

УДК 537.533.35+539.211+539.216.2

## ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ ОКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, Н. В. Садовская,  
 Н. В. Колганова, Н. Г. Ширина

На основе модельных представлений и экспериментальных данных показано, что выход вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) из сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  зависит от электронной структуры фаз, определяемых условиями получения керамики. По характеру температурной зависимости выхода вторичных электронов выше  $T_{\text{комн}}$  можно идентифицировать сверхпроводящую и примесные фазы.

Известны экспериментальные данные [1], свидетельствующие, что выше  $T_{\text{комн}}$  в орторомбической фазе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ) поведение электронной подсистемы подобно квазиметаллическому, в то время как тетрагональная фаза ( $\delta \approx 0.5$ ) имеет электронную структуру полупроводника  $n$ - или  $p$ -типа. Это наводит на мысль, что выход вторичных электронов из  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  должен быть существенно различен в зависимости от условий получения оксидного сверхпроводника. Наряду с этим в сверхпроводящей керамике обычно присутствуют примесные оксидные фазы  $CuO_x$ ,  $BaCuO_2$ ,  $Y_2BaCuO_5$  и др. [2], которые могут иметь специфические вторично-эмиссионные характеристики. Поскольку в литературе подобных данных не обнаружено, представляет интерес рассмотреть модель ВЭЭ в применении к различным состояниям электронной структуры сверхпроводника выше  $T_{\text{комн}}$  и провести экспериментальные исследования ВЭЭ из сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

В соответствии с гипотезой Штернгласса [3] и с учетом того, что глубина выхода вторичных электронов  $\lambda$  много меньше области их возбуждения, запишем выражение для выхода ВЭЭ (силы тока) при  $T > T_c$  в виде

$$I_{\text{то,р}}^{\text{в}} = n\lambda B e^{-\lambda/L},$$

где  $n$  — концентрация вторичных электронов, произведенных первичным и неупругоотраженным пучком электронов в единицу времени:  $e^{-\lambda/L}$  — вероятность для вторичного электрона внутри области  $\lambda$  дойти до поверхности и выйти в вакуум;  $B$  — коэффициент отражения вторичного электрона от поверхности, равный  $\lambda/(\lambda+L)$  [4];  $L$  — длина свободного пробега вторичного электрона.

В свою очередь  $n = n_0 + n_i$ , где  $n_0$ ,  $n_i$  — соответственно концентрации вторичных электронов, рожденных в зоне проводимости и более глубоких зонах. Так как в квазиметаллических и полупроводниковых соединениях выход ВЭЭ осуществляется в основном из зоны проводимости [4], то  $n_0 \gg n_i$  и  $n \approx \beta (n_0^d + n_0^v)$ . Здесь  $\beta$  — сечение неупругого рассеяния первичных и неупругоотраженных электронов;  $n_0^d$ ,  $n_0^v$  — концентрации электронов, переброшенных в зону проводимости соответственно с уровней собственных и примесных дефектов запрещенной зоны и из валентной зоны.

Ограничившись термической активацией и подставив значения  $n$ ,  $B$ ,  $n_0^d$ ,  $n_0^v$ , запишем выход ВЭЭ в функции температуры

$$I_{\text{тот}}^{\text{вт}}(T) \approx \beta \left[ (N_C N_V)^{1/2} e^{-\frac{E}{2kT}} + \left( \frac{N_d N_C}{2} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_d}{2kT}} \right] \frac{\lambda^2}{\lambda + C/T} e^{-\frac{\lambda}{C} T},$$

где  $N_C$ ,  $N_V$  — число уровней в зоне проводимости и валентной зоне;  $N_d$  — число уровней дефектов в запрещенной зоне;  $E$  — ее ширина;  $E_d$  — энергия уровня в запрещенной зоне;  $C$  — постоянная. В этом выражении концентрация электронов в зоне проводимости взята из [5], а температурная зависимость  $L=C/T$  из [3, 4].

