

05.4:07

In situ контроль степени окисления порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом спектроскопии диффузного отражения в ближней инфракрасной области

© В.Н. Кузнецов, А.А. Лисаченко

НИИ физики им. В.А. Фока
С.-Петербургского государственного университета
E-mail: kuznets@photonics.phys.spbu.ru

Поступило в Редакцию 24 декабря 2002 г.

Эволюция спектров диффузного отражения порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ исследована в области $0.5 \leq h\nu \leq 6.0 \text{ eV}$ для $0.1 \leq x \leq \sim 1.0$. Совмещение оптических измерений с термодесорбционной спектроскопией позволило выявить полосу 1.25 eV , которая обратимо изменяется в цикле восстановления \leftrightarrow окисление и может быть отнесена к межзонному поглощению в CuO_2 плоскостях с низкой координацией $\text{Cu}(2)$. Показана возможность использования этой полосы для *in situ* контроля степени окисления порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при $x \geq 0.5$.

Зависимость оптических спектров $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBaCuO_{7-x}) от содержания кислорода обнаружена уже в ранних работах [1,2]. Это позволило использовать оптическую спектроскопию как для изучения природы высокотемпературной сверхпроводимости, так и для неразрушающего контроля дефицита по кислороду (параметра x). Для исследования монокристаллов и плотной керамики широкое распространение получила спектроскопия зеркального отражения, однако керамику перед измерениями необходимо полировать, что не позволяет проводить измерения *in situ*. Спектры зеркального отражения порошков практически не исследованы из-за малой амплитуды отражения. Усилить сигнал и исключить предварительную обработку образцов позволило бы использование диффузно отраженного излучения. Целью данной работы является анализ возможности применения спектроскопии диффузного отражения для *in situ* контроля изменения степени окисленности порошков YBaCuO_{7-x} в ходе термообработки в вакууме и в O_2 .

Спектры диффузного отражения $\rho(h\nu)$ измеряли в области $0.5 \leq h\nu \leq 6.0$ eV с помощью спектрофотометра Beckman UV 5270 с интегрирующей сферой относительно эталона BaSO_4 . Исследуемый порошок YBaCuO_{7-x} помещали в кварцевую кювету, снабженную системами сверхвысоковакуумной откачки, напуска газов, а также регистрации температуры и давления. Спектры термодесорбции (ТД) измеряли на спектрофотометрической и масс-спектрометрической [3] установках. Основная часть опытов проведена с порошком YBaCuO_{7-x} , полученным из керамики с $x \approx 0.1$, созданной в НИИ физики СПбГУ спеканием порошков оксидов.

На рис. 1 приведены спектры диффузного отражения исходного порошка (кривая 1) и порошка, прокаленного на воздухе при 1200 К (кривая 1а), а также типичные спектры образцов керамики различных партий (кривые 2, 2а). На кривых 1 и 1а видны монотонный рост величины диффузного отражения в области $h\nu < 2$ eV и полосы с максимумами при 2.4–2.5, 4.5–4.6, 5.2–5.3 eV. Эти же особенности присутствуют и в спектрах диффузного отражения керамики. Указанные спектральные особенности характерны также для спектров зеркального отражения плотной полированной керамики [1,2] и монокристаллов YBaCuO_{7-x} [4]. Так, в спектрах зеркального отражения монокристаллов YBaCuO_{7-x} для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ поляризации света наблюдаются полосы 2.78 и 2.84, 4.52 и 4.62, 5.32 и 5.3 eV соответственно [4]. После прокалики порошка при 1200 К на воздухе с последующим быстрым охлаждением в спектре диффузного отражения появляется полоса ~ 4.1 eV (рис. 1, кривая 1а), которая проявляется также в спектрах зеркального отражения полированных керамик и монокристаллов при $x \geq 0.5$ [1,2,4]. Таким образом, спектры диффузного отражения порошков содержат все основные особенности спектров зеркального отражения монокристаллов и полированной керамики.

На рис. 2 приведены спектры диффузного отражения порошка до откачки (кривая 1) и после вакуумирования при различных температурах (кривые 2–4). Вакуумирование при 290 К подавляет отражение в области $h\nu < 1.5$ eV. Это можно объяснить потерей кислорода при вакуумировании, что ведет к уменьшению концентрации свободных электронов. Как следствие, уменьшается друдеское отражение, а граница плазменного отражения смещается в низкоэнергетическую область. При $290 < T \leq 740$ К спектры изменяются слабо (кривая 2), но при $T = 900$ К проявляются полосы 1.3 и 4.1 eV (кривая 3).

