

О ВЛИЯНИИ НАПРЯЖЕНИЙ НА СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК

С.П. Меркулова, Л.А. Шелепин, А.А. Шубин

УДК 621.315

Рассмотрены особенности пленок, полученных с использованием импульсных методик. На основе предложенной модели стабилизации решетки A15 примесями обсуждаются возможности улучшения сверхпроводящих характеристик.

Исследование сверхпроводящих характеристик, возможности их улучшения, интерпретация многих экспериментальных данных неразрывно связаны с анализом структурных особенностей материалов: высокие значения критической температуры (T_c) сопровождаются решеточной неустойчивостью; существенно влияние пор, межзеренных границ, дислокаций, микротрещин, точечных дефектов. Особенно интересной представляется роль напряжений в пленках. Именно напряжения ограничивают область существования тех или иных фаз, степень их устойчивости. Рассмотрим влияние напряжений, возникающих в результате неравновесных импульсных процессов в пленках, и возможности улучшения их сверхпроводящих свойств.

В экспериментах с пленками V-Si и Nb-Al применялось импульсное напыление и обработка готовых пленок короткими токовыми импульсами. Напыление проводилось при пропускании сильного тока через порошок, содержащий необходимые компоненты. Энергозапас в конденсаторах варьировался от нескольких десятков до сотен Джоулей в зависимости от количества исходного вещества. Продукты, образованные при токовом импульсе, направлялись на подложку, имевшую комнатную температуру. Из-за быстроты процесса осаждения оказалось возможным получение пленок при атмосферном давлении. Особенности формирования пленок определялись такими факторами, как высокая энергия осаждающихся частиц, обуславливающая создание плотной структуры; импульс излучения, возникающий при микровзрыве, содержащий ультрафиолет и оказывающий влияние на подложку и процесс роста /1/; быстрое охлаждение за счет низкой температуры подложки, в результате чего возникали значительные локальные напряжения. Структура пленки за счет больших напряжений оказывается неустойчивой и ее из-

менение обнаруживает характерные времена релаксации. Этот эффект наиболее выражен при обработке короткими импульсами тока пленок Nb-Al. Проводилось исследование изменения со временем таких характеристик пленок как сопротивление, рентгеновские спектры, структура поверхности. Наблюдаемые времена релаксации τ лежали в пределах от секунд до месяцев. Величины τ сопоставлялись с локальными напряжениями σ [2]:

$$\tau = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma\sigma)/kT].$$

Здесь τ_0 — характерное время ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ с); U_0 — энергия межатомной связи; γ — активационный объем ($\gamma \sim (10 - 10^2) a^3$; a — параметр решетки). Оценки значений локальных напряжений, полученные из временных зависимостей, показывают, что они близки к пределу упругости и могут даже превышать его. Это обуславливает возможность процессов пластического течения и кристаллизации в пленках, наблюдавшихся при комнатной температуре. Из-за больших локальных напряжений дефекты обладают повышенной подвижностью при низких температурах, и эффективная температура кристаллизации снижается. Для пленок V-Si она составляла 600 °C вместо 1000 °C при обычном напылении в вакууме $3 \cdot 10^{-5}$ торр. Полученные значения T_k достигали 17,1 К при ширине перехода 0,5 К. Из проведенных исследований временных характеристик пленок, полученных при импульсных воздействиях, следуют два основных вывода. Во-первых, несмотря на разброс данных, имеется практическая возможность извлечения информации о характерных временах существования и закономерностях образования определенных фаз и связанных с ними напряжениях и неустойчивостях решетки. Во-вторых, исследование сверхпроводящих свойств указывает на их релаксацию со временем. Это, по-видимому, связано с тем, что при интенсивных импульсных воздействиях возникают высокие давления при которых образуются фазы с более высоким значением T_k . Растигивающие напряжения приводят к разрушению этих фаз.

