

13.3;05.5

Изучение процессов формирования наноразмерных соединений в ВТСП-материалах при имплантации ионов Ba^+

© Д.А. Ташмухамедова, А.Н. Уроков

Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан
E-mail: ftmet@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 27 июля 2023 г.

Принято к публикации 2 сентября 2023 г.

Впервые с использованием методов оже-электронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, измерения энергетических зависимостей коэффициента вторичной электронной эмиссии σ исследовалось влияние имплантации ионов Ba на состав и ширину запрещенной зоны E_g , число валентных электронов керамики $CuOY_2O_3BaO$. Показано, что после ионной имплантации значение σ увеличивается во всей исследуемой области энергий первичных электронов E_p . Это увеличение практически не зависит от температуры подложки в интервале $T = 85-300$ К. Значение ширины запрещенной зоны E_g увеличивается от 0.5 до 4.5 eV, что объясняется образованием тонкого слоя ($\sim 40-50$ Å), обогащенного окисью бария.

Ключевые слова: ионная имплантация, ширина запрещенной зоны, коэффициент вторичной электронной эмиссии, оже-спектр, сверхпроводящие свойства, керамика.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.20.56342.19370

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию новых видов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [1–7] и изучению влияния на их свойства различных внешних воздействий [8–13]. В работе [3] показано, что облучение γ -квантами ^{60}Co керамических ВТСП-материалов $Bi(Pb)-2223$ с различным содержанием кислорода приводит к немонотонной зависимости критической температуры T_c от дозы облучения при флюенсах меньше $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. При дозах облучения $> 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ характер зависимостей T_c и удельного сопротивления ρ не зависит от предварительной термообработки, что может указывать на единый механизм радиационных нарушений в материалах с избытком и недостатком кислорода.

Михайловым и др. [7] предложен способ получения новых сверхпроводящих композиционных материалов на основе ВТСП-соединений с повышенным уровнем токонесущей способности как в нулевом магнитном поле, так и во внешних магнитных полях повышенной напряженности. Особый интерес представляет получение ВТСП-ленты второго поколения [8]. Эти электротехнические материалы создаются на основе эпитаксиальных гетероструктур и очень перспективны при разработке новых приборов электроэнергетики.

При эксплуатации ВТСП-материалы могут подвергаться различным видам внешних воздействий: прогрев, долгое хранение в атмосфере воздуха, бомбардировка электронами и ионами, облучение фотонами и др. Поэтому очень важно разработать методику, позволяющую сохранить стабильность свойств этих материалов при различных воздействиях. В частности, в последние годы предлагаются возможные варианты решения задач, характерных для лунной программы, с помощью устройств

с элементами технологии высокотемпературной сверхпроводимости [12]. Ранее нами всесторонне изучено влияние низкоэнергетической ионной имплантации на состав и электронную структуру материалов различной природы [14–18]. В случае ВТСП-материалов результаты таких исследований пока еще отсутствуют.

В настоящей работе впервые приводятся экспериментальные данные по влиянию низкоэнергетической имплантации ионов Ba^+ на состав, энергетические параметры зон и эмиссионные свойства керамики $CuOY_2O_3BaO$.

Имплантация проводилась ионами Ba^+ с энергиями от 0.5 до 5 keV при дозе насыщения $D = D_{sat} = (6-8) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Источником бария служили таблетки титаната бария ($BaTi$). При нагревании кварцевой трубочки, заполненной таблетками $BaTi$, образуются пары бария, часть которых, попадая на поверхность раскаленной вольфрамовой спирали, ионизируется. Основные исследования проводились при $E_0 = 0.5 \text{ keV}$.

Все процедуры технологической обработки и исследование поверхности были проведены на одном экспериментальном приборе (типа УСУ-2) в вакууме $P \leq 10^{-7}$ Pa. Состав и электронные свойства поверхности материалов исследовались с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), измерения энергетической зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии σ и квантового выхода фотоэлектронов. В работе использовался оже-спектрометр с малоугловым анализатором типа Юза–Рожанского. Чувствительность оже-спектрометра при обнаружении примесей составляет 0.05–0.1%. Суммарная погрешность определения положения оже-пииков

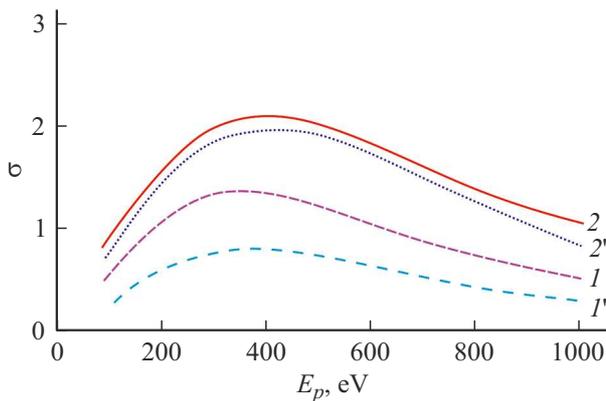


Рис. 1. Зависимости $\sigma(E_p)$ для нелегированного (1, 1') и легированного ионами Ba^+ ВТСП (2, 2'). T , К: 1, 2 — 300, 1', 2' — 85.

