

О СТАБИЛЬНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ВТСП
В УСЛОВИЯХ ОТКРЫТОГО КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

Л.С.Палатник, В.П.Никитский, С.В.Рябуха, А.И.Федоренко,
А.Н.Стеценко, В.А.Дудкин, А.Л.Топтыгин, А.А.Козьма,
Л.З.Лубяный, И.И.Фалько, А.Г.Дудолодов, А.Н.Чиркин,
Т.И.Храмова, В.В.Тесленко, А.И.Безницкий
Харьковский политехнический институт им. В.И.Ленина, 310002, Харьков

Статья поступила в редакцию 23 сентября 1991 г.,
принята к печати 30 сентября 1991 г.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, критическая температура, критический ток, электрическое сопротивление, структура, субструктура, фазовый состав, эпитаксиальная пленка, титанат стронция, кислородный индекс, макродеформации.

Впервые изучено воздействие факторов открытого космического пространства (ОКП) на структуру и свойства эпитаксиальных пленок ВТСП. Продемонстрирована возможность сохранения состояния высокотемпературной сверхпроводимости в эпитаксиальных пленках $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ | (001)SrTiO₃ выше температуры жидкого азота. Стабильность и долговечность пленок 123 в условиях ОКП существенно зависит от совершенства структуры (от субструктуры), строго ею наследуемой от монокристалла подложки SrTiO₃. На экранированных (закрытых пластинкой из ниобия) участках образцов деградация свойств (смещение T_c в сторону низких температур, расширение интервала ΔT_c СП-перехода) больше, чем на облучаемых (открытых, незащищаемых). Обсуждаются причины такого различия.

Данный эксперимент открывает реальную возможность практического применения в условиях ОКП эпитаксиальных пленок ВТСП в прецизионной датчиковой аппаратуре, в космической технике, микро- и нанозлектронике, ЭВМ и в других отраслях новой техники.

Одно из перспективных практических применений ВТСП-материалов — использование их в космических летательных аппаратах и конструкциях, эксплуатируемых в условиях открытого космического пространства (ОКП). Эти условия налагают на ВТСП-материалы определенные жесткие ограничения по стабильности их структуры, свойств и служебных характеристик. В то же время ВТСП-материалы проявляют высокую чувствительность к различным формам деградации под воздействием окружающей среды: вакуума, паров воды, агрессивных газов атмосферы, а также при термоциклировании, облучении потоками ионов, протонов и электронов, вакуумным ультрафиолетовым и другими электромагнитными излучениями.

При воздействии облучений часто наблюдается деградация характеристик в поверхностном слое и в объеме ВТСП-материалов. Под влиянием легко поглощающихся в тонком поверхностном слое низкоэнергетических ионов или ВУФ-излучения [1—3], стимулирующих процессы адсорбции и десорбции кислорода, вследствие изменения кислородного индекса ($7-\delta$) в структурах 123 может происходить как ухудшение, так и улучшение сверхпроводящих характеристик. Последнее может проявляться в недоокисленных образцах с низким кислородным индексом ($7-\delta$).

Важное значение придается, например, набегающему достаточно интенсивному [$\sim 10^{15}$ ат./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$] потоку атомов кислорода с энергией ~ 5 эВ, который приводит к существенной эрозии органических материалов и окислению ряда металлов (Cu, Mo [4]). Литературные данные о воздействии подобного потока на характеристики ВТСП-материалов отсутствуют. Ряд других факторов космического пространства (электромагнитная радиация, вакуум, термоциклы и проч.) легко моделируется в

наземных условиях, например, на имитационных установках, используемых в радиационной физике. Однако для моделирования набегающего потока разного рода частиц требуется создание уникальных, например, лазерных установок [4]. В связи с этим, а также учитывая синергизм воздействия различных факторов, большой научный и практический интерес вызывает исследование ВТСП-материалов, подвергнутых воздействию факторов ОКП в натуральных условиях. Значительную ценность представляют исследования пленочных материалов [5,6] благодаря широкой перспективе применения их в многочисленных устройствах криогенной микроэлектроники, космической и других отраслях новой техники, а также ввиду их структурной чувствительности и вследствие того, что воздействие факторов ОКП имеет преимущественно поверхностный характер.

