

Центры зарядовой неоднородности и восстановление оксида меди CuO при облучении ионами азота

© Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Б.А. Гижевский, Т.А. Белых*, Г.Н. Татарина

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

* Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 28 декабря 1998 г.)

При облучении поликристаллов и различных плоскостей монокристаллов CuO ((110) и (020)) ионами азота с энергией 16 MeV и флюенсом 10^{17} cm^{-2} обнаружено восстановление CuO до Cu₂O и Cu, имеющее дальнедействующий характер. Спектры поглощения в инфракрасном диапазоне свидетельствуют об увеличении числа дырочных [CuO₄]⁵⁻ и электронных [CuO₄]⁷⁻ центров. Наибольшая концентрация электронных центров и восстановление имеют место вблизи поверхностей образцов.

Оксид меди CuO является модельным объектом для излучения полупроводниковой фазы медь-кислородных ВТСП [1]. В CuO отсутствует система подвижных носителей заряда, а носители заряда с малой подвижностью образуют фазово-неоднородную наноскопическую структуру — зародыши фазы полярных (электронных и дырочных) центров в основной матрице CuO [2]. Поскольку из-за узкой области гомогенности путем отжига и легирования не удастся заметно влиять на фазово-неоднородную структуру, то особенности зарядовой структуры CuO исследовались нами путем создания дополнительных центров зародышеобразования при облучении различными высокоэнергетическими частицами — электронами [2] и ионами He⁺ [3]. При исследовании монокристаллов CuO, облученных ионами He⁺ с энергией 4.6 MeV [3,4], был обнаружен ряд необычных явлений: эффект дальнего действия, появление новых линий в спектрах поглощения в инфракрасной области, в том числе линии, связанной с рассеянием света на центрах зарядовой неоднородности. Задачей настоящей работы является выяснение характера изменений зарядово-неоднородной структуры CuO при замене имплантированных ионов He⁺ на более тяжелые ионы азота с большей энергией — 16 MeV.

1. Образцы и экспериментальные результаты

Исследовались три монокристалла CuO, полученные методом из раствора в расплаве, а также поликристаллы CuO. Для монокристалла имели естественную огранку: грани кристалла — плоскость (110), третий был вырезан в виде пластинки так, что плоскость кристалла совпадала с плоскостью (020). Образцы облучались ионами азота на циклотроне У-120 в УГТУ-УПИ. Энергия ионов азота составила 16 MeV, флюенс — 10^{17} cm^{-2} , вакуум — 10^{-6} Торр. Поток ионов был равен $10^{12} \text{ ion/cm}^2\cdot\text{s}$.

Рентгеновский фазовый анализ проводился на аппарате Дрон-2.

Объемное удельное электросопротивление образцов измерялось стандартным четырехконтактным методом. Токовые контакты из сплава In–Ga наносились на торцевые грани, потенциальные контакты наносились на облученную или необлученную грани. Оценивалось также поверхностное электросопротивление на различных гранях образца. При этом токовые и потенциальные контакты наносились на исследуемые грани в один ряд.

Спектры поглощения естественного и линейно поляризованного света измерялись на модернизированном и автоматизированном спектрометре ИКС-21 в диапазоне энергий фотонов 0.12–1.5 eV. В качестве поляризаторов использовались решеточные поляризаторы на фторопластовой и полиэтиленовой основах. При расчете коэффициента поглощения учитывался коэффициент отражения кристалла из [5].

1.1. Рентгеновские данные. Непосредственно после облучения ионами азота изменился фазовый состав образцов: на облученной и противоположной облученной гранях монокристаллов рентгеновский анализ показал наличие Cu₂O и меди, причем на противоположной грани в большем количестве, чем на облученной. Такой дальнедействующий характер облучения высокоэнергетическими частицами наблюдался нами и при облучении CuO ионами H⁺ [3]. Рассчитанная по программе TRIM [6] проективная глубина в нашем случае составляет 6.2 μm. Визуально металлическая медь наблюдалась лишь на гранях, противоположных облученным, причем для образцов CuO-(110) в виде сплошного медного зеркала, а для образца CuO-(020) в виде отдельных вкраплений. По рентгеновским данным после двухмесячной выдержки образцов на воздухе металлическая медь на облученных гранях исчезла, на противоположных гранях количество меди лишь немного уменьшилось. Электрические и оптические измерения проведены на таких ”выдержанных” образцах.

