

УДК 539.1; 539.9; 541.1

©1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ Cu И Ba В $YBa_2Cu_3O_7$ МЕТОДОМ ЭОС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Н.Р.Галль, Е.В.Рутьков, О.К.Семчинова, А.Я.Тонтегоде, М.М.Усуфов

Несмотря на большой научный и практический интерес к $YBa_2Cu_3O_7$ и родственным материалам и большое число соответствующих работ (см. [1,2] и цитированную там литературу), в настоящее время имеется лишь малое количество достоверных данных о его свойствах. Это связано со сложным составом и строением материала, а также с трудностью его изучения существующими методами. Так, несмотря на важность понимания химического состояния атомов Cu и Ba в решетке в первую очередь для объяснения природы сверхпроводящего перехода (см. [3] и большое число работ в этой области [4-7]), полной ясности относительно состояния окисления этих атомов нет.

В данной работе предпринята попытка определения химического состояния атомов Cu и Ba с помощью ЭОС высокого разрешения с использованием анализа тонкой структуры Оже-линий как «отпечатков пальцев» тех или иных химических состояний атомов избранного сорта [8]. Подобный метод ранее [9,10] принес хорошие результаты при изучении сложных многокомпонентных систем — интеркалированных графитовых монокристаллов и адсорбированных пленок. Поэтому представлялось логичным применить его и для изучения $YBa_2Cu_3O_7$.

Условием адекватного применения ЭОС высокого разрешения для решения поставленных выше задач является использование хорошо аттестованных исследуемых образцов и эталонов. С целью уменьшения возможных ошибок, связанных с эталонированием, было решено создавать эталоны *in situ* непосредственно в СВЭ электронного спектрометра, напыляя металлы (Cu и Ba) на специальную подложку и затем окисляя их до требуемого состояния. Подобное эталонирование, позволяющее в одном опыте получить Оже-спектры как исследуемого, так и эталонного образцов, существенно уменьшает возможные систематические ошибки [11].

1. Методика эксперимента

Основная часть опытов была выполнена в Оже-спектрометре высокого разрешения с призмным энергоанализатором, подробно описанным в [12]. Параметры прибора: первичный ток $I_p \sim 1$ мкА, $E_p \sim 1.8$ кэВ, диаметр пучка ~ 1 мм, угол сбора Оже-электронов $\vartheta \sim 10^0$ по отношению к нормали, разрешение $\Delta E/E \sim 0.1\%$, чувствительность по барии $\sim 5\%$

новослоя, вакуум $p_{\text{ост}} \lesssim 10^{-10}$ Торр. Имелась возможность скрайбировать образец на глубину ~ 0.1 мм без нарушения сверхвысокого вакуума. Для создания эталонных образцов в спектрометр помещались напылители Cu и Ba и подложка из тугоплавкого металла (Re).

Часть опытов выполнялась в спектрометре ЭТ7101 с квазиконическим анализатором высокого разрешения, описанным в [13]. Параметры прибора: $I_p \sim 10$ нА, диаметр пучка $d \sim 0.01$ мм, $E_p = 3$ кэВ, $\Delta E/E \sim 0.1\%$, вакуум $p_{\text{ост}} \lesssim 10^{-10}$ Торр. Для очистки использовалось травление ионами Ag^+ с $E \sim 10$ кэВ, током $I \sim 1$ мкА и диаметром пучка $d_i \sim 0.1$ мм. Пучок разворачивался в растр размером 1×1 мм. Для анализа выбиралась точка вдали от края кратера.

В качестве образцов использовали эпитаксиальную монокристаллическую пленку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на подложке из SrTiO_3 , образованную лазерным распылением [14], с размерами 7×15 мм и толщиной $\sim 2500 \div 3000$ Å. Пленка имела хорошие ВТСП характеристики: температура перехода $T_k \sim 93$ К, его ширина $\Delta T \lesssim 1$ К. Состав пленки, по данным ЭОС измерений, после распыления ионами Ag^+ очень хорошо соответствовал ее стехиометрической формуле. В качестве другого образца использовалась таблетка из ВТСП керамики диаметром ~ 1 мм и толщиной ~ 1.5 мм. Ее поверхность очищалась скрайбированием.

2. Эксперимент и его обсуждение

С целью выявления характера трансформации Оже-спектров атомов Ba при изменении их химического состояния создавали многослойную пленку Ba на подложке из тугоплавкого металла (Re) путем напыления его из специального источника. Оже-спектры металлического бария приведены на рис. 1 (кривая а). Затем пленка окислялась в атмосфере кислорода $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-7}$ Торр при $T \sim 500$ К. Ковечной стадией окисления является образование адсорбированной пленки BaO. Эта стехиометрия подтверждается и соотношениями интенсивностей Оже-пиков Ba и O_2 . Оже-спектр этого соединения представлен на рис. 1 (кривая б). Ясно видны существенные различия в приведенных спектрах.

