

ВЛИЯНИЕ ПРОГРЕВА НА СПЕКТРЫ
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Т. В. Крачино, М. А. Митцёв

В настоящей работе методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) проведены исследования высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в интервале температур 30–500 °С. Хотя имеется большое число работ, в которых изучались состав поверхности и ее электронная структура с помощью методов ЭОС и ХПЭЭ, тем не менее исследований в области повышенных температур имеется немного [1,2]. Как показано в работе [3], прогрев сверхпроводящей орторомбической фазы керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в вакууме при 300 °С не приводит к уменьшению температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Однако выдержка керамики в вакууме при 450–500 °С вызывает полное исчезновение сверхпроводящего перехода при сохранении орторомбической структуры. Поэтому представлялось интересным проследить, будет ли такой переход в несверхпроводящее состояние сказываться на составе и электронной структуре приповерхностного слоя $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Измерения были проведены в оже-спектрометре, описанном ранее [4]. Энергоанализатор типа цилиндрическое зеркало позволял регистрировать недифференцированные оже-спектры и спектры ХПЭЭ при энергии первичного пучка электронов $E_p = 100\text{--}3000$ эВ. Высокий вакуум в камере оже-спектрометра при наличии в нем ВТСП керамики получался после прогрева камеры при $T \leq 100$ °С в течение 3–4 ч. Фоновое давление после этого составляло $5 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.

В качестве образцов использовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, вырезанные из одного и того же прутка керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Керамика была изготовлена по нитратной технологии и имела температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 90$ К. Температура образцов измерялась термопарой хромель-алюмель. Их прогрев производился до температур $T \leq 500$ °С. Регистрация оже-спектров и спектров ХПЭЭ осуществлялась как в процессе нагрева сверхпроводников, так и после охлаждения их до комнатной температуры.

Исследования керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ были проведены на четырех образцах. Непосредственно перед установкой этих мишеней в оже-спектрометр их поверхностный слой удалялся с помощью механического скребка. Затем регистрировались оже-спектры, характеризующие исходное состояние поверхности керамики. Было выяснено, что спектр одного из образцов (образец 1) имел лишь одну линию, соответствующую углероду. Оже-линии элементов керамики видны не были. Оже-спектры образцов 2 и 3 показали наличие на их поверхности как углерода, так и бария, кислорода и меди. Для этих образцов начальное количество углерода на их поверхности, оцененное по площади под оже-линиями углерода, было примерно в два раза меньше, чем у первого. На поверхности образца 4 углерод отсутствовал. Значительное различие в содержании примесного углерода в

образцов свидетельствует о его неравномерном распределении вдоль прутка керамики, использованного для изготовления таблеток.

Толщину пленок углерода на поверхности образцов 1—3 можно было оценить, пользуясь имеющимися данными по средней длине свободного пробега электронов по отношению к неупругому рассеянию [5-7]. Согласно таким оценкам, толщина слоя углерода для образца 1 составляла 5—6 монослоев, а для образцов 2 и 3 — 2—3 монослоя.

Наличие или отсутствие углерода на поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ создавало дополнительные возможности получения новой информации о природе некоторых энергетических потерь в спектрах ХПЭЭ путем сопоставления спектров разных образцов. Эти возможности основаны на том, что нанесение углеродной пленки на поверхность сверхпроводника может существенным образом влиять на его пики поверхностных плазмонов, вызывая либо их исчезновение, либо изменение характеристической потери энергии, соответствующей этим пикам. Новые сведения могли быть получены также путем сравнения спектров одного и того же образца, зарегистрированных для исходного его состояния, когда поверхность покрыта пленкой углерода, и после его прогрева до таких температур $T \leq 300$ °С, при которых углерод уже удаляется с поверхности [8], но керамика еще сохраняет свои сверхпроводящие свойства [3].

На рис. 1 и 2 представлены спектры ХПЭЭ для керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. На рис. 1 показаны спектры для непрогретых образцов. Кривая 1 характеризует образец 1 с „толстым“ углеродным покрытием. Спектр 2 получен для мишени 3 с начальным „тонким“ поверхностным слоем углерода, а кривая 3 относится к безуглеродному в исходном состоянии образцу 4. Спектры на рис. 2 записаны для керамики, прогретой до 180 (кривая 1), 300 (кривая 2) и 500 °С (кривая 3). Кривые, представленные на рис. 2, хорошо воспроизводились для всех мишеней, у которых изначально на поверхности присутствовал углерод (образцы 1—3).