На рис. 1 представлено соотношение интенсивностей рентгеновских дифракционных линий фаз Cu₂O и Cu, появившихся на поверхности монокристалла CuO-(020) после облучения в сравнении с соотношением интенсивностей линий для поликристалла Cu₂O. Повышенная по сравнению с нормальным распределением интенсивность некоторых рефлексов, по-видимому, связана с наличием текстуры фазы Cu₂O в направлении [110] CuO-(020). Отметим, что при шлифовке монокристаллов со снятием слоя ~ 10–15 μm обнаружена смена характера текстуры (см. таблицу, в которой также указана толщина образцов). Другой причиной изменения соотношения интенсивностей линий может быть воздействие облучения ионами азота на появившуюся фазу Cu₂O, приводящее к смещению ионов меди в вакантные места структуры Cu₂O. Однако отсутствие какого-либо изменения соотношения интенсивностей линий для поликристаллического образца CuO после облучения и специально облученного поликристаллического образца Cu₂O делает первую причину (текстуру) более вероятной.

Для изучения характера изменений, происходящих в объеме кристаллов, проводился послойный анализ — измерение спектров и электросопротивления при шлифовке и полировке граней монокристаллов с контролем фазового состава на поверхности граней по рентгеновским данным. Послойный анализ указывает на преимущественное присутствие вторых фаз Cu и Cu₂O вблизи поверхностей граней. При сошлифовке медной пленки (снятии слоя ~ 10 μm) закись меди Cu₂O остается и

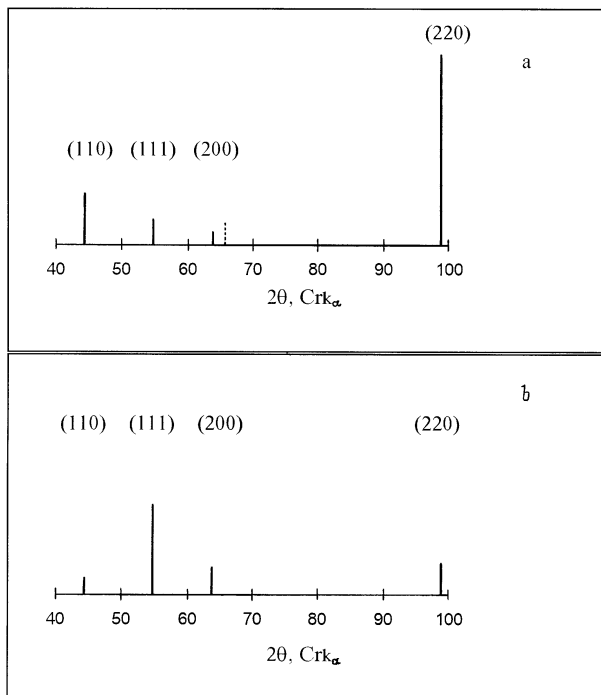


Рис. 1. Соотношение интенсивностей рентгеновских дифракционных линий Cu₂O: *a* — на поверхности монокристалла CuO-(020) после облучения, пунктиром показана линия Cu; *b* — поликристаллический Cu₂O, наши данные и [10], приведены индексы Cu₂O.

Вид текстуры Cu₂O на гранях и в объеме монокристаллов CuO

Образец	№ 1 CuO-(110)	№ 2 CuO-(110)	№ 3 CuO-(020)
Толщина, μm	1000	270	290
Облученная грань	Нет	[200]	[220]
Необлученная грань	[200]	Нет	Нет
После шлифовки облученной грани	[110]	—	[200]
После шлифовки необлученной грани	[200]	—	Нет

ее количество убывает при дальнейшей шлифовке обеих поверхностей монокристаллов. Для различных монокристаллов и поликристаллов глубина залегания второй фазы Cu₂O различна. Так, для поликристалла толщиной 1.5 mm со стороны облученной грани восстановленная фаза Cu₂O наблюдалась вплоть до глубин ~ 50 μm от поверхности, с необлученной — 20 μm. Для монокристалла № 2 CuO-(110) фаза Cu₂O отсутствовала уже на глубине 10 μm от облученной грани и 30 μm от необлученной.

