрого охлаждения потери кислорода не могут быть скомпенсированы его диффузией из глубины. Подобные эффекты, приводящие к термостимулированной поверхностной сегрегации кислорода, наблюдались в  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  [21].

Потери кислорода в промежуточной зоне подтверждаются данными катодoluminesценции (рис. 3). Полоса  $540 \text{ nm}$ , в образовании которой также вносят вклад кислородные вакансии [3,22], хорошо выражена в спектре промежуточной зоны и более слабо в спектре периферийной области. Уменьшение кислородного содержания вблизи облученной зоны наблюдалось также методом комбинационного рассеяния [3].

Различие в характере распределения выхода ВЭЭ для иттрийсодержащей и таллийсодержащей керамик обусловлено особенностями электронной структуры. На рис. 4 показаны зависимости выхода ВЭЭ от содержания кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$  и для сравнения в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . Как указывалось в [23], в ромбической фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с ростом  $x$  уменьшение плотности дырок и возрастание концентрации электронов, рожденных кислородными вакансиями, почти компенсируют друг друга, так что выход ВЭЭ в сверхпроводящей области меняется незначительно. В тетрагональной фазе при увеличении  $x$  дырочный тип проводимости обуславливает не только компенсацию электронов донорных уровней, но и опережающее уменьшение концентрации дырок, в результате чего выход ВЭЭ значительно растет с увеличением потерь кислорода.

Иной характер зависимости выхода ВЭЭ от потерь кислорода имеет место в  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . Чтобы объяснить такой вид функции в Bi-содержащих сверхпроводниках, мы рассматривали модель, включающую две электронные подсистемы (I и II), содержащие соответственно электроны, вызванные вакансиями кислорода, и слабо связанные электроны, эквивалентные числу дырок [23]. Эта модель не противоречит существующим взглядам на электронные процессы в высокотемпературных сверхпроводниках с "лишним" кислородом [24–26], которые не только предполагают существование электронных подсистем, но и локализуют их в различных частях кристаллической структуры (например, дырки в плоскости Cu–O, электроны в позиции O(4) и т.д.). Кроме того, возможно взаимодействие между подсистемами при изменениях концентрации вакансий [26].

Чтобы объяснить происхождение максимума на кривой выхода ВЭЭ от содержания кислорода, рас-

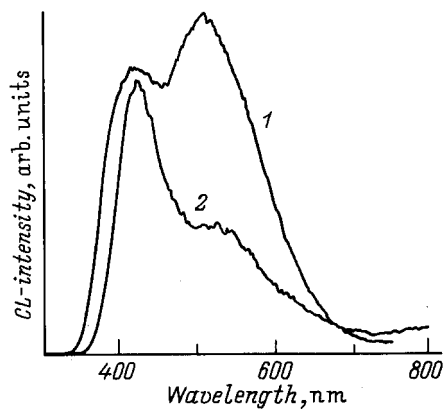


Рис. 3. Спектры катодолуминесценции от керамики  $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ , записанные при 80 К от промежуточной области (1) и от периферии (2).

смотрим основное выражение для выхода ВЭЭ [11]

$$\Delta = \beta n \lambda [\exp(-\lambda/L)] B,$$

где множитель  $\beta n \lambda$  описывает рождение вторичного электрона ( $\beta$  — сечение взаимодействия первичного электрона для вторичного электрона,  $n$  — концентрация носителей,  $\lambda$  — глубина выхода вторичного электрона), множитель  $\exp(-\lambda/L)$  относится к процессу рассеяния вторичного электрона на электронах и фонах ( $L$  — длина свободного пробега вторичного электрона),  $B$  — вероятность для вторичного электрона преодолеть поверхностный барьер. Если рассматривать  $x$  как параметр, то можно ограничиться только учетом преобладающего экспоненциального множителя. Сущность влияния этого множителя заключается в различии взаимодействия вторичного электрона с электронами, рожденными кислородными вакансиями ( $L_e = 1/\alpha_e n_e$ ), и со слабо связанными электронами, эквивалентными числу дырок ( $L_h = 1/\alpha_h n_h$ ), где  $\alpha_e$ ,  $\alpha_h$  — соответственно сечения взаимодействия вторичного электрона с электронами подсистем I и II. Анализируя экспоненциальный множитель  $\exp[-\lambda(\alpha_e n_e + \alpha_h n_h)]$  в зависимости от  $x$  ("избытка" кислорода), видим, что с уменьшением  $x$  (и содержания кислорода) концентрация электронов, вызванных вакансиями, растет, а концентрация дырок (и слабо связанных электронов) уменьшается. Окончательный результат зависит от механизма взаимодействия подсистем I и II, начальной концентрации  $n_h$ , различий между  $\alpha_e$  и  $\alpha_h$  и предельно возможных потерь кислорода. К примеру, в  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  происходит существенное уменьшение концентрации дырок при очень небольших потерях кислорода (сотые-тысячные доли mol) [27] и выход эмиссии растет. При дальнейшем уменьшении  $x$  концентрация "вакансионных" электронов увеличивается и выход ВЭЭ снижается. В результате на кривой зависимости выхода от потерь кислорода возникает максимум.