Рассмотрим возможности компенсации этого фактора на основе развитой ниже модели для пленок, полученных обычным вакуумным напылением. В работах [3, 4, 8] было показано, что для стабильности решетки A15 оказываются необходимыми малые добавки кислорода. Пленки, полученные без кислорода, дают T_k порядка 6 К. Механизм действия кислорода в работах [5 — 7] связывался с такими факторами, как уменьшение поверхностной подвижности, стабилизация начальной стадии роста, образование преципитатов, расположение кислорода по границе зерен. Однако, как отмечалось в [7], механизм действия кислорода остается не вполне ясным. Вплоть до настоящего времени существуют различные мнения о характере локализа-

ции кислорода в пленках. Ниже рассматривается конкретная модель такой локализации и связанный с ней механизм стабилизации решетки A15. В пленках, полученных обычным испарением в вакууме, поля напряжений возникают за счет пор, дислокаций, межфазных границ. Особо существенную роль здесь играет пористость пленки. Вблизи замкнутой сферической полости радиуса R создается давление $p = -2a/R$, где a — свободная поверхностная энергия. Для металлов $a \sim 10^3$ эрг/см². Для пор радиусом $R \sim 10^{-6}$ см, величина $|p|$ превышает 10^9 дин/см². Это давление релаксирует на расстоянии от поры, приблизительно равном R . Силы, возникающие в результате напряжений, приводят к тому, что внедренные атомы собираются в растянутых областях вблизи пор. Перераспределение примесей происходит и в поле краевых дислокаций, около которых есть области сжатой и растянутой решетки, т.е. внутренние напряжения приводят к определенной селекции примесей. Вместе с тем поры играют роль своего рода "насоса", заставляющего атомы кислорода во время роста пленки входить в решетку и концентрироваться около пор. Атомы кислорода малы по размерам и обычно располагаются в междоузлиях. Для решетки A15 аналогичный стабилизирующий эффект дают углерод и азот, т.е. имеется определенная неспецифичность стабилизации по отношению к малым атомам (O, C, N). Количество кислорода, необходимого для стабилизации решетки, варьируется от 0,1 до 1 ат.%.

Конкретные пространственные распределения атомов кислорода, заполняющих межузельные промежутки, оказывают существенное влияние на свойства пленок. Внедренные атомы кислорода придают жесткость решетке, затрудняется перемещение атомов решетки, ее перестройка. Возникающие деформации кристаллической решетки приводят к силам деформационного взаимодействия между внедренными атомами. Энергия деформационного взаимодействия двух атомов кислорода, оцениваемая из соотношения $U_{B3} = K\delta V^{(1)}\delta l^{(2)}$ (K — модуль всестороннего сжатия; $\delta V^{(1)}$ — изменение объема среды, вызванное первым атомом кислорода; $\delta l^{(2)}$ — дилатация, вызванная вторым дефектом в точке, где находится первый), составляет $\sim 10^{-2}$ эВ. Поле упругих напряжений, вызванное внедренным атомом кислорода, распространяется на расстояние до трех ячеек. При подходящих условиях атомы кислорода могут полностью заполнить допустимые междоузлия и образовать сверхрешетку. В сверхячейке 3x3x3 для решетки A15 на один атом кислорода приходится 216 других атомов (56 атомов в 2x2x2 сверхячейке). Отметим, что образование сверхрешеток внедренных атомов соответствует оптимуму по микротвердости и остаточному сопротивлению и может оказывать существенное влияние на характеристики сверхпроводимости.

Результаты проведенного анализа показывают, что влияние напряжения растяжения может быть скомпенсировано введением примеси кислорода. Это особенно существенно для напряжений, возникающих у подложки. Введение примесей при импульсных методах, стабилизируя соответствующие фазы, может существенно улучшить сверхпроводящие свойства пленок.

Поступила в редакцию 6 июня 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуро Г.М. и др. ЖЭТФ, 77, 2366 (1979).
2. Кусов А.А., Веттегрен В.И. ЖТФ, 22, 3350 (1980).
3. Sigsbee R.A. IEEE Trans. Magnetics, 13, 371 (1977).
4. Gavaler J.R. J. Vac. Sci. Technol., N 18, 247 (1981).
5. Rowell J.R. et al. IEEE Trans. Magnetics, 13, 644 (1977).
6. Gavaler J.R. et al. Appl. Phys. Lett., 33, 71 (1978).
7. Krevet P. et al. Appl. Phys. Lett., 36, 704 (1980).
8. Головашкин А.И., Печень Е.В. Письма в ЖЭТФ, 29, 396 (1979).