в спектре не превышает 0.8–1 eV. Глубина анализа методом ОЭС составляет $\sim 5\text{--}10 \text{ \AA}$. Энергетическое положение пиков ХПЭЭ и упруго отраженных электронов определялось с погрешностью 2–3%.

Измерения зависимости интенсивности I проходящего через образец (коэффициент прохождения K) света от энергии фотонов осуществлялись с использованием спектрофотометра UV-1280. Для определения профиля распределения примесей по глубине проводился послойный оже-анализ путем распыления поверхности образца ионами Ar^+ с энергией 3 keV при угле падения $\sim 85^\circ$ относительно нормали, скорость травления составляла $\sim 5 \pm 1 \text{ \AA}/\text{min}$. Погрешность при определении концентрации атомов составляла $\sim 5\text{--}8 \text{ at.}\%$.

Состояние поверхности ВТСП нами исследовалось в двух температурных режимах: при комнатной температуре ($T \approx 300 \text{ K}$) и при температуре кипения жидкого азота ($T \approx 80\text{--}85 \text{ K}$), близкой к критической температуре $\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$ ($T_c = 85 \text{ K}$, $\Delta T = 1.5 \text{ K}$). Известно, что значение коэффициента вторичной электронной эмиссии очень чувствительно к изменению состава и структуры поверхности. На рис. 1 приведена зависимость σ от энергии первичных электронов E_p для $\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ при дозе насыщения $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Видно, что после ионной имплантации значение σ увеличивается по всей исследуемой области энергий первичных электронов. Отметим, что величины σ нелегированного ВТСП, измеренные при комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$) и критической температуре ($T_c = 85 \text{ K}$), резко различаются.

По-видимому, в сверхпроводящем состоянии (при $T = 80\text{--}85 \text{ K}$) эмиссионная эффективность ВТСП-материалов резко уменьшается. Аналогичный эффект наблюдался нами в случае фотоэлектронной эмиссии. Значения σ ионно-имплантированного ВТСП, измеренные при $T = 300 \text{ K}$ и $T_c = 85 \text{ K}$, мало отличаются друг от друга. Вероятно, ионная имплантация приводит к смещению T_c в сторону более низких температур. Од-

нако исследование сверхпроводящих свойств материалов с использованием магнитных полей показало, что значение T керамики после имплантации ионов Ba^+ с $E_0 \leq 3 \text{ keV}$ практически не меняется. Для выяснения этого методом ОЭС в сочетании с ионным травлением нами исследовано изменение состава приповерхностных слоев ионно-имплантированного ВТСП. Анализ показал, что внедрение Ba в приповерхностный слой приводит к перераспределению атомов ионно-легированного слоя. Для определения толщины измененного слоя мы сначала измерили интенсивность высокоэнергетического пика (584 eV) бария по глубине нелегированного и ионно-легированного ВТСП-материала. Из рис. 2 видно, что после ионной имплантации концентрация Ba существенно увеличивается в приповерхностной области толщиной до 30–40 \AA . В более глубоких слоях состав ВТСП практически не меняется. Исходя из этого можно предполагать, что сверхпроводящие свойства $\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$ имеют более объемный характер, чем их эмиссионные свойства. Следует отметить, что после ионной имплантации преимущественно образуются соединения типа BaO и Ba_2O . Условный состав поверхности ионно-имплантированного ВТСП следующий: $\text{CuO}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{OBa}_3\text{O}_2$. Одновременно с ОЭС методом спектроскопии ХПЭЭ оценено число валентных электронов n_{cv} , приходящихся на одну молекулу ВТСП (табл. 1).

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности проходящего через образец света (спектроскопия поглощения света) для ВТСП, полученных до и после ионной имплантации. Видно, что кривые зависимости $I(h\nu)$ имеют ступенчатый характер: сначала до определенного значения $h\nu$ величина I не изменяется (т. е. не происхо-

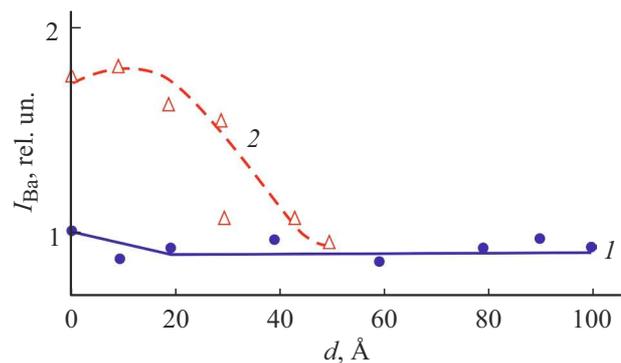


Рис. 2. Изменение интенсивности оже-пика Ba по глубине для нелегированного образца (1) и ВТСП, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$, $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (2).