Если  $E$  мала или  $N_d$  велико,  $E_d \rightarrow 0$  (узкозонные полупроводники с высокими концентрациями дефектов, квазиметаллы), то число электронов в зоне проводимости велико, преобладает электрон-электронное взаимодействие. В этом случае экспоненциальные термы и в целом  $I^{\text{вт}}(T)$  слабо зависят от температуры, уровень ВЭЭ низкий, поведение оксида в этом отношении подобно металлу [6]. Если  $E$  велика, а  $N_d$  мало (широкозонные соединения с небольшим количеством дефектов), то при умеренном нагреве выход ВЭЭ также слабо зависит от температуры, но уровень эмиссии выше, чем в предыдущем случае, за счет снижения электрон-электронного поглощения. Аналогичная зависимость должна наблюдаться для акцепторных примесных уровней, так как в  $p$ -полупроводниках в общем случае нет переброса электронов в зону проводимости. При достаточно высоких температурах основное значение приобретает терм  $e^{-E_d/2kT}$ .

Важным является случай, когда мелкие уровни  $N_d$  с энергиями  $E_d$  достаточно заселены; при этом главную роль при умеренных температурах выше  $T_{\text{комн}}$  играет терм  $e^{-E_d/2kT}$ . Оба этих терма отражают температурный рост числа электронов в зоне проводимости и соответственно рост вторичной эмиссии. Третий экспоненциальный терм  $e^{-\lambda/L}$  действует в противоположном направлении, он связан с взаимодействием вторичных электронов с фононами и электронами проводимости. В результате температурный ход  $I^{\text{вт}}$  имеет вид кривой с максимумом при  $T_0 \approx (E_d/2K)(C/\lambda)^{1/2}$ .

Таким образом, рассмотренная модель предполагает, что выше  $T_c$  температурная зависимость ВЭЭ из сверхпроводящих, диэлектрических, полупроводниковых фаз будет различной. Для сверхпроводящей фазы с квазиметаллической проводимостью выше  $T_c$  зависимость от температуры слабая и уровень ВЭЭ низкий; для диэлектрических фаз в том же интервале температур зависимость от температуры слабая, но выход ВЭЭ более высокий; для полупроводниковых фаз зависимость имеет максимум. Наконец, при более высоких температурах выход ВЭЭ может возрасти за счет возбуждения электронов из более глубоких фаз.

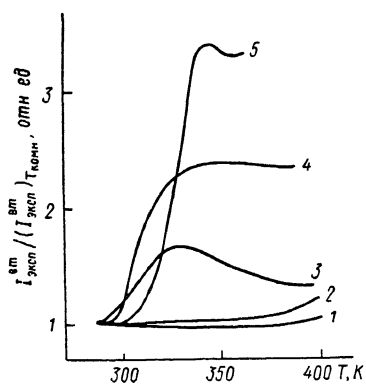
Эти модельные представления были экспериментально проверены на образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , изготовленных нами по керамической технологии путем обжига смеси карбонатов и оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  на воздухе, а затем в атмосфере кислорода. Рентгенофазовый анализ показал наличие только орторомбической фазы ( $\delta \approx 0.1$ ), однако микрорентгеноспектральный анализ выявил небольшое количество фаз  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , средняя формула керамики  $\text{Y}_1\text{Ba}_{2.07}\text{Cu}_{3.07}\text{O}_7$ .  $T_c$ , измеренная четырехзондовым методом, составила 94 К. Тетрагональную фазу получали отжигом сверхпроводящей керамики в вакууме  $10^{-2}$  Па при 800 К в течение 1.5 ч, при этом электросопротивление возрастает от  $10^{-3}$  Ом·см на несколько порядков, указывая на переход квазиметалл—полупроводник.

ВЭЭ от керамики исследовалась в растровом электронном микроскопе с локальностью зонда 10—30 мкм, при этом изучались отдельные крупные зерна с размером порядка диаметра зонда либо скопление однотипных зерен одинакового состава. К выходу усилителя сигнала детектора вторичных электронов был подключен двухкоординатный самописец, регистрирующий сигнал, пропорциональный выходу ВЭЭ (силе тока). Температурную зависимость в интервале  $T_{\text{комн}}—500$  К с точностью до 10 К получали с помощью специальной приставки.