Спектр 1 на рис. 1 по своей форме и положению совпадает со спектром ХПЭЭ для углерода [9]. В спектре 3 рис. 1, относящемся к непрогретому безуглеродному образцу, видны мощная потеря при 24 эВ, менее интенсивная потеря при 11 эВ и слабые пики при 34—36 и 50—55 эВ. Если поверхность образца покрыта „тонким“ слоем углерода (кривая 2 на рис. 1), то пик при 11 эВ не проявляется вообще, а особенность при 34—36 эВ почти не видна. После прогрева до 180 °С эти пики появились (кривая 1 на рис. 2), при этом основная и низкоэнергетическая потери (24 и 11 эВ) сдвинулись в сторону больших энергий примерно на 1 эВ (25 и 12 эВ). Практически спектр 1 на рис. 2 стал идентичным спектру 3 на рис. 1. Дальнейший прогрев керамики до 300—500 °С привел к некоторому увеличению интенсивности пика при 12 эВ и сглаживанию особенностей при 34—36 и 50—55 эВ.

Следует отметить, что спектры ХПЭЭ, приведенные на рис. 1 и 2, были записаны для керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при комнатной температуре. Спектры, зарегистрированные для нагретых мишеней, были идентичны спектрам при комнатной температуре, если состояние поверхности керамики оставалось неизменным. Например, форма кривой 2 на рис. 1 сохранялась вплоть до 180 °С. После прогрева при 180—200 °С этот спектр становился таким же, как спектр 1 на рис. 2. После прогрева образцов до 500 °С (кривая 3 на рис. 2) форма спектра оставалась постоянной в диапазоне температур 30—500 °С.

Спектры ХПЭЭ, полученные в настоящей работе, по форме и положению их характерных особенностей близки к спектрам пленок BaO [10], а так-