В данной работе излагаются результаты изучения эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \parallel (100)\text{SrTiO}_3$ [7], представляющих часть обширных исследований степени деградации различных ВТСП-материалов (монокристаллов, пленок, керамики), а также вспомогательных модельных материалов, после их годичной экспозиции в открытом космическом пространстве (ОКП). Полученные данные сопоставляются с результатами исследования имитации влияния в наземных условиях отдельных факторов ОКП (вакуума, ионного, фотонного и ВУФ облучения, термоциклирования и др.) на структуру и свойства ВТСП-материалов. Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \parallel (100)\text{SrTiO}_3$ были изготовлены и аттестованы по структуре и свойствам в июне 1989 г.

Для экспонирования образцов в ОКП и их транспортировки на орбиту была разработана специальная кассета (планшет). Кассета устанавливалась на платформе-держателе, которая крепилась на отведенной ей поверхности орбитальной станции (ОС) "Мир". Используемые образцы были размещены и укреплены внутри кассеты таким образом, чтобы после ее раскрытия происходило взаимодействие этих образцов с окружающим ОКП. При этом одна часть каждого образца была прикрыта экраном из ниобия, чтобы защитить ее от непосредственного воздействия электромагнитных излучений и прямого потока космических частиц, бомбардирующих поверхность станции. Образцы крепились на титановый подложкодержатель, расположенный внутри кассеты. Для оценки максимальной температуры нагрева под действием солнечной радиации с обратной стороны титановой пластины были нанесены термоиндикаторы, меняющие окраску по достижении определенной температуры.

Экспозиция образцов в ОКП была начата в январе 1990 г. после установки и раскрытия кассеты на внешней поверхности орбитальной станции "Мир". Завершилась экспозиция в январе 1991 г.

После внесения внутрь орбитальной станции закрытая и плотно упакованная кассета находилась на борту ОС еще 5 месяцев.

Повторные измерения, съемки и исследования были проведены после возвращения образцов с орбиты на Землю в июне 1991 г.

Эпитаксиальные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ изготавливались путем последовательного нанесения слоев Y, Ba, и Cu в вакууме $\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} Па из трех независимых испарителей на подогретые до 570 К подложки $(100)\text{SrTiO}_3$ [7]. Подложки перед конденсацией обезгаживались в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па при температуре 1100 К в течение 30 мин. Количество и толщина тонких слоев Y, Ba и Cu задавались стехиометрией 123. Затем образцы извлекались из вакуумной камеры и подвергались высокотемпературному отжигу при 1120 К в потоке влажного кислорода в течение 1 ч, после чего медленно охлаждались в потоке сухого кислорода со скоростью 2 град./мин до 670 К и извлекались из печи. После диффузионного перемешивания слоев и синтеза сверхпроводящей фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ толщина пленок составляла ≈ 200 нм.

Исследования фазового состава, структуры и свойств пленок проводились с помощью рентгеновского дифрактометрического анализа и измерения электросопротивления и его температурной зависимости $R(T)$. Рентгенодифрактометрические исследования выполнялись на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3 в излучении K_α —Cu и K_α —Fe. Температурная зависимость электросопротивления $R(T)$ определялась по четырехзондовой методике с помощью прижимных контактов при величине транспортного тока 25 — 50 мкА. Кроме того, оценки критических ВТСП-характеристик (T_c^0 , $T_{c(R=0)}$, ΔT_c , i_c), а также содержания в образце сверхпроводящей фазы выпол-

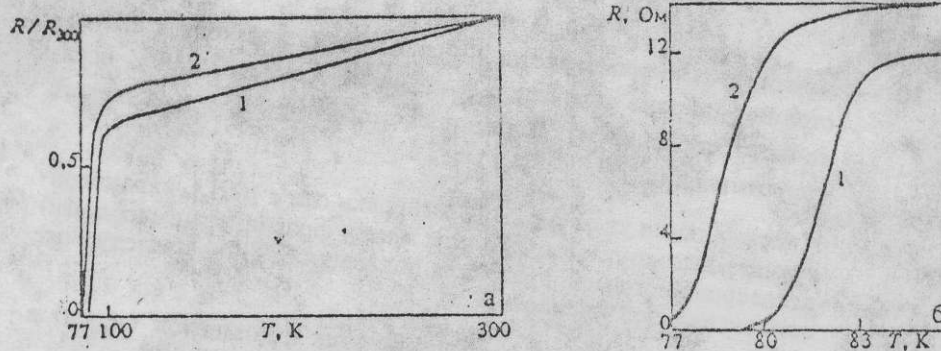


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры $R(T)$ эпитаксиальной пленки № 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложке $(001)\text{SrTiO}_3$: а — нормированная относительно электропроводности при $T = 300$ К; б — абсолютное значение электропроводности; 1 — исходное состояние; 2 — после годичной экспозиции в ОКП