Аналогичным образом на тугоплавкую подложку (Re) наносились пленки Cu, которые затем окислялись в атмосфере O_2 при $T \sim 800$ К. Соответствующие Оже-спектры приведены на рис. 2. К сожалению, не удалось выявить различий ни в форме, ни в интенсивности, ни в положении линий в Оже-спектрах меди до и после окисления, причем это в равной степени касается как низкоэнергетических (~ 60 эВ) *MVV* пиков, так и высокоэнергетических (~ 920 эВ) *LMM* пиков.

Оже-спектры ВТСП материала ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) сильно разнятся в зависимости от того, какой метод очистки был применен. Так, при ионном распылении после ухода поверхностных загрязнений в Оже-спектре хорошо представлены пики всех элементов (Y, Ba, Cu, O) и отсутствуют пики загрязнений. Наоборот, при скрайбировании в Оже-спектре наблюдаются лишь пики Ba и O_2 . Подобный же эффект описан в [15].

Участок Оже-спектра, соответствующий низкоэнергетическим пикам Ba, измеренный на керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ после скрайбирования, представлен на рис. 3. Аналогичный вид имеет этот участок спектра для пленочного ВТСП образца, очищенного ионами Ag^+ . Из сравнения низкоэнергетической части Оже-спектра металлического (кривая 1 на рис. 1)

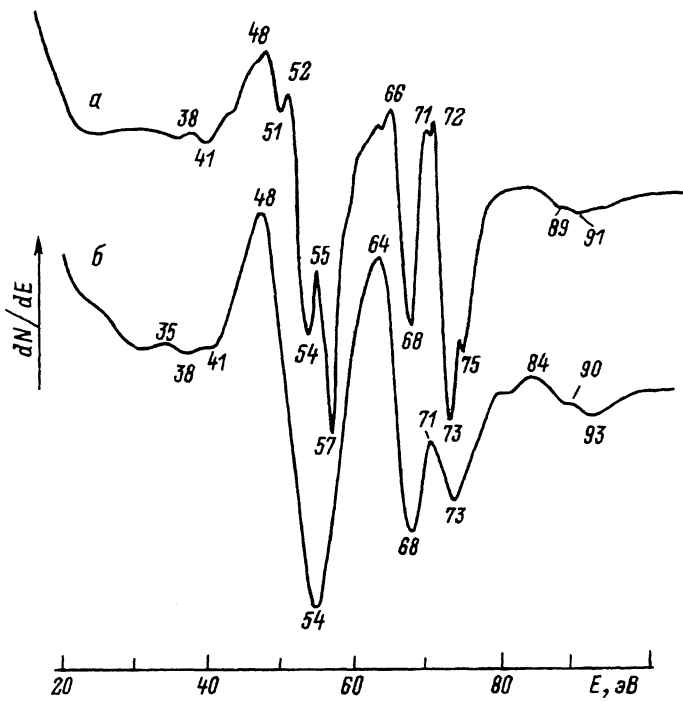


Рис. 1. Оже-спектры многослойной (4-5 слоев) Ва-пленки на подложке из Re до (а) и после окисления (б).