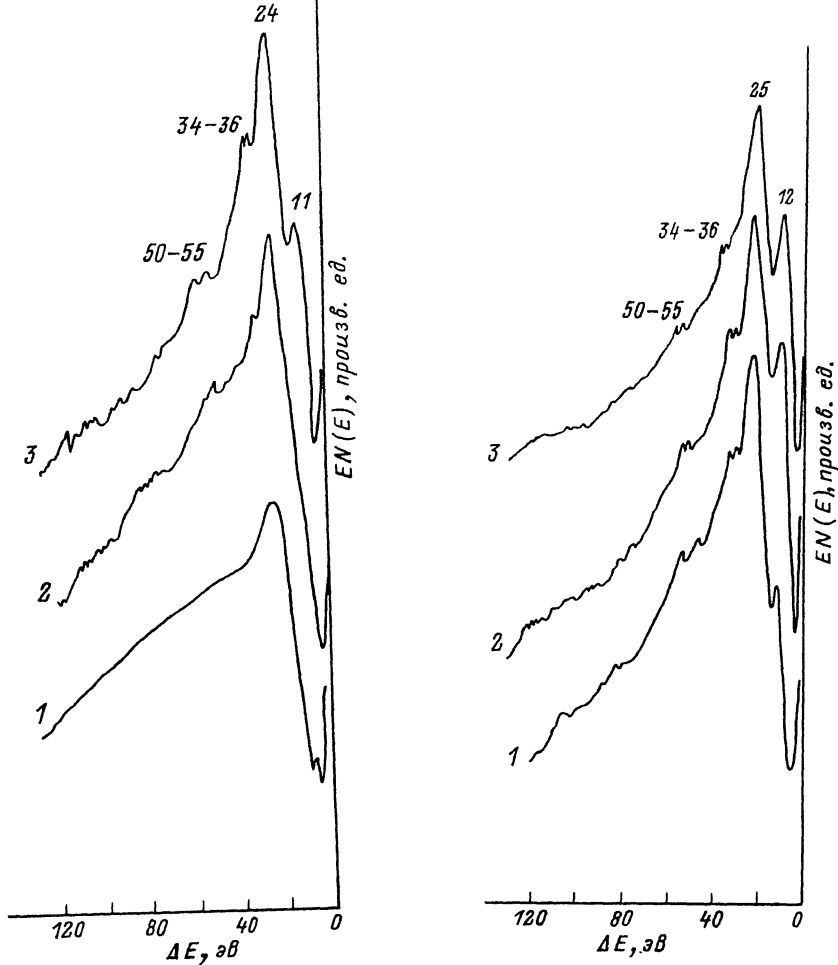


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ непрогретой керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. $E_p = 600$ эВ; 1 — с „толстым“ углеродным покрытием (образец 1), 2 — с „тонким“ углеродным покрытием (образец 3), 3 — безуглеродный (образец 4).

Рис. 2. Спектры ХПЭЭ прогретой керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. $E_p = 600$ эВ; температура прогрева, °С: 1 — 180, 2 — 300, 3 — 500.

же к спектрам керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученным в [11, 12] (спектроскопия ХПЭЭ „на прострел“) и в [1, 13] (спектроскопия ХПЭЭ „на отражение“). В настоящее время не существует единой точки зрения на природу пиков при 25 и 12 эВ как для BaO , так и для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. В ряде работ первый из них связывается с возбуждением объемного плазмона [10-13]. Такая точка зрения подтверждается тем, что пик при 25 эВ является наиболее интенсивным как в опытах „на отражение“, так и в

опытах „на прострел“. В последнем же случае именно объемные плазменные колебания имеют наибольшее сечение возбуждения по отношению к пучку быстрых первичных электронов. Однако в других работах [1, 14] связь пика при 25 эВ с возбуждением коллективных колебаний электронов оспаривается и прежде всего потому, что теоретические значения энергии объемного плазмона получаются значительно меньшими, чем экспериментальные: для BaO расчеты дают величину $\hbar\omega = 14$ эВ, а для керамики $\hbar\omega = 18$ эВ. Нам представляется, что пик при 25 эВ все же можно связать с плазменными потерями. В пользу такой трактовки свидетельствует, в частности, тот факт, что в наших опытах при уменьшении E от 600 до 100 эВ наблюдалось некоторое его уширение, что характерно^p для пиков, обусловленных плазменными потерями [15]. Если считать, что объемный плазмон для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ имеет энергию $\hbar\omega = 25$ эВ, то особенность при 50–55 эВ можно рассматривать как двойной плазмон $2\hbar\omega$. Что касается низкоэнергетической потери при 12 эВ, то в работах [10, 11] она трактуется как поверхностный плазмон. В других исследованиях эта особенность связывается с межзонными переходами [13] или приписывается объемному плазмону [1]. Если проанализировать результаты исследований характеристических потерь энергии электронов для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, полученных в настоящей работе, то можно выделить следующие основные моменты. Во-первых, при наличии на поверхности керамики значительного количества углерода пик при 12 эВ в спектре не появлялся, хотя часть пиков, присущих керамике, уже видна (кривая 2 на рис. 1). После удаления с поверхности образца большей части углерода этот пик раскрывался (кривая 1 на рис. 2). Из этого следует, что особенность при 12 эВ очень чувствительна к состоянию поверхности керамики. Во-вторых, с уменьшением E_p от 600 до 100 эВ имела тенденция изменения относительной интенсивности пиков при 12 и 25 эВ: у первого она росла, у второго уменьшалась. Такое поведение характерно для поверхностного и объемного плазмонов [15]. В-третьих, если энергия объемного плазмона равна $\hbar\omega_b$, то энергия поверхностного плазмона с учетом диэлектрической проницаемости ϵ_0 может быть определена как $\hbar\omega_s = (\hbar\omega_b) / \sqrt{1 + \epsilon_0}$ [15]. Полагая $\hbar\omega_b = 25$ эВ и $\epsilon_0 = 3.56$ для BaO [10], получаем $\hbar\omega_s = 11.7$ эВ, что близко к экспериментальной величине 12 эВ. Поэтому, учитывая все вышеизложенное, можно считать, что пик с энергией 12 эВ обусловлен возбуждением поверхностного плазмона.

