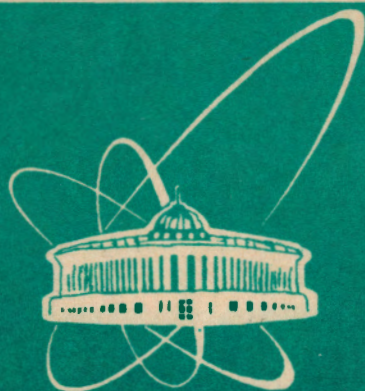


93-242



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P3-93-242

Д.М. Широков, А.П. Кобзев,
Д.А. Корнеев, Л.П. Черненко

ПЕРЕНОС МЕДИ ПРИ ОТЖИГЕ
СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ПЛЕНКИ $Y-Ba-Cu-O$
В КИСЛОРОДЕ

1993

В последнее время весьма активно изучается зависимость сверхпроводящих свойств оксидных ВТСП от пространственной конфигурации кислородной подсистемы. Наблюдаемые временные зависимости сверхпроводящих свойств образцов, отогретых после глубокого охлаждения, объясняются постепенной структурной перестройкой кислорода [1,2,3]. Не вызывает сомнения, что развитие методов, позволяющих получать информацию как о структурных, так и о концентрационных особенностях кислородной подсистемы в масштабах, приближающихся к величине корреляционной длины, т.е. $\leq 100 \text{ \AA}$, в настоящее время весьма актуально. В этом смысле уникальными возможностями обладает метод обратного рассеяния ускоренных ионов гелия, позволяющий получать информацию о глубинном концентрационном профиле каждого элемента, входящего в состав изучаемого объекта [4]. При соответствующей геометрии эксперимента разрешение по глубине в приповерхностной области может достигать 50 \AA . Важно отметить, что метод обратного рассеяния является неразрушающим, в отличие от методов Оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов (для получения информации о глубинном распределении элементов требуется постепенное распыление поверхности образца). Это позволяет проводить многократные измерения с одним и тем же образцом, т.е. изучать как результаты последовательного воздействия на образец, так и трансформацию неоднородных пространственных распределений элементов со временем. Очевидно, что, проводя при этом контроль сверхпроводящих параметров, можно установить корреляцию сверхпроводящих свойств с наблюдаемыми особенностями пространственного распределения элементов, в том числе и кислорода.

Усовершенствование метода обратного рассеяния позволило нам, используя резонансный характер рассеяния гелия на кислороде, существенно поднять концентрационную чувствительность метода [4]. В данной работе мы приводим первые результаты исследования концентрационного профиля кислорода и других элементов в тонкой поликристаллической пленке $Y - Ba - Cu - O$ толщиной 1500 \AA , полученной лазерным напылением на подложке из монокристаллического $TiSrO_3$. Исследовались изменения профилей элементов, про-

исходящие как в результате естественного старения при хранении пленки в нормальных условиях, так и в результате последовательных отжига в вакууме и в атмосфере кислорода. Из измерений петли гистерезиса пленки с сильно неоднородными распределениями кислорода и меди, возникшими после отжига пленки в атмосфере кислорода при температуре 400°C , следует, что изменение профиля кислорода привело к двукратному уменьшению полного критического тока.

Для измерения концентрационных профилей использовалась поликристаллическая пленка $Y - Ba - Cu - O$, полученная по специальной технологии методом лазерного напыления [5,6] на плоскость $\{0, 0, 1\}$ монокристаллической подложки $TiSrO_3$. Температура сверхпроводящего перехода пленки равнялась 90K с шириной перехода 2 градуса, критический ток $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ [6]. Распределения направлений локальных осей \vec{c} пленки и подложки определялись нами с помощью измерения рентгеновских кривых качания. (Работа была выполнена в Электротехническом институте, г. Братислава).

Из измеренных кривых (см. рис.1) следует, что полные ширины разбросов направлений локальных осей \vec{c} пленки и подложки отличаются более чем в два раза и равны 5° и 2° соответственно.

Данные о разбросе осей \vec{c} , полученные нами дополнительно на основе измерения кривых качания при каналировании ионов гелия вдоль нормали к пленке, согласуются с рентгеновскими данными. Все это свидетельствует о том, что пленка имеет достаточно развитую полиблочную микроструктуру. Кроме того, рентгеновские данные, полученные для свежеприготовленной пленки, не подтвердили присутствия кристаллографических фаз, отличных от орторомбической.

Эксперименты по обратному рассеянию (ОР) были выполнены на электростатическом генераторе ЭГ-5 ЛНФ им. Франка ОИЯИ с максимальной энергией ионов гелия 4 МэВ . Применялся усовершенствованный нами метод ОР, описанный в [4], который позволяет определять концентрацию кислорода с точностью 1.5% . На данном этапе мы выбрали геометрию эксперимента, обеспечивающую умеренное пространственное разрешение, равное 200 \AA .