1.2. Электросопротивление. После сошлифовки выделений металлической меди объемное удельное электросопротивление ρ облученных моно- и поликристаллов CuO оказалось близким к исходной величине ρ до облучения (1–3)10² Ω · см. Поверхностное электросопротивление как облученной, так и грани, противоположной облученной, увеличилось примерно на порядок. После снятия слоя толщиной 20–40 μm для монокристалла № 1 (см. таблицу) и поликристалла поверхностное электросопротивление уменьшилось до исходных значений. При этом фазы Cu₂O или не видно, или имеются лишь ее следы. Увеличенное значение поверхностного электросопротивления связано с присутствием в приповерхностных слоях большого количества фазы Cu₂O, которая имеет более высокое удельное электросопротивление, чем CuO. Уменьшение поверхностного электросопротивления коррелирует с уменьшением количества фазы Cu₂O.

1.3. Оптические спектры. На рис. 2 и 3 представлены спектры поглощения монокристаллов CuO-(110) и CuO-(020) до облучения и после облучения (образцы № 2 и № 3 в таблице). Как видно из рисунков, наблюдается значительное увеличение коэффициента поглощения облученных образцов в исследованном диапазоне. При полировке необлученной грани монокристалла CuO-(110) был снят слой ~ 10 μm и спектр такого образца приблизился к спектру необлученного кристалла (кривая 3 на рис. 2), при этом на необлученной грани вторая фаза Cu₂O осталась. При дальнейшей шлифовке необлученной грани со снятием слоя еще 20 μm спектр практически не изменился. Снятие слоя 10 μm с облученной грани также не привело к изменению спектра. На этой стадии шлифовки (30 μm с необлученной стороны и 10 μm с облученной) с обеих сторон наблюдались лишь следы фазы Cu₂O.

Для монокристалла CuO -(020) представлены спектры поглощения до и после облучения для света, поляризованного вдоль направления $[\bar{1}01]$ — оси наибольшей анизотропии в плоскости (020). Наибольшее увеличение поглощения наблюдается в области больших энергий. Так же как и в случае плоскости (110), полировка необлученной грани (снятие слоя $10 \mu\text{m}$) привела к уменьшению коэффициента поглощения (кривая 3 на рис. 3). Следующая шлифовка необлученной грани на $20 \mu\text{m}$ приблизила спектр к исходному (кривая 4). Такая тенденция наблюдалась и при дальнейшей шлифовке. Однако поглощение осталось больше исходного даже

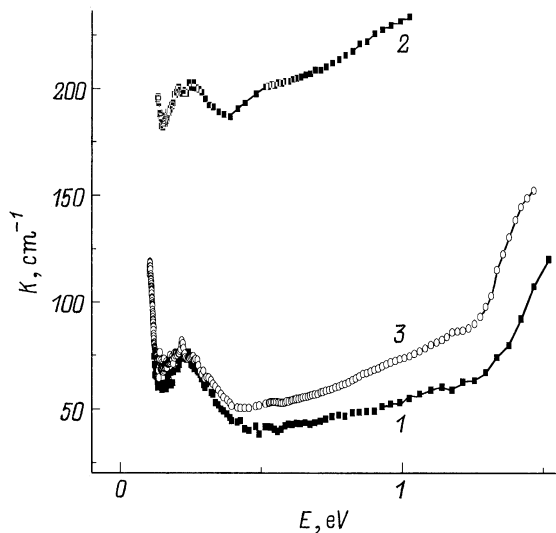


Рис. 2. Спектры поглощения монокристалла CuO -(110) до (1) и после облучения ионами азота (2,3) (естественный свет); 2 — нешлифованный образец; 3 — сошлифован слой $10 \mu\text{m}$ с необлученной грани.