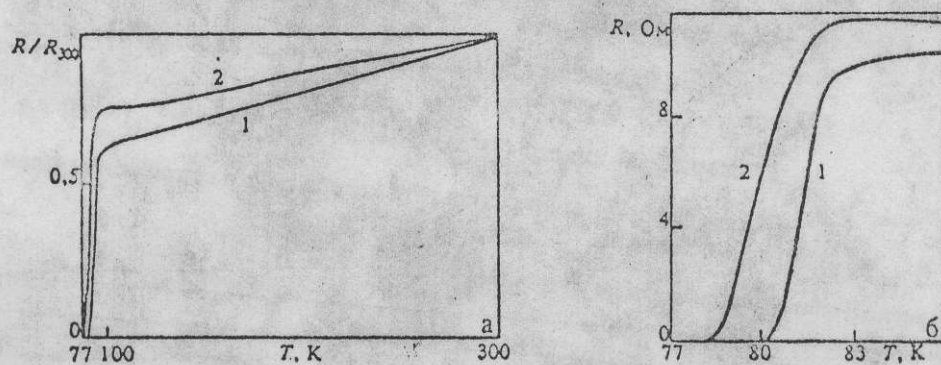


Рис. 2. Зависимость $R(T)$ эпитаксиальной пленки № 2: а — нормированная относительно электропроводности при $T = 300$ К; б — абсолютное значение электропроводности; 1 — исходное состояние; 2 — после экспозиции в ОКП

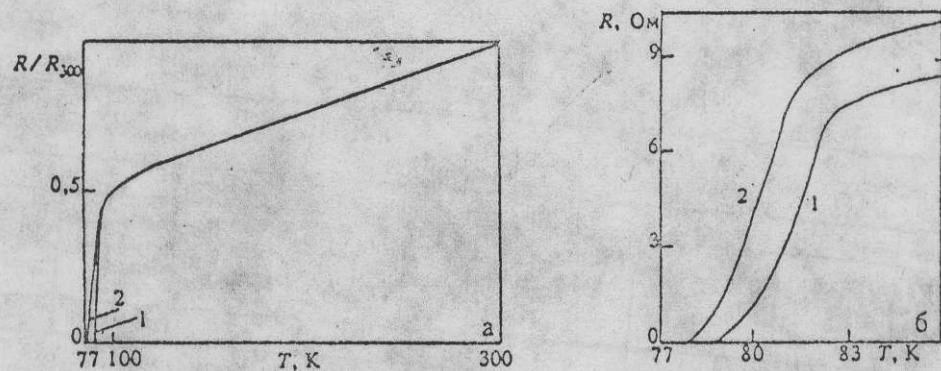


Рис. 3. Зависимость $R(T)$ эпитаксиальной пленки-свидетеля $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (аналог пленки № 1): а — нормированная относительно электропроводности при $T = 300$ К; б — абсолютное значение электропроводности; 1 — исходное состояние; 2 — после годичного выжигания в атмосферных условиях

нялись с помощью специальной установки для комплексного изучения магнитных свойств пленок и монокристаллов ВТСП.

Результаты изменений зависимостей $R(T)$ в исходном и после экспонирования в ОКП состояниях приведены на рис. 1 — 3. В таблице приведены экспериментальные данные, характеризующие состояние образцов до и после экспозиции в ОКП:

№ колонки

- 1—3, 7, 8, 10 — Критические характеристики — начало T_c^0 перехода в СП-состояние, ширина перехода $\Delta T_{c(10-90)}$ на уровне 10 и 90% остаточного сопротивления образцов и температуры $T_{c(R=0)}$ нулевого сопротивления.
- 4 — Максимальные углы φ разориентировки оси c [001], характеризующие высокоугловые границы между фрагментами (зернами) несовершенного монокристалла подложки SrTiO_3 , наследуемые эпитаксиальной пленкой 123.
- 5 — Максимальный угол ω разориентировки фрагментов (зерен) в плоскости (100) подложки, наследуемый пленкой 123.
- 6, 11, 12 — Косвенные характеристики дефектности структуры (субструктуры) эпитаксиальной пленки $\rho_{100} = R_{300}/R_{100}$ и $\rho_{77} = R_{300}/R_{77}$ (где R_{300} , R_{100} , R_{77} — электросопротивление при температурах 300, 100 и 77 К).
- 9 — Открытая (освещенная) и заэкранированная ниобием части пленок.
- 13 — Кислородный индекс ($7-\delta$).
- 14 — Макродеформация в результате когерентного сопряжения пленка—подложка.