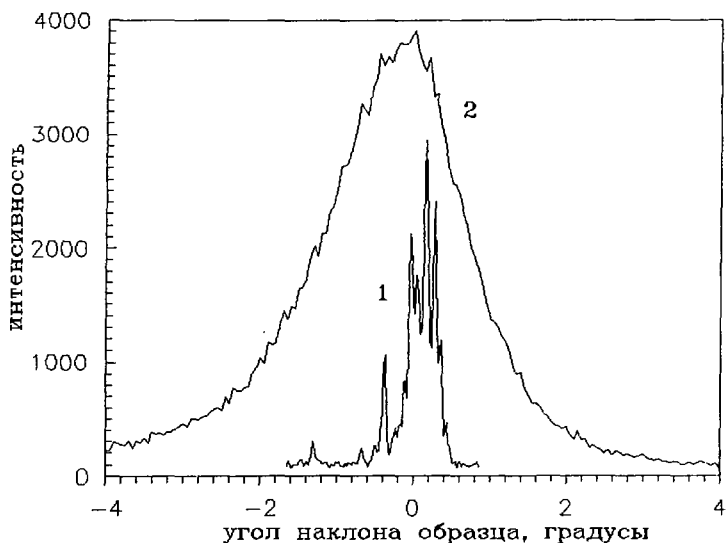


Рис. 1. Интенсивности рентгеновских дифракционных пиков 002 от подложки (кривая 1) и 005 пленки (кривая 2), полученные при качании образца. Тонкая структура кривой 1 говорит о том, что подложка состоит из монокристаллических блоков, размерами около 1 мм, оси \bar{c} которых имеют разную ориентацию. Анализируемая часть поверхности ($5 \times 5 \text{ мм}^2$) содержит примерно 10 блоков. Из кривой 2 следует, что пленка имеет существенно более мелкую блочную структуру со степенью разориентации, в 2.5 раза превышающей разориентацию подложки

Отжиг в вакууме или в атмосфере кислорода осуществлялся в специальной печи, разработанной для этих целей в ЛНФ [7]. Относительные измерения диамагнитного момента пленки при температуре жидкого азота осуществлялись с помощью магнитометра, разработанного в Красноярском институте физики.

Отдельной методической проблемой в исследованиях с помощью ускоренных ионов является проблема оценки степени воздействия пучка на изучаемый образец, результатом которого могут быть

радиационные нарушения структуры, температурный радиационный отжиг. Здесь отметим, что с учетом наших экспериментальных данных, а также модельных расчетов тепловыделения выбранные дозы облучения обеспечили нам пренебрежимо малые изменения концентрации.

Первое измерение профилей элементов пленки проводилось через семь дней после приготовления пленки. Спустя год было проведено повторное измерение. Существенные изменения профиля наблюдались только по кислороду в приповерхностном слое толщиной порядка 200Å (см. кривые 1 и 2 на рис. 2а). Из кривой 1 следует, что спустя 7 дней пленка уже имела существенно неоднородное распределение кислорода. Можно предположить, что в момент создания распределение было близко к однородному с концентрацией кислорода, равной концентрации внутри пленки $C_0 = 54\%$. Тогда, используя концентрационные профили, несложно оценить характерное время "окисления поверхности" τ и предельное значение поверхностной концентрации кислорода, считая, что процесс развивался со временем по закону

$$C(t) = C_0 + \Delta C(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})).$$

Полученные значения констант: $\tau = 26$ дней, $\Delta C = 9\%$. С учетом результатов, полученных в работе [4] для серии образцов, мы можем уверенно констатировать, что для поликристаллических пленок характерно возникновение повышенной концентрации кислорода в приповерхностной области $\sim 200\text{Å}$ после длительного (> 20 дней) пребывания пленок в нормальных условиях.

Измерения профиля кислорода после кратковременного отжига пленки в вакууме при температуре 100°C показали (см. кривую 3 на рис. 2а), что приповерхностный кислород достаточно подвижен и 20 минут отжига оказывается достаточно для восстановления профиля, близкого к равномерному.

После отжига в вакууме пленка отжигалась в течение двух часов в атмосфере кислорода при давлении 1 атм. и температуре 400°C с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение двух часов. В результате возник профиль, показанный на рис. 2б.

