

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜的离子束改性

李贻杰 任琮欣 陈国梁 陈建民 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室, 上海 200050)

1990年10月5日收到

本文主要研究了离子注入对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜超导性质的影响。测量了 Ar 离子注入剂量与超导转变温度 T_c 之间的关系。实验结果表明, 高质量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜具有一定的抗辐照性。随着注入剂量的增加, 临界电流密度 J_c 下降很快, 但零电阻转变温度 T_c 却下降较慢。分析和讨论了离子注入对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中一维 Cu-O 链和二维 Cu-O 面的影响, 探讨了离子束改性手段在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜图形加工中应用的可能性。

一、引言

实验发现^[1-3], 高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的超导电性无论对结构无序还是对化学无序都非常敏感, 因此离子注入必将在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 材料中产生许多新的效应。另外, 随着高温超导薄膜制备工艺的改进, 以及薄膜质量的提高, 高温超导薄膜在微电子学领域的应用已成为可能。目前, 在半导体工业中, 离子注入技术已经得到了广泛的应用。为了使超导薄膜的应用与现有的半导体工业相容, 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜进行离子束改性方面的研究工作是很有意义的。

国外许多研究小组已经开展了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的中子^[4]、质子^[5]、电子^[6] 以及高能离子^[7]辐照等方面的研究工作, J.C.Barbour 等人还进行了 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 高温超导体材料的离子辐照研究^[8]。本文主要研究了低剂量 Ar 离子注入对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜超导电性的影响。

二、样品制备与实验方法

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜是用直流磁控溅射法制备的。采用原位退火一次成膜工艺。溅射靶为严格按 Y:Ba:Cu = 1:2:3 配比的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体材料, 零电阻转变温度 T_c 大于 90K。在薄膜生长过程中, 因为避免了氧离子反溅射, 所以薄膜的成分与靶相同, 克服了超导薄膜制备中成分不易控制的难点。衬底材料为(100)取向的 SrTiO_3 单晶。衬底温度为 800°C 左右。薄膜厚度为 2000 Å, 零电阻转变温度为 88K。X-射线衍射研究表明, 垂直于多晶膜面方向存在 a 轴织构, 薄膜为 a 取向定向织构膜, X-射线衍射谱中无多晶峰, 只有 (h0c) 峰, 如图 1 所示。

实验中用能量为 180keV 的 Ar 离子进行扫描注入。注入剂量在 1×10^{14} — $2 \times$

$10^{13}\text{Ar}/\text{cm}^2$ 范围内。用于电学测量的样品在注入时用铝箔作为掩膜以保证离子只注入在相邻电极之间的桥区。还采用俄歇电子能谱和电子探针等手段对注入前后样品的组分进行了测量。

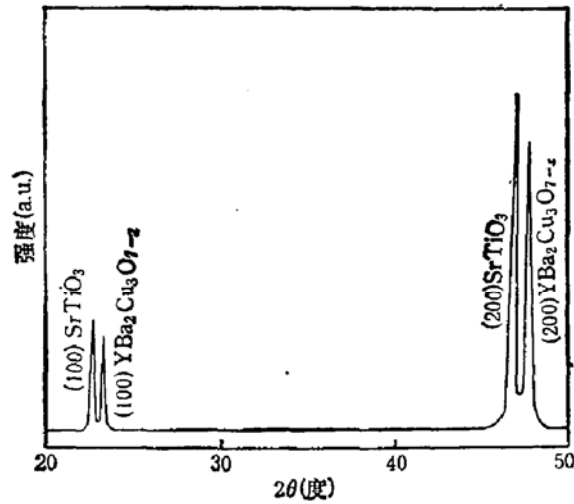


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜的 X-射线衍射谱。谱图中只出现 $(h00)$ 峰，说明样品具有 a 轴垂直于膜面的定向组织结构

三、结果与讨论

注入样品的超导电性不仅与注入离子的种类、剂量等因素有关，而且还与样品本身超

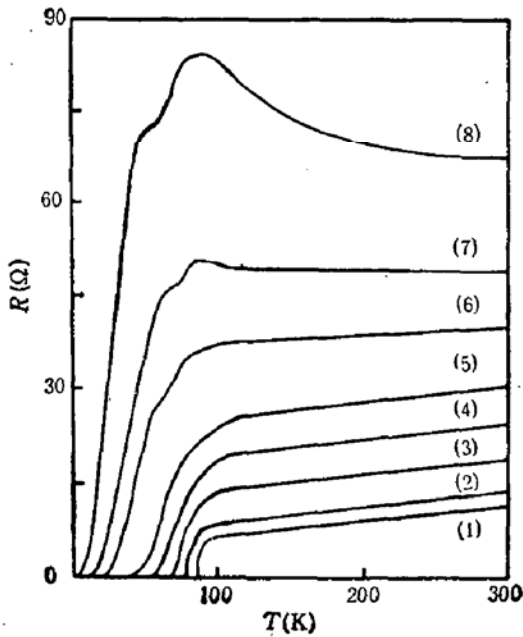


图 2 Ar 离子注入剂量对样品超导电性的影响
注入剂量: (1)0, (2) $3 \times 10^{11}\text{Ar}/\text{cm}^2$, (3) $1 \times 10^{12}\text{Ar}/\text{cm}^2$, (4) $3 \times 10^{12}\text{Ar}/\text{cm}^2$, (5) $5 \times 10^{12}\text{Ar}/\text{cm}^2$, (6) $7 \times 10^{12}\text{Ar}/\text{cm}^2$, (7) $9 \times 10^{12}\text{Ar}/\text{cm}^2$, (8) $1 \times 10^{13}\text{Ar}/\text{cm}^2$.