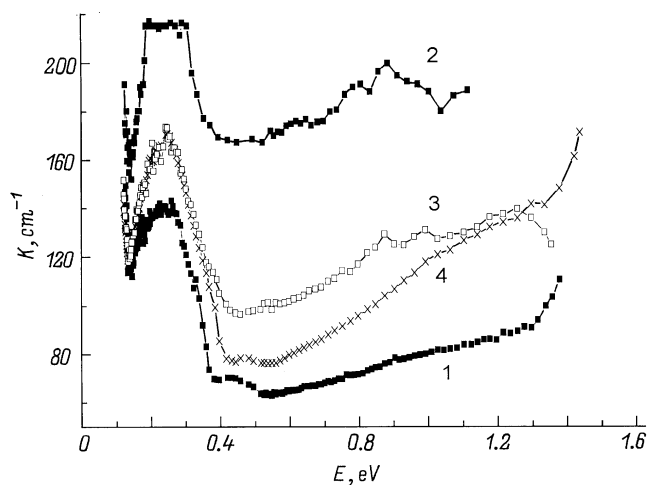


Рис. 3. Спектры поглощения монокристалла CuO -(020) до (1) и после облучения (2–4) (поляризованный свет, $\mathbf{E} \parallel [\bar{1}01]$); 2 — нешлифованный образец; 3 — сошлифовано $10 \mu\text{m}$ с необлученной грани; 4 — сошлифовано еще $20 \mu\text{m}$ с необлученной грани.

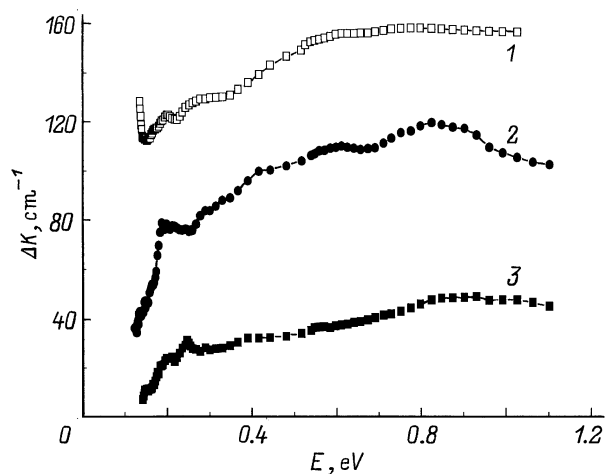


Рис. 4. Разность спектров поглощения до и после облучения для двух монокристаллов: 1 — CuO -(110); 2 — CuO -(020) нешлифованный образец; 3 — CuO -(020) после сошлифовки $10 \mu\text{m}$ с необлученной грани.

при снятии $80 \mu\text{m}$ с необлученной и $100 \mu\text{m}$ с облученной стороны. При этом фаза Cu_2O с облученной стороны еще наблюдалась.

Из разности коэффициентов поглощения до и после облучения, представленной на рис. 4 для обоих образцов, видны две области наибольшего увеличения поглощения вблизи энергии 0.2 и 0.8 eV.

2. Обсуждение результатов

Вид спектров поглощения монокристаллов CuO , облученных ионами азота, в инфракрасной области формируется как изменениями, произошедшими в зарядово-неоднородной структуре, так и наличием дополнительных фаз Cu_2O и металлической меди. Наибольший вклад в поглощение вносит фаза меди. В исследуемом диапазоне пленка меди имеет большое и практически независимое от длины волны поглощение. Коэффициент поглощения монокристалла Cu_2O , как показали наши измерения, по крайней мере в 2 раза меньше, чем коэффициент поглощения монокристалла CuO . В спектрах облученных кристаллов отсутствует наиболее интенсивная в исследуемом диапазоне линия Cu_2O при энергиях 0.14 eV. Следовательно, закись меди Cu_2O как вторая фаза не вносит изменений в спектр облученных образцов. Разность спектров до и после облучения как для плоскости (100), так и для (020) не является независимой от длины волны, как было бы, если бы разность определялась только включениями металлической меди. Разность спектров свидетельствует о том, что после облучения происходит увеличение интенсивности поглощения вблизи энергий 0.2 и 0.8 eV. Эти энергии соответствуют полосам поглощения, связанным с переходами в дырочном и элек-

тронном ян-теллеровских центрах соответственно [1]. Известно [1], что оптические переходы в триплетном электронном ян-теллеровском центре в CuO запрещены. Таким образом, в монокристаллах CuO, облученных ионами азота, при сильных локальных искажениях происходит разрешение оптических переходов в электронном центре аналогично тому, как это происходит в кристаллах CuO, облученных ионами H⁺ [3]. При общем увеличении числа дырочных и электронных центров, преимущественно увеличивается число электронных центров.