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны и среднее число валентных электронов

Материал	E_g , eV	n_{cv}	R	T	K
$\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$	0.5	4	0.32	0.68	0
$\text{Ba}^+ \rightarrow \text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$	4.5	3.5	0.23	0.77	0

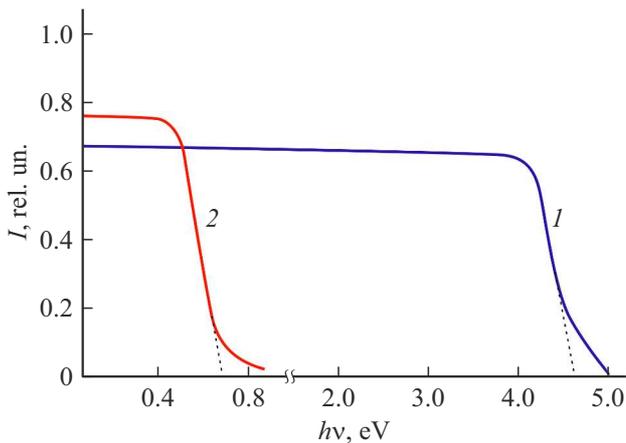


Рис. 3. Зависимость интенсивности проходящего через ВТСП света от энергии фотонов до (1) и после имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ и $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (2).

Таблица 2. Концентрация атомов различных элементов на поверхности ВТСП

Материал	C, at.% ($\Delta C = \pm 5\%$)			
	Cu	O	Y	Ba
$\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$	12	50	25	13
$\text{Ba}^+ \rightarrow \text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$	8	35	17	40

дит поглощения света), а затем резко уменьшается до нуля. В случае нелегированного ВТСП I не меняется до $h\nu = 4 \text{ eV}$. Можно полагать, что в этом интервале $h\nu$ значение коэффициента отражения света R составляет ~ 0.32 , коэффициент прохождения $T \sim 0.68$, а коэффициент поглощения равен нулю. В случае ВТСП, имплантированного ионами Ba^+ , до $h\nu = 0.4 \text{ eV}$ значение I практически не изменяется, а значения коэффициентов составляют $R = 0.23$, $T = 0.77$, $K = 0$. Экстраполяция резко уменьшающейся части кривой на ось $h\nu$ дает приблизительное значение ширины запрещенной зоны E_g . Видно, что E_g для нелегированной керамики составляет 0.5 eV , а для ионно-легированной керамики — 4.5 eV . Значение ширины запрещенной зоны и среднее число валентных электронов n_{cp} исследуемых образцов приведены в табл. 1.

В сверхпроводящем состоянии уровень Ферми нелегированного ВТСП располагается вблизи верхнего края заполненных состояний. Между заполненными и свободными состояниями имеется узкая щель с энергетической шириной $0.4\text{--}0.5 \text{ eV}$. Что касается ионно-легированных образцов $\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$, то вследствие увеличения концентрации окиси бария и возникновения свободных атомов металлов их поверхности теряют сверхпроводящие свойства даже при температуре жидкого азота. При этом сверхпроводящие свойства образца в более глубоких слоях $d \geq 50\text{--}60 \text{ \AA}$ полностью сохраняются.

Электронная структура поверхности сверхпроводника после ионной имплантации становится характерной для тонких пленок окислов.

В табл. 2 приведена примерная атомная концентрация различных элементов на поверхности $\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$ до и после имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ и $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Из этой таблицы видно, что ионная имплантация приводит к перераспределению атомов ВТСП-материалов в приповерхностной области. После ионной имплантации концентрация Ba увеличивается в 3 раза, а концентрация других компонентов ВТСП уменьшается в 1.5-1.6 раза.