Наконец, особенность при 34–36 эВ в спектрах ХПЭЭ в большинстве работ приписывается переходу, связанному с иттрием $Y4p \rightarrow Y4d$ [1, 12, 14]. В наших опытах пики с энергией 34–36 эВ сохранялись при прогреве керамики вплоть до 500 °C, хотя после такого прогрева они стали менее отчетливо видны (кривая 3 на рис. 2). Если пики при 34–36 эВ обусловлены иттрием, то уменьшение их интенсивности при прогреве можно объяснить тем, что с ростом температуры в приповерхностном слое керамики увеличивается толщина пленки BaO, для которой характеристическая потеря с энергией 34–36 эВ не наблюдается [10].

Как следует из приведенных выше спектров характеристических потерь энергии электронов, а также из полученных нами оже-спектров, приповерхностный слой ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ уже в исходном состоянии обогащен окисью бария. Прогрев керамики до 500 °C в вакууме, когда происходит разрушение сверхпроводящей фазы при сохранении орторомбической структуры, не приводит к заметным изменениям электронной структуры приповерхностного слоя, вызывая лишь дальнейшее увеличение толщины слоя BaO на поверхности.

Полученные в настоящей работе результаты для ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с учетом литературных данных дают возможность сопоставить чувствительность методов ЭОС и ХПЭЭ по отношению к иттрию. В наших опытах оже-линии иттрия зарегистрированы не были. В работах других авторов [2, 16, 17] эти линии наблюдались, однако они были очень слабыми даже при записи оже-спектров в дифференцированном виде. В то же время характерная для иттрия потеря энергии при 34–36 эВ всегда уверенно фиксируется в спектрах ХПЭЭ исследованной керамики (рис. 1 и 2). Это позволяет сделать вывод о том, что спектроскопия ХПЭЭ является более чувствительным методом обнаружения иттрия в поверхностном слое керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, чем метод ЭОС.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ramsey M.G., Netzer F.P., Matthew J.A.D. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 1. P. 732–735.
- [2] Ramsey M.G., Netzer F.P. // Mater. Sci. and Eng. B. 1989. Vol. 2. N 4. P. 269–274.
- [3] Degtyarova V.F., Zharikov O.V., Kremenskaya I.N. et al. // Sol. St. Commun. 1989. Vol. 70. N 5. P. 561–563.
- [4] Крачино Т.В., Белов В.Д. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 10. С. 2059–2070.
- [5] Seah M.P., Dench W.A. // Surf. Interface Anal. 1979. Vol. 1. N 1. P. 2–11.
- [6] Joyner R.W., Rickman J. // Surf. Sci. 1977. Vol. 67. N 1. P. 351–357.
- [7] Fitting H.-J., Hinkfoth Ch. // Experim. Technik der Physik. 1982. Bd 30. N 5. S. 441–447.
- [8] Крачино Т.В., Митцев М.А. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 12. С. 59–64.
- [9] Hartley B.B. // Phys. St. Sol. 1969. Vol. 31. N 1. P. 259–269.
- [10] Thomas R.E., Shin A., Haas G.A. // Surf. Sci. 1978. Vol. 75. N 2. P. 239–255.
- [11] Tarrío C., Schnatterly S.E. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 1. P. 921–924.
- [12] Juan J., Brown L.M., Liang W.J. // J. Phys. C. 1988. Vol. 21. N 3. P. 517–526.
- [13] Ando A., Saiki K., Ueno K., Koma A. // Jap. J. Appl. Phys. P. 2. 1988. Vol. 27. N 3. P. L304–L307.
- [14] Гелахова С.Г., Грахулис В.А., Ионов А.М. и др. // Поверхность. 1989. № 5. С. 72–75.
- [15] Кулешов В.Ф., Кухаренко Ю.А., Фридрихов С.А. и др. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел. М.: Наука, 1985. 288 с.
- [16] Tokutaka H., Kishida S., Nishimori K., Ishihara N. // Jap. J. Appl. Phys. P. 2. Vol. 28. N 2. P. L222–L225.
- [17] Sakisaka Y., Komeda T., Maruyama T. et al. // Phys. Rev. B. Vol. 39. N 13. P. 9080–9090.

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

Поступило в Редакцию
17 апреля 1991 г.
В окончательной редакции
1 ноября 1991 г.