Таким образом, просматривается качественная аналогия для Tl- и Bi-содержащих керамик [23], в которых выход ВЭЭ не монотонно зависит от содержания кислорода. При качественной схожести механизма взаимодействия электронных подсистем имеются количественные различия, обусловленные, в частности, различной начальной концентрацией дырок.

В любом случае в обеих керамиках при  $x > 0$  выход ВЭЭ выше, чем при  $x \sim 0$ . При снижении содержания кислорода ниже предельного выход ВЭЭ зависит от эмиссионных свойств новых фаз, возникших в результате деструкции матрицы.

Обсуждая аналитический аспект, важно подчеркнуть, что вторичная электронная эмиссия очень чувствительна к малым изменениям концентрации кислорода (до  $10^{-5}$  mol [23]), в том числе в образцах сверхпроводников с градиентом поверхностной концентрации кислорода.

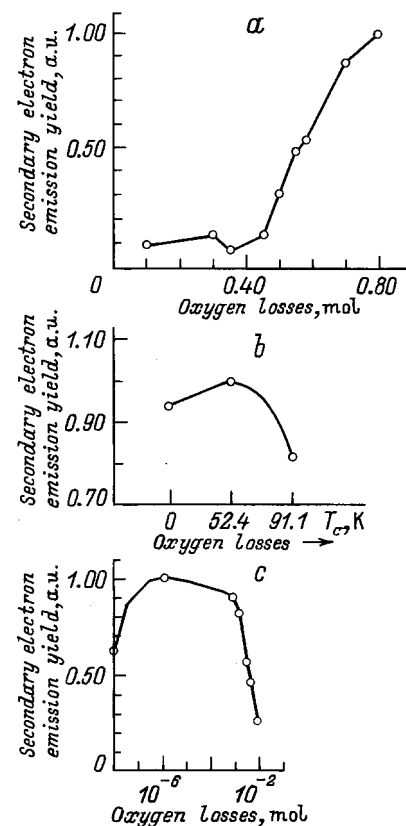


Рис. 4. Зависимости выхода вторичной электронной эмиссии от потерь кислорода для различных керамик. а —  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , б —  $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ , с —  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ . Для иттрийсодержащей керамики дефицит кислорода рассчитан по рентгеноструктурным данным [9], в таллийсодержащей керамике кислородные потери качественно оценены по данным [24], связывающим критические температуры с содержанием кислорода; данные по потерям кислорода в висмутсодержащей керамике взяты из работы [23].

Используя полученную ранее калибровочную зависимость для  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [14], мы рассчитали распределение кислорода в промежуточной зоне (рис. 1), откуда следует, что вследствие потерь кислорода в сверхпроводящей матрице образуются полупроводниковые области. Для керамики  $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$  ввиду отсутствия точной калибровочной зависимости построена кривая качественного распределения кислорода на поверхности (рис. 2). Тем не менее эти распределения показывают монотонное уменьшение концентрации кислорода от периферии к эпицентру, что фактически создает в промежуточной зоне вариацию температур сверхпроводящего перехода.

4. Таким образом, методом вторичной электронной эмиссионной спектроскопии в сочетании с катодоллюминесценцией и рентгеноспектральным микроанализом показано, что в результате локального электронного облучения вокруг эпицентра образуются зоны размером в сотни  $\mu\text{м}$ , в которых происходят потери кислорода, вызванные градиентом температуры, связанным с кратковременным нагревом и быстрым охлаждением. Количественные измерения распределения кислорода показывают, что на поверхности сверхпроводника можно формировать области с переменными значениями  $T_c$ , а также с полупроводниковыми свойствами. Распределение выхода ВЭЭ в промежуточных областях сходно для Ti- и Vi-содержащих керамик и отлично для Y-содержащей керамики. Причина заключается в параметрах электронных подсистем и их взаимодействии при изменении концентрации кислорода. Характеризация зон, формируемых электронным облучением, с помощью вторичной электронной эмиссионной спектроскопии позволяет получить удобные образцы сравнения для количественных измерений содержания кислорода в оксидных соединениях. В то же время становится очевидной необходимость учета пространственных тепловых эффектов в электронно-зондовых исследованиях сверхпроводников.