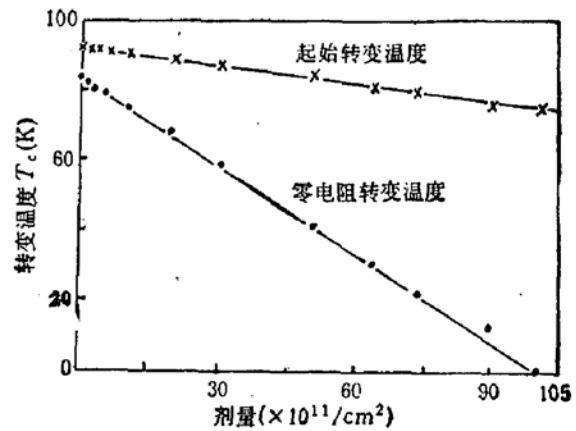


图 3 注入剂量与超导转变温度之间的关系

导电性的好坏有关。实验中发现,离子注入将引起超导转变温度 T_c 的下降。质量好的样品, T_c 随着注入剂量的增加下降较慢,而质量差的样品, T_c 下降较快。图 2 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜样品经不同剂量的 Ar 离子注入后,其电阻-温度曲线的变化。从图中可以看出,随着注入剂量的增加,样品的零电阻转变温度缓慢单调下降,室温电阻却单调上升,超导转变宽度也逐渐变宽。当注入剂量接近 $1 \times 10^{13} \text{Ar}/\text{cm}^2$ 时,样品的超导电性基本消失。正常态由原来的金属型变成了半导体型。通过 X-射线衍射研究发现样品结构发生了正交-四方相变。从图 3 中可以看出,在整个注入范围内,虽然零电阻转变温度从未注入时的 88K 下降到了很低的温度,直至非超导,但样品的起始转变温度几乎不受离子注入的影响。这说明在颗粒状多晶超导样品中,离子注入首先改变了晶界区域的超导状态。尽管每个晶粒内部仍然处于超导态,但由于晶界处的连通性变坏,使零电阻转变温度下降。另外,从图 2 中可看出,离子注入样品的室温电阻率变化不大,这一实验事实说明,样品正常态载流子浓度并未发生显著的变化。这也从另一角度证明,晶界区域的连通性好坏直接影响着样品的超导电性。

表 1 Ar 离子注入前后 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系统的组分比较

成分(原子比) 剂量(Ar/ cm^2)	组元		
	Y	Ba	Cu
0	1	1.98	3.01
5×10^{11}	1	1.99	3.03
1×10^{12}	1	2.01	2.98
1×10^{13}	1	2.02	3.02

为了确定离子注入引起 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜超导电性的变化究竟起源于组分的改变还是样品微观结构的变化,我们用俄歇电子能谱和电子探针等方法分析了样品注入前后的组分,如表 1 所示,在仪器误差范围内,注入前后样品组分的偏差都在 1% 以内,这说明经离子注入后样品超导电性的改变确实是由于样品微观结构的变化引起的。我们认为在小剂量注入情况下,离子注入产生的缺陷主要分布在晶粒间界处,使晶界区域变宽,从而破坏了各晶粒超导波函数之间的耦合,使样品的零电阻转变温度下降。在晶粒内部,由于注入离子与晶格原子之间的碰撞,使一部分 O 原子离开了正常的晶格位置成为间隙原子。因为 O 原子在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中起着非常重要的作用,所以一维 Cu-O 链和二维 Cu-O 面中 O 原子的无序化必然会导致零电阻超导转变温度的下降。以上实验结果表明,离子注入可以有控制地改变 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的超导电性。所以利用离子注入技术,可以在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜中人为地形成某些非超导的区域,制造约瑟夫森器件以及进行图形加工。

本工作得到国家超导技术研究与发展中心和中国科学院超导办公室的资助。陈正秀、

汪乐和林梓鑫同志参加了部分实验工作,作者在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch, *Phys. Rev.*, **B36**, 3608 (1987).
- [2] M. Francois, E. Walker, J. L. Jorda, K. Yvon, and P. Fisher, *Solid State Commu.*, **63**, 1149(1987).
- [3] T. P. Orlando, K. A. Delin, S. Foner, E. J. McNiff, Jr., J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, and G. W. Hull, *Phys. Rev.*, **B35**, 7249(1987).
- [4] D. W. Cooke, M. S. Jahan, R. D. Brown, K. C. Ott, E. R. Gray, and J. L. Smith, *J. Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2462(1990).
- [5] Takahiko Kato, Katsuhisa Usami, Jiro Kuniya, and Shin-Pei Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1104 (1988).
- [6] Yoshio Matsui, Eiji Takayama-Muromachi, and Katsuo Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1183(1987).
- [7] J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, C. Politis, F. Ratzel, R. Smithey, B. Strehlau, and G. C. Xiong, *Z. Phys.* **B67**, 507(1987).
- [8] J. C. Barbour, J. F. Kuak, D. S. Ginley, and P. S. Peercy, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 507 (1989).

Ion Beam Modification of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Superconducting Thin Films

Li Yijie, Ren Congxin, Chen Guoliang, Chen Jianmin and Zou Shichang

(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

Abstract

The effect of Ar ion implantation on superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films have been studied with resistance measurements and X-ray diffraction. The experimental results show that $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films with high quality had some resistibility to ion irradiation. As the Ar ion dose increases, the transition temperature T_c decreases slowly, but the critical current density J_c decreases very fast. We discussed the influence of Ar ion implantation upon one-dimensional Cu-O chains and two-dimensional Cu-O planes. We also explored the possibility of using ion implantation technique to pattern $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films and to make superconducting electronic devices.