Характеристики эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Номер образца	Исходное состояние					
	T_c^0 , К	$\Delta T_{c(10-90)}$, К	$T_{c(R=0)}$, К	$\varphi_{[01]}$, град	$\omega_{(100)}$, град	$\rho_{100} = \frac{R_{300}}{R_{100}}$
	1	2	3	4	5	6
1	93,5	6	80,3	До 15	0,2—5	1,6
2	94,5	7,2	80,6	До 9	0,2—9	2
3	95,3	3,9	84,8	До 7	0,2—7	

Продолжение таблицы

Номер образца	После экспозиции в ОКП							
	T_c^0 , К	$\Delta T_{c(10-90)}$, К	Части образца	$T_{c(R=0)}$, К	$\rho_{100} = \frac{R_{300}}{R_{100}}$	$\rho_{77} = \frac{R_{300}}{R_{77}}$	Кислородный индекс ($7-\delta$)	Макродеформация $\epsilon \cdot 10^3$
	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	90,8	7,3	Освещенная	~77	1,4	31,43	6,85	1,82
			Закрытая экраном	<77	1,38	1,87	6,82	2,85
2	92,3	7,4	Освещенная	78,8	2	—	6,845	2,85
			Закрытая экраном	78,3	2	—	6,835	2,85
3	92,3	6,6	—	79,5	1,3	—	6,78	3,1

Параметр ρ_{77} характеризует снижение сопротивления образца № 1 при охлаждении до температуры жидкого азота. Для остальных образцов, переходящих при температуре 77 К в сверхпроводящее состояние, соответствующее отношению ρ_{77} , обращалось в бесконечность. Кроме того, в последних столбцах таблицы приведен кислородный индекс ($7-\delta$) и уровень макродеформаций, вычисленных на основании данных измерения периодов решетки c и a с учетом их концентрационных зависимостей [8]. Числа, стоящие в колонках 9 — 14, относятся соответственно к участкам экспонированных образцов, освещенных и затененных ниобиевым экраном.

Из рис. 1 — 3 видно, что все образцы в исходном состоянии имели металлический характер зависимости $R(T)$. После экспозиции пленок в ОКП в течение 1 года металлический характер зависимости $R(T)$ сохраняется, а для контрольного образца-свидетеля, экспонированного все это время в атмосферных (наземных) условиях, в окрестности сверхпроводящего перехода наблюдается участок с полупроводниковой зависимостью $R(T)$. Последнее свидетельствует о наличии слабых связей в виде полупроводниковых прослоек между сверхпроводящими фрагментами. Природа их появления может быть связана с локальными изменениями стехиометрического состава пленки в результате взаимодействия ее с парами воды при экспозиции образцов в наземных (атмосферных) условиях. По этой же причине на поверхности образца-свидетеля сформировался непроводящий слой, и сверхпроводимость при измерении четырехзондовым методом удалось фиксировать лишь после его сцарапывания под контактами зонда. Отметим, что такой слой при экспозиции в ОКП не образовывался и поверхность экспонированных образцов сохранила проводимость. Отметим также, что в образце-свидетеле кислородный индекс ($7-\delta$) заметно снизился с 6,85 до 6,78. Однако это снижение не настолько велико, чтобы объяснить существенное (на 5,4 К) снижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Кроме того, измерения, проведенные на аналогичных образцах после годичного вылеживания в атмосферных условиях, показали увеличение ширины перехода на 1—2 К, в то время как кислородный индекс практически не изменился. Дегградация ВТСП-перехода была ярко выражена у краев образца, где максимальная разориентация зерен подложки $\omega \sim 7-10^\circ$ превышала разориентацию ω в центре $\sim 5^\circ$. Поскольку размер зерен ~ 1 мкм, а расстояние между контактами зонда ~ 4 мм, то, учитывая неизменность кислородного индекса для всего объема образца, естественно предположить, что дегградация пленок происходит не только в поверхностном слое, но и по границам зерен пленки, эпитаксиально выросших на зернах подложки. При двухгодичном вылеживании в земной атмосфере дегградация охватывает не только границы, но и объем пленки, приводя к снижению кислородного индекса.