Авторы выражают благодарность С.Г. Прутченко за помощь в проведении элементного анализа.

Работа выполнена в рамках РНТК АП СФСК (подпрограмма "Высокотемпературная сверхпроводимость", проект 93079), а также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 96-03-32068а) грантом НТЕСН.LG941034, DGIGYT project PB 93-1256, SICYT project MAT 95-1184E.

## Список литературы

- [1] S.N. Basu, T.E. Mitchell, M. Nastasi. *J. Appl. Phys.* **69**, 5, 3167 (1991).
- [2] Л.С. Коханчик, А.В. Черных. *Изв. РАН. Сер. физ.* **57**, 3, 9 (1992).
- [3] P. Gómez, J. Jimenéz, P. Martin, J. Piqueras, F. Dominiquez-Adame. *J. Appl. Phys.* **74**, 6289 (1993).
- [4] P. Gómez, J. Piqueras, M.J. Sayagues, J.M. Gonzalez-Calbet. *Solid State Commun.* **96**, 45 (1995).
- [5] A. Torres, J. Jimenéz, P. Gómes, J. Piqueras. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **373**, 431 (1995).
- [6] S. Matsui, T. Ichinoshi, T. Yoshitake, S. Miura, T. Satoh, M. Mito. *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 1771 (1990).
- [7] Yu.Ya. Tomashpolsky, M.A. Sevostianov, N.V. Sadovskaya, N.V. Kolganova. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **14**, 213 (1989).
- [8] Ю.Я. Томашпольский, М.А. Севостьянов, Н.В. Колганова, Н.В. Садовская, С.В. Костромина, О.В. Федосеева. *СФХТ* **2**, 6, 15 (1989).
- [9] Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Садовская, Е.Д. Политова, Н.В. Колганова. *СФХТ* **5**, 3, 457 (1992).
- [10] Ю.Я. Томашпольский, М.А. Севостьянов, Н.В. Садовская, Н.В. Колганова, Н.Г. Ширина. *ФТТ* **31**, 11, 26 (1989).
- [11] Yu.Ya. Tomashpolsky. *Ferroelectrics* **144**, 231 (1993).
- [12] Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Садовская. *ФТТ* **37**, 4, 1108 (1995).
- [13] Yu.Ya. Tomashpolsky. *Ferroelectrics* **163**, 115 (1995).
- [14] Yu.Ya. Tomashpolsky, N.V. Sadovskaya. *Ferroelectrics* **163**, 129 (1995).
- [15] Yu.Ya. Tomashpolsky, N.V. Sadovskaya. *Ferroelectrics* **170**, 97 (1995).
- [16] Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Садовская, Е.В. Мамонтов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **60**, 2, 138 (1996).
- [17] У.В. Мамонтов, Н.В. Садовская, Ю.Я. Томашпольский. *СФХТ* **8**, 2, 186 (1995).
- [18] C. Opagiste, M. Couach, A.F. Cohen-Adad, A. Junod, C. Triscone, J. Müller. *J. Alloys Compounds.* **196**, 47 (1993).
- [19] C. Opagiste, G. Triscone, M. Couach, T.K. Jondo, J.L. Jorda, A. Junod, A.F. Khoder, J. Muller. *Physica* **C213**, 17 (1993).
- [20] Ю.Я. Томашпольский. *Завод лаб.* **58**, 2, 30 (1992).
- [21] Yu.Ya. Tomashpolsky, I.Ya. Kolotyarkin, E.N. Lubnin. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **10**, 521 (1985).
- [22] C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, C. Opagiste. *Physica* **C259**, 121 (1996).
- [23] Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Садовская, Е.Д. Политова, И.А. Ольховик, Н.Г. Ширина. *СФХТ* **6**, 7, 1479 (1993).
- [24] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, H. Igarashi. *Phys. Rev.* **B40**, 16, 11400 (1989).
- [25] C. Martin, A. Maignan, J. Provost, C. Michel, M. GErveu, R. Tournier, B. Bravaeu. *Physica* **C168**, 8 (1990).
- [26] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, H. Igarashi. *Phys. Rev.* **B42**, 16, 10 165 (1990).
- [27] M. Nagoshi, T. Suzuki. *Phys. Rev.* **B43**, 13, 10445 (1991).