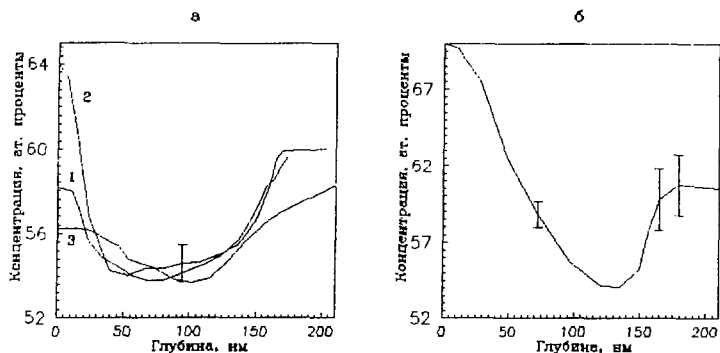


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода по глубине пленки: а) нумерация кривых в хронологическом порядке: 1 - через 7 дней после изготовления пленки, 2 - через год после изготовления, 3 - после отжига в вакууме в течение 20 минут при 100°C ; б) после отжига в атмосфере кислорода при 400°C . Вертикальные линии соответствуют типичной экспериментальной ошибке

Из вида кривой следует, что профиль кислорода существенно изменился в широкой области, граничащей с поверхностью пленки. Концентрационные профили всех элементов пленки, измеренные нами до и после отжига в кислороде, показаны на рис. 3а и 3б соответственно. Видно, что после отжига наблюдаются значительные изменения профиля не только кислорода, но и меди. Что касается поведения других элементов, то их профили остались практически равномерными в пределах пленки. Полное количество Y, Ba и Si в пленке до и после отжига не изменилось. Следует отметить также, что отжиг в кислороде привел к диффузному размытию границы пленка-подложка на величину порядка 350 \AA . Прослеживается четкая корреляция: локальное повышение концентрации кислорода приводит к снижению локальной концентрации меди. Коэффициент диффузии кислорода (или меди) оказался равен $D = 0.7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, что согласуется с результатами работ [8,9], выполненных на иттриевых керамиках. Нами были измерены до и после отжига в кисло-

роде петли гистерезиса в геометрии, когда внешнее поле перпендикулярно плоскости пленки. Измерения проводились при температуре жидкого азота. Уменьшение вдвое амплитуды сигнала магнитометра, пропорционального магнитному моменту пленки, свидетельствует о снижении полного сверхпроводящего тока пленки. Причиной такого уменьшения может быть как уменьшение плотности критического тока пленки, так и уменьшение объема сверхпроводящей фазы.

Неожиданным результатом отжига в кислороде явилось отмеченное выше значительное перераспределение концентрации меди по глубине. Согласно данным многих работ (см., например, [10]) при кислородном отжиге орторомбической фазы $YBaCuO$ при $400^{\circ}C$ не должно происходить каких-либо изменений в структуре образца, приводящих к деградации ВТСП-свойств. Поэтому наблюдаемый эффект можно объяснить явлениями на межзеренных границах и (или) релаксацией остаточных напряжений в пленке.

На данном этапе проведенных исследований мы можем лишь в общих чертах объяснить полученные результаты по старению и отжигу в кислороде. Очевидно, что причина наблюдаемого повышения концентрации кислорода в приповерхностной части пленки до величины, превышающей стехиометрическую, связана с увеличением концентрации неструктурированного кислорода. Вполне правдоподобной является следующая гипотеза: диффузия кислорода в пленку идет в основном по границам зерен и одновременно сопровождается диффузией меди к межзеренным границам с дальнейшим вовлечением атомов меди в процесс диффузии к подложке за счет взаимодействия с кислородом. Такой процесс приводит к обеднению медью приповерхностной области и переносу ее в сторону подложки. Одновременно происходит процесс диффузии меди и кислорода из интерфейсной области в подложку. Обеднение приповерхностной области медью до концентраций, сравнимых с концентрацией иттрия (см. рис. 3б), должно приводить к существенным искажениям решетки и, в конечном итоге, либо к выпадению иных структурных фаз в поверхностном слое, либо к аморфноподобному состоянию. Косвенным подтверждением сильных структурных искажений решетки в верхних слоях пленки может служить значи-

тельное снижение полного критического тока, которое можно объяснить переходом приповерхностной области в несверхпроводящее состояние. Прямую проверку возникновения новых кристаллографических фаз или аморфного состояния можно установить с помощью рентгеноструктурного анализа пленки.

Если предложенное объяснение результатов по отжигу в кислороде верно, то можно сделать определенное предсказание и о поведении сверхпроводящих свойств поверхности полиблочных пленок в процессе естественного старения: заполнение межзеренных границ приповерхностной области кислородом, наблюдаемое нами, должно приводить к постепенной перекачке определенной части атомов меди в межзеренное пространство. Следствием этого процесса должны быть структурные искажения и, как результат, деградация или полная потеря сверхпроводящих свойств в приповерхностном слое порядка 200 Å. Как экспериментально доказано в нашей работе [11], установить потерю сверхпроводящих свойств приповерхностного слоя порядка нескольких сотен ангстрем удастся, изучая магнитный профиль сверхпроводящей пленки с помощью зеркального отражения тепловых поляризованных нейтронов.