Из таблицы видно, что все образцы испытали некоторое уменьшение величины $T_{c(R=0)}$. Следует, однако, отметить, что, хотя величина $T_{c(R=0)}$ образца № 2 в исходном состоянии меньше, чем в аналогичном образце № 1, тем не менее после экспозиции в ОКП образец № 2 сохранил сверхпроводимость при $T > 77$ К, в то время как в образце № 1 произошло значительное снижение $T_{c(R=0)}$: $T_c < 77$ К. У этого же образца, в затененной его части, заметно уменьшился и кислородный индекс, в освещенной же его части индекс δ сохранился. Для обоих образцов большее снижение T_c наблюдалось на затененном участке. Рассмотрим причины различия в поведении образцов № 1 и 2, а также их освещенных и затененных участков. Это различие связано с тем, что как и в случае наземной экспозиции, дегградация происходит преимущественно по границам зерен. Причем наиболее существенное влияние на сверхпроводимость оказывают границы зерен, разориентированных на угол $\psi = 20^\circ$ [9]. Действительно, у образца № 2 вследствие несовершенства структуры подложки максимальный угол $\varphi_{[001]}$ разориентации зерен достигал $\sim 15^\circ$, а у образца № 1 он не превышал 9° .

Сложнее объяснить причину более сильной дегградации у неосвещенных, чем

у освещенных, участков обоих образцов. По-видимому, определяющую роль здесь сыграл радиационный фактор. Облучение протонами солнечного ветра, набегаящим потоком атомарного кислорода и вакуумным ультрафиолетом может способствовать диффузии кислорода, а также точечных дефектов вглубь ВТСП-материала. Стимулированная облучением диффузия атомов кислорода компенсирует обратный поток атомов кислорода на поверхность образцов под влиянием вакуума. Так, обусловленное последним снижение кислородного индекса наблюдалось в тонком (~ 200 нм) слое керамики 123 уже после суточной выдержки в безмасленном вакууме [1].

Облучение низкоэнергетической ($E \sim 5$ кэВ) дозой $\sim 10^{16}$ см $^{-2}$, имитирующее воздействие солнечного ветра (протоны с энергией 1—10 кэВ), может улучшать характеристики пленок ВТСП. Так, после облучения эпитаксиальных пленок 123 в безмасленном вакууме $\sim 10^{-4}$ Па, соответствующем околосемному на орбите станции "Мир", также снижало ширину сверхпроводящего перехода на $\sim 0,5$ К, существенно сокращая низкотемпературный "хвост" кривой перехода. Такое сокращение следует приписать изменению кислородного индекса на межзеренных границах. Таким образом, снижение концентрации кислорода в результате пребывания образцов в вакууме может в значительной степени компенсироваться радиационно стимулированной диффузией кислорода вследствие облучения образцов в атмосфере с относительно высоким парциальным давлением атомарного кислорода.

Как видно из таблицы, в 1989 г. в нашем распоряжении были несовершенные монокристалльные подложки (001)SrTiO $_3$: углы $\omega_{(100)}$ и $\varphi_{[001]}$ разориентировок в плоскости (100) и оси [001] фрагментов (зерен) монокристалла стекла достигли нескольких градусов (в то время как в более совершенных подложках, изготовленных в 1991 г., величины φ и ω не превышают 0,2 — 0,4°). Это обстоятельство отразилось, естественно, на таких важных критических характеристиках эпитаксиальных ВТСП-пленок (которые "покорно" наследовали субструктуру подложки), как ширина СП-перехода $\Delta T_c \gg 1$ К, критический ток $j_c \sim (10^4—10^5)$ А/см 2 . Косвенной характеристикой дефектности субструктуры может также служить параметр ρ , возрастающий с уменьшением величины ρ_{100} . Между тем в наших наилучших образцах ВТСП в настоящее время достигнуты значения $j_c \sim 10^6$ А/см 2 при φ и $\omega = (0,2—0,4)^\circ$.