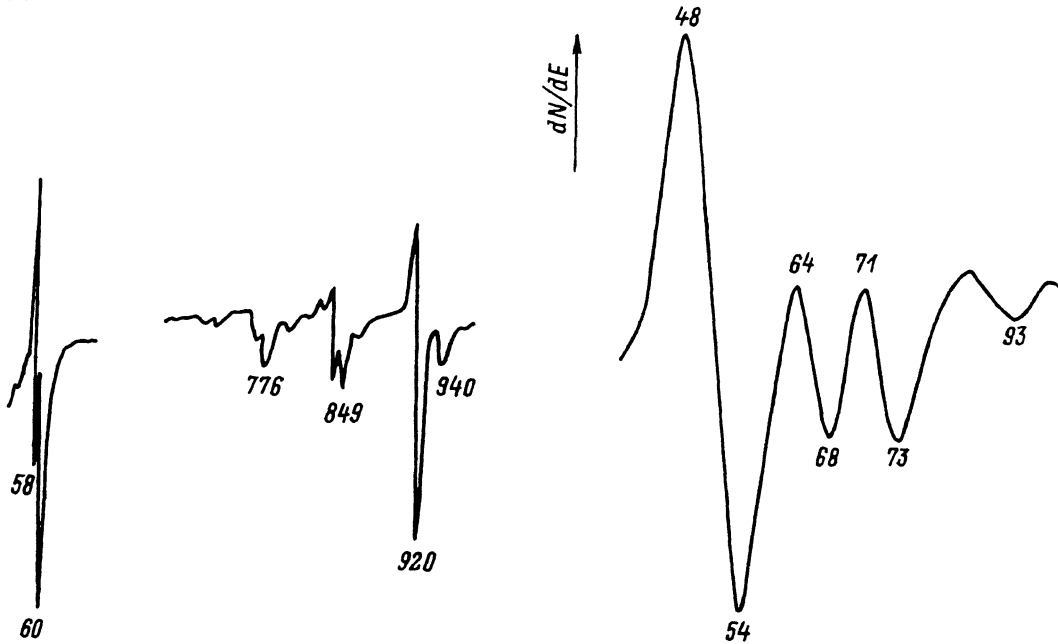


Рис. 2. Оже-спектры пленки меди (5 слоев) на подложке из Re до и после окисления.

Рис. 3. Часть Оже-спектра ВТСП материала ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), соответствующая низкоэнергетическим Оже-линиям Ва.

и окисленного (кривая 2 на рис. 2) Ва и бария в ВТСП (рис. 3) видно, что пики с энергиями $E = 51, 57$ и 75 эВ по отрицательному выбросу и с $E = 52, 55$ и 72 эВ по положительному выбросу, характерные для металлического бария, полностью отсутствуют. Сам спектр сильно сглажен и очень близок к таковому для ВаО. Поэтому весьма логичным представляется утверждение, что в объеме ВТСП материала Ва находится в состоянии окисления, соответствующем валентности II и окислу ВаО.

Интересно, что выдержка образца в вакууме, которая сопровождается, как известно, уходом из него кислорода [16], не приводила к появлению Оже-линий, характерных для металлического или недостаточно окисленного Ва. Следовательно, видимо, и в этом состоянии барий продолжает оставаться в форме равновесного для него окисла ВаО.

Основные результаты можно резюмировать следующим образом.

1. Применение метода эталонов, создаваемых *in situ*, позволило выявить высокую эффективность идентификации электронных состояний атомов Ва на основании анализа формы Оже-линий, снятых с высоким разрешением, и полную неприменимость этого метода к атомам меди.

2. Сравнение формы Оже-линии Ва в эталонах и в образце $YBa_2Cu_3O_7$ подтверждает вывод о двухвалентности Ва в этих соединениях и присутствие его в форме окисла ВаО.

3. Выдержка образца $YBa_2Cu_3O_7$ в СВВ не приводит к изменению состояния окисления атомов Ва.

Список литературы

- [1] Вендик О.Г. // Сб. «Высокотемпературная сверхпроводимость». В. 1. Л., 1990. С. 7-60.
- [2] Mattheis L.F., Hamann D.R. // Solid State Commun. 1987. V. 65. N 5. P. 395-399.
- [3] Вишняков А.В. // Сб. «Высокотемпературная сверхпроводимость». В. 1. Л., 1990. С. 377-404.
- [4] Fukudo Y. // Phys. Rev. 1989. V. 39. N 16. P. 11494-11497.
- [5] Howland R.S. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 13. P. 9017-9027.
- [6] Takahashi T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 6636-6639.
- [7] Дубровский О.И., Курганский С.И., Домашевская Э.П. // Тезисы докл. Всес. конф. «Поверхность-89». Черноголовка, 1989. С. 41.
- [8] Fuggle J.C. // Electron Spectroscopy. 1981. V. 4. P. 87.
- [9] Nalimova V.A., Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Synthetic Metals. 1992. V. 46. P. 76-84.
- [10] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.R., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1990. V. 226. P. 381-388.
- [11] Галлон Т. // Сб. «Электронная и ионная спектроскопия твердых тел». М., 1981. С. 236-280.
- [12] Агеев В.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Холин Н.А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2248-2254.
- [13] Невицкий Ю.А., Холин Н.А., Якушев Е.М. // Препринт № 11 НТО АН СССР. Л., 1988.
- [14] Грехов И.В., Делимова А.А., Лейничук И.А., Семчинова О.К., Третьяков В.В. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 8, 41. С. 1708-1711.
- [15] Гомоюнова М.В., Григорьев А.К., Пронин И.И., Роднянский А.Е. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 15. № 23. С. 65-69.
- [16] Божко С.И., Пой В.С. // Тезисы докл. Всес. конф. «Поверхность-89». Черноголовка, 1989. С. 35.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
5 марта 1993 г.