Таким образом, в работе показано, что при имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ в приповерхностной области $\text{CuOY}_2\text{O}_3\text{BaO}$ образуется тонкий слой ($\sim 40\text{--}50 \text{ \AA}$), обогащенный барием. Установлено, что после ионной имплантации сверхпроводящие свойства в ионно-имплантированном слое ($d = 50\text{--}60 \text{ \AA}$) теряются, а при $d \geq 60\text{--}70 \text{ \AA}$ сохраняются. Впервые определен примерный состав поверхности ионно-имплантированного ВТСП $\text{CuO}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{OBa}_3\text{O}_2$, оценены ширина запрещенной зоны, среднее число валентных электронов, оптические параметры нелегированных и легированных ВТСП-материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.В. Мастеров, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, Ю.Н. Дроздов, ЖТФ, **77** (10), 103 (2007). <http://journals.ioffe.ru/articles/9250> [D.V. Masterov, S.A. Pavlov, A.E. Parafin, Yu.N. Drozdov, Tech. Phys., **52** (10), 1351 (2007). DOI: 10.1134/S1063784207100167].
- [2] R.-Z. Cao, L.-J. Zhang, L.-Y. Ding, X.-P. Liu, X.-Y. Liu, P. Jin, S.-T. Liu, H.-Ch. Tao, Comput. Mater. Sci., **7**, 111558 (2022). DOI: 10.1016/j.commatsci.2022.111558
- [3] В.А. Гуринович, Ф.П. Коршунов, В.К. Шешолко, Докл. БГУИР, № 1 (9), 69 (2005). <https://libeldoc.bsuir.by/handle/123456789/30832>
- [4] Y. Zhang, X. Xu, Physica C, **595**, 1354031 (2022). DOI: 10.1016/j.physc.2022.1354031
- [5] А.В. Варлашкин, Б.И. Массалимов, В.П. Мартовицкий, Крат. сообщ. по физике ФИАН, **45** (4), 5 (2018). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32810028> [A.V. Varlashkin, B.I. Massalimov, V.P. Martovitsky, Bull. Lebedev Phys. Inst., **45** (4), 99 (2018). DOI: 10.3103/S1068335618040012].
- [6] A. Kujur, D. Behera, J. Magn. Magn. Mater., **377** (3), 34 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.004
- [7] Б.П. Михайлов, И.А. Рудаев, А.В. Бочко, В.Ф. Шамрай, А.Б. Михайлова, Б.В. Спицин, Сверхпроводящий композиционный материал на основе ВТСП-соединений и способ его получения, патент РФ, бюл. № 24 (2012).
- [8] С.С. Костинский, Проблемы энергетики, **20** (1-2), 14 (2018). DOI: 10.30724/1998-9903-2018-20-1-2-14-32

- [9] S.M. Anlage, *J. Opt.*, **13** (2), 024001 (2011). DOI: 10.1088/2040-8978/13/2/024001
- [10] С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, Г.Ш. Шапиев, Р.М. Эмиров, Н.М.-Р. Алиханов, Ф.Ф. Оруджев, М.Х. Гаджиев, П.М. Сайпулаев, А.Э. Рабаданова, *Вестн. Дагестан. гос. ун-та*, **35** (4), 79 (2020). DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-79-89
- [11] А.Е. Щукин, А.Р. Кауль, А.Л. Васильев, И.А. Руднев, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **23** (1), 122 (2021). DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3313
- [12] В.А. Маевский, В.В. Асеев, А.С. Ивлев, Н.А. Нижельский, М.А. Сысоев, В.В. Синявский, *Космическая техника и технологии*, № 2 (25), 14 (2019). DOI: 10.33950/spacetech-2308-7625-2019-2-14-27
- [13] Б.А. Беляев, И.В. Говорун, А.А. Лексиков, А.М. Сержантов, *Письма в ЖТФ*, **38** (5), 19 (2012). <http://journals.ioffe.ru/articles/12656> [B.A. Belyaev, I.V. Govorun, A.A. Leksikov, A.M. Serzhantov, *Tech. Phys. Lett.*, **38** (3), 211 (2012). DOI: 10.1134/S1063785012030066].
- [14] Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, М.А. Мирджалилова, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **68** (3), 424 (2004). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17641066>
- [15] Х.Х. Болтаев, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 4, 24 (2014). DOI: 10.7868/S0207352814010107 [Kh.Kh. Boltaev, D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov, *J. Surf. Investig.*, **8** (2), 326 (2014). DOI: 10.1134/S1027451014010108].
- [16] Д.А. Ташмухамедова, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **70** (8), 1230 (2006). <https://elibrary.ru/item.asp?id=9296378>
- [17] Б.Е. Умирзаков, Ж.Ш. Содикжанов, Д.А. Ташмухамедова, А.А. Абдувайитов, Э.А. Раббимов, *Письма в ЖТФ*, **47** (12), 3 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51057.18632 [B.E. Umirzakov, J.Sh. Sodikjanov, D.A. Tashmukhamedova, A.A. Abduvayitov, E.A. Rabbimov, *Tech. Phys. Lett.*, **47**, 620 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021060262].
- [18] Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 10, 60 (2021). DOI: 10.31857/S1028096021100198 [D.A. Tashmukhamedova, M.B. Yusupjanova, *J. Surf. Investig.*, **15** (5), 1054 (2021). DOI: 10.1134/S1027451021050402].