Полученные при послыйном анализе рентгеновские данные и результаты измерения электросопротивления свидетельствуют о том, что процесс восстановления CuO до Cu₂O и меди преимущественно происходит на границах кристаллов, т. е. облученной и необлученной гранях. Замечено также выделение меди в царапинах и раковинах кристаллов. Приближение к первоначальным спектрам поглощения при шлифовке кристаллов указывает на то, что количество центров зарядовой неоднородности также наибольшее в областях, прилегающих к границам кристалла. Возможно, образование большого числа электронных центров является первым этапом в процессе восстановления CuO-Cu₂O-Cu, происходящем вблизи границ. Электронный ян-теллеровский центр является кластером [CuO₄]⁷⁻ с пониженной валентностью катиона (формально Cu⁺) и, таким образом, служит предвестником фазы Cu₂O. Аналогичный эффект дальнего действия с образованием преимущественно электронных центров и восстановлением CuO до Cu₂O и Cu наблюдался нами и при исследовании кристаллов CuO, облученных ионами H⁺ с энергией 4.6 MeV [3].

Наиболее вероятным механизмом дальнего действия, по-видимому, является упруговолновой механизм в сочетании с радиационно-стимулированной диффузией [7,3]. Упругие волны, возникающие в конце каскадов атомных столкновений при бомбардировке образца высокоэнергетическими ионами, вызывают смещение атомов, их возбуждение и образование дополнительных полярных центров. Следует заметить, что для поликристалла CuO, подвергнутого ударно-волновому нагружению [8], нами также наблюдалось, увеличение коэффициента поглощения в области, соответствующей переходам в электронном ян-теллеровском центре. При этом образования фазы Cu₂O не было замечено. В работе [9] предложен механизм дальнего действия, приводящий к дефектообразованию на поверхности, противоположной облученной. Суть механизма состоит в переносе энергии в виде потенциальной энергии дефектов. Перенесенная энергия у противоположной облучаемой грани способна трансформироваться в энергию упругой волны, которая может вызвать образование дефектов у этой поверхности, а в нашем случае даже привести к потере кислорода. Сильные напряжения в приповерхностных слоях, возможно, являются причиной текстуры на гранях и ее изменения в объеме образца.

Таким образом, облучение ионами азота с энергией 16 MeV и флюенсом 10¹⁷ см⁻² моно- и поликристаллов CuO приводит к образованию электронных и дырочных ян-теллеровских центров и восстановлению CuO до Cu₂O и Cu с текстурой Cu₂O. Дефектообразование и восстановление носит дальнедействующий характер. Возникновение центров и восстановление CuO происходит преимущественно вблизи облученной и необлученной поверхностей образцов.

Авторы благодарны А.С. Москвину и В.Е. Найшу за полезное обсуждение.

Работа выполнена по проекту РФФИ (грант № 96-16063).

Список литературы

- [1] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. *ЖЭТФ* **105**, 4, 967 (1994).
- [2] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин, В.Л. Арбузов, А.С. Овчинников, Н.М. Чеботаев, А.А. Самохвалов. *ФТТ* **39**, 12, 2141 (1997).
- [3] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, А.С. Москвин, Т.А. Белых, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. *ФТТ* **40**, 3, 419 (1998).
- [4] Б.А. Гижевский, Т.А. Белых, С.В. Наумов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Т.М. Пяткова, Н.М. Чеботаев, А.А. Самохвалов. *Физика и химия обраб. материалов* **1**, 9 (1998).
- [5] А.А. Самохвалов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, В.А. Груверман, Б.А. Гижевский, Н.М. Чеботаев. *Письма в ЖЭТФ* **49**, 8, 456 (1989).
- [6] J. Brersack, L. Hullmark. *Nucl. Instrum. Methods* **174**, 257 (1980).
- [7] Б.А. Гижевский, Т.А. Белых, В.А. Теплов, С.В. Наумов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Н.М. Чеботаев. В сб.: *Детектирование ионизирующих излучений. Межвузовский сборник*, Екатеринбург (1996). С. 3.
- [8] E.A. Kozlov, E.V. Abakshin, V.I. Tarzhanov, B.A. Gizhevskii, M.V. Degtyarev, S.V. Naumov, L.M. Voronova, G.N. Tatarnova. *Abstracts of Intern. Conf. V Zababakhin Scientific Talks. Snezhinsk, Chelyabinsk region, Russia* (1998). P. 20.
- [9] Ю.В. Мартыненко, П.Г. Московкин. *Неорг. материалы* **34**, 9, 1142 (1998).
- [10] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу кристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. Физ.-мат. лит., М.* (1961). 863 с.