На рисунке показаны нормированные на  $T_{\text{комн}}$  экспериментальные зависимости  $I_{\text{э,н}}^{\text{вт}}(T)$  от отдельных зерен сверхпроводящей фазы, а также примесных фаз. Видно, что температурный ход ВЭЭ для сверхпроводящей

фазы подобен зависимости для металлов (кривые 1, 2). Поведение  $I_{\text{вкл}}^{\text{вт}}(T)$  для тетрагональной (кривая 3) и других примесных фаз (кривые 4, 5) резко отличается. В этом случае выход ВЭЭ при  $T > T_{\text{комн}}$  возрастает в несколько раз, а затем обнаруживает максимум в области 330—350 К. Подобные зависимости характерны для полупроводниковых оксидных фаз, в которых электронные уровни, вызванные собственными или примесными дефектами (в том числе кислородными вакансиями), находятся в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости; при термоактивации электроны этих донорных уровней переходят в зону проводимости и возбуждаются первичными электронами до состояния «вторичных». Средняя энергия активации уровней  $E_{\text{д}}$ , оцененная из экспоненциальной аппроксимации, составляет несколько десятых эВ, что по порядку величины согласуется с глубиной уровней кислородных вакансий в оксидах [7]. Максимумы на кривых  $I_{\text{вкл}}^{\text{вт}}(T)$  отвечают равновесию рожденных и поглощенных в результате электрон-фононных и электрон-электронных взаимодействий вторичных электронов.

Согласно [1], характер полупроводниковых свойств тетрагональной фазы зави-



Температурные зависимости  $I_{\text{вкл}}^{\text{вт}} / (I_{\text{вкл}}^{\text{вт}})_{T_{\text{комн}}}$  для керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и эталона меди, нормированные на  $T_{\text{комн}}$ , полученные в растворяющем электронном микроскопе.

1 — металлическая медь; 2 — сверхпроводящая фаза,  $\delta=0.1$ ; 3 — тетрагональные фазы,  $\delta=0.5$ ; 4 — фаза  $\text{BaCuO}_2$ ; 5 — фаза  $\text{CuO}_2$ .

сит от условий получения: при окислительных условиях возникает электропроводность  $p$ -типа, при восстановительных —  $n$ -типа. Восстановительный отжиг в вакууме должен приводить к образованию донорных уровней ( $n$ -тип).

Таким образом, различный характер  $I_{\text{вкл}}^{\text{вт}}(T)$  (квазиметаллический, полупроводниковый) позволяет провести идентификацию фаз в гетерофазных сверхпроводниках, при этом не требуются специальные измерения при низких температурах. Эти данные будут полезны при оптимизации технологии сверхпроводников, поскольку их электрофизические свойства наряду с другими факторами зависят от разновидности и количества примесных фаз. Преимущества данного подхода должны проявиться при сравнительном анализе орторомбической и тетрагональной фаз, незначительно различающихся по составу содержанию кислорода, а также при анализе поверхностных слоев карбонатов или гидратов, возникающих в связи с деградацией сверхпроводника. Спектральные методы контроля элементного состава в этих случаях менее чувствительны к изменениям поверхности, чем ВЭЭ.

С другой стороны, при расширении температурного интервала в область ниже  $T_c$  выход ВЭЭ может характеризовать взаимодействие вторичных электронов с фононной и электронной подсистемами.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Munakata F. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 8. N 8. P. L1292—L1293.
- [2] Hinks D. G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 23. P. 1688—1690.
- [3] Sternglass E. J. // Westinghouse Res. Lab. Sci. Paper. 1954. V. 108. N 1. P. 1—12.
- [4] Ковалев В. П. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, 1987. 177 с.
- [5] Смит Р. Полупроводники. М.: Мир, 1982. 558 с.
- [6] Деркач В. П., Кияшко Г. Ф., Кухарчук М. С. Электронно-зондовые устройства. Киев: Наукова думка, 1974. 268 с.
- [7] Прокопало О. И., Раевский И. П. Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита. Ростов н/Д, 1985. С. 43—44.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило в Редакцию  
22 февраля 1989 г.