Как видно из этих данных, угол $\varphi_{[001]}$ разориентировки подложки, наследуемый эпитаксиальной пленкой, является весьма существенным субструктурным параметром, отрицательно влияющим на ширину ΔT_c СП-перехода (а также на величину критического тока j_c).

На основании приведенных результатов можно заключить, что степень деградации сверхпроводящих свойств в условиях ОКП существенно определяется дефектностью структуры в исходном состоянии и в особенности межзеренными прослойками.

Таким образом, проведенные впервые в данной работе исследования обнаружили принципиальную возможность сохранения состояния высокотемпературной сверхпроводимости выше температуры жидкого азота в эпитаксиальных пленочных образцах наиболее распространенных ВТСП-систем в условиях интенсивного воздействия факторов открытого космического пространства в течение целого года. Показано, что, несмотря на отсутствие специальных защитных мер от деградации, эпитаксиальные пленки ВТСП проявили сравнительно высокую стабильность структурных и СП-свойств в этих условиях. Результаты проведенных испытаний обращают внимание на специфику воздействия факторов ОКП на ВТСП-объекты, проявившуюся в разной степени изменений структуры и свойств закрытых и открытых частей пленок. Степень деградации или устойчивости эпитаксиальных пленок ВТСП существ-

венно зависит от совершенства их структуры (субструктуры), наследуемой от монокристалльной подложки и формируемой в определенных физико-технологических условиях. Деградация может быть значительно понижена за счет ресурсов и совершенствования технологии производства ВТСП-материалов и объектов, что в свою очередь повысит стабильность и долговечность структуры и физических свойств ВТСП.

Данный уникальный эксперимент открывает реальную возможность практического применения в условиях ОКП эпитаксиальных пленок ВТСП в качестве активных и пассивных элементов в разнообразных криогенных приборах и конструкциях космической техники, а также микро- и нанoeлектронике, ЭВМ и других отраслях техники.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность космонавтам А.А.Сереброву, В.М.Афанасьеву, М.Ж.Манарову за выполнение сложных и трудоемких операций в открытом космосе по выносу и закреплению кассеты с образцами и возвращению ее после годичной экспозиции в ОКП на станцию "Мир", что обеспечило возможность проведения настоящих исследований по изучению влияния факторов ОКП на стабильность и деградацию эпитаксиальных пленок ВТСП.

Авторы выражают также благодарность инженеру Е.Д.Богдановой за оказанную помощь в подготовке экспериментов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Палатник Л.С., Прыткин В.В., Козьма А.А., Демирский В.В., Малыгин С.В., Черемской П.Г., Никитский В.П. Влияние ВУФ-облучения и вакуума на состав и структуру $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. — ВАНТ. Сер. Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент), 1990, № 4(12), с. 72.
2. Козьма А.А., Нечитайло А.А., Пугачов А.Т., Стеценко А.Н., Хромова Т.И., Соболев О.В., Федоренко А.И., Малыгин С.В. Изменение стехиометрии пленок 1—2—3 при вылеживании и облучении He^+ . — В кн.: Тр. III Всес. научн. конф. 10—12 апреля 1991 г. — Петрозаводск, 1991, с. 13.
3. Федоренко А.И., Палатник Л.С., Пугачов А.И. и др. Влияние вакуумного ультрафиолета на структуру и свойства пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. — В кн.: Тр. Всес. конф. по формированию металлических конденсатов, 17—19 апреля 1990 г. — Харьков, с. 153.
4. Cross J.B., Cremers D.A. Atomic Oxygen Surface Interactions — Mechanistic study using Ground-Based Facilities. AIAA Report № 85—0473, p. 17.
5. Палатник Л.С., Паширов И.И. Эпитаксиальные пленки. — М.: Наука, 1971. — 480 с.
6. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. — М.: Наука, 1972. — 330 с.
7. Федоренко А.И., Палатник Л.С., Пугачов А.Т., Стеценко А.Н., Чиркин А.Н. Получение пленок $Y-Ba-Cu-O$ методом последовательного нанесения металлических слоев в вакууме. — В кн.: Тр. II Всес. конф. по ВТСП. — Киев, 1989, т. 2, с. 296.
8. McRinon W.R. et al. — Phys. Rev. B, 1988, v. 38, № 10, p. 6543—6551.
9. Пан В.М. Критические токи в высокотемпературных сверхпроводниках. — ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1989, № 4, с. 509.