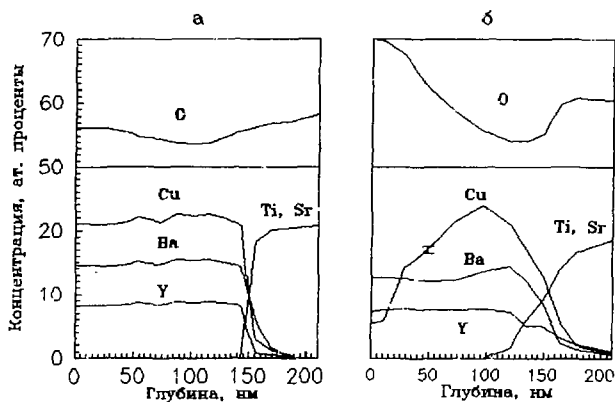


Рис. 3. Распределение концентрации элементов по глубине: а) - до отжига в кислороде, б) - после отжига

Отметим, что диамагнитный профиль сверхпроводящей пленки в полях меньше первого критического несет информацию о глубинном распределении величины, пропорциональной $\left(\frac{m}{n}\right)^{1/2}$, где m и n - масса и плотность сверхпроводящих носителей. Из этого следует, что совместное измерение на одном и том же образце концентрационных профилей с помощью пиков гелия и диамагнитных профилей с помощью зеркального отражения поляризованных нейтронов позволит установить связь между локальными концентрациями элементов и локальными значениями величины $\frac{m}{n}$. Установить такую связь локальных структурных и фундаментальных параметров становится возможным благодаря тому, что оба метода являются неразрушающими.

Таким образом, используя усовершенствованный метод определения концентрационного профиля кислорода и других элементов в режиме умеренного разрешения, удалось многократно проследить трансформацию профилей всех элементов сверхпроводящей поликристаллической текстурированной пленки $Y - Ba - Cu - O$ в процессе естественного старения и отжига в вакууме и кислороде. Обнаружен эффект диффузии меди из приповерхностной области в глубину пленки и в подложку в процессе отжига пленки в кислороде при температуре 400°C , сопровождающийся уменьшением полного критического тока.

Авторы выражают благодарность В.Л.Аксенову и С.В. Гапонову за поддержку исследований, Е.Б.Клюенкову за изготовление образца, Д.Махайдику за помощь в получении рентгеноструктурных данных, Г.В.Попову за изготовление магнитометра, А.М.Говорову за помощь в проведении отжига.

Литература

1. J.D.Jorgensen, S.Pei, P.Lightfoot, H.Shi, A.P.Paulikas, B.W.Veal. *Physica* **C167** 571 (1990)
2. B.W.Veal, H.You, A.P.Paulikas, H.Shi, Y.Fang, J.W.Downcy. *Phys.Rev.* **B42**. N7 4770 (1990)

3. H.Claus, S.Yang, A.P.Paulikas, J.W.Downey, B.W.Veal.
Physica C **171** 205 (1990)
4. L.P.Chernenko, A.P.Kobzev, D.A.Korneev, D.M.Shirokov.
Surf. and Interf. Analysis. **v18**, 585 (1992)
5. С.В.Гапонов. Вестник Академии наук СССР, вып.12, 1984, с.3.
6. С.В.Гапонов, Ф.В.Гарин, В.Н.Голубев, М.А.Калягин,
Е.Б.Клюсников, В.Я.Косыев, А.В.Кочемасов, М.Д.Стариковский.
ЖЭТФ, 1989, т.95, вып.3, с.1086.
7. Н.Н.Дьен, П.В.Морозов, К.Г.Родионов, В.Г.Тишин, Д.Х.Фьонг.
Сообщение ОИЯИ 13-90-491, Дубна, 1990.
8. А.М.Балагуров, Н.В.Вьонг, Ч.А.Куан, В.И.Лушиков, Б.Ч.Лап,
В.Х.Тьонг. Сообщение ОИЯИ P17-91-378, Дубна, 1991.
9. H.Bakker et al, Physica C **157**, 25 (1989)
10. R.N.Hammond and R.Vorman, Physica C **162&164**, 703 (1989)
11. Д.А.Корнеев, Л.П.Черненко, А.В.Петренко, Н.И.Балалыкин,
А.В.Скрыпник. Письма в ЖЭТФ, том **55**, вып.11, 653 (1992)

Рукопись поступила в издательский отдел
29 июня 1993 года.