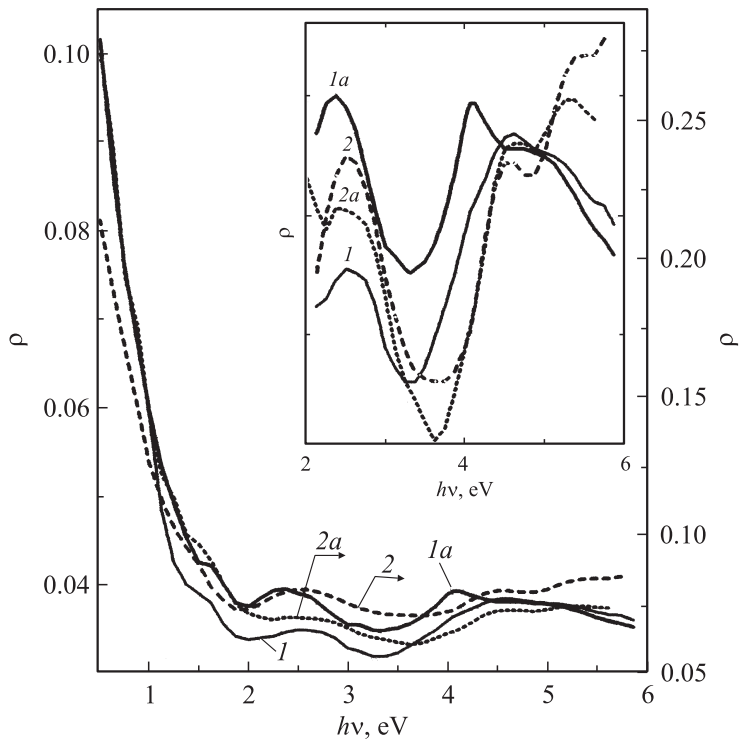


Рис. 1. Спектры диффузного отражения порошка ($1, 1a$) и керамики $YBaCuO_{7-x}$ ($2, 2a$). На врезке спектры смещены по оси ординат. Пояснения в тексте.

После вакуумирования при $T = 1000$ К (кривая 4) полоса 1.25 eV становится доминирующей. Таким образом, рост полос 1.25 и 4.1 eV при термовакуумировании повторяет изменения в спектрах зеркального отражения монокристаллов и полированных керамик при увеличении x в области $x \geq 0.5$ [1,2,4].

Поскольку в спектрах диффузного отражения кислородно-дефицитных порошков полоса в ближней инфракрасной (near infrared (NIR)) области (далее NIR полоса) доминирует, подробно исследовали ее изменения в ходе обработки в вакууме и в O_2 . На рис. 3, кривая $1a$

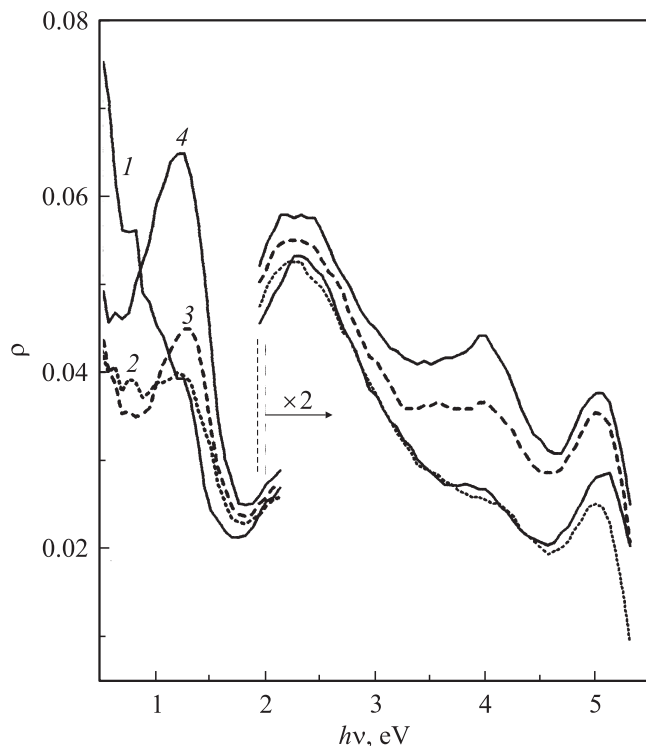


Рис. 2. Спектры диффузного отражения порошка YBaCuO_{7-x} до откочки (1) и после вакуумирования при $290 \leq T \leq 740$ (2), 900 (3), 1000 К (4).

приведена зависимость изменения интенсивности NIR полосы ($\Delta\rho_{\text{NIR}}$) от температуры вакуумирования. Величину $\Delta\rho_{\text{NIR}}$ рассчитывали как разность значений ρ на 1.25 eV, измеренных после вакуумирования при комнатной и заданной температурах. Из рис. 3 видно, что рост интенсивности NIR полосы начинается с $T \approx 800$ К. Согласно данным работы [5], приведенным на врезке рис. 3, такой обработке соответствуют значения $x \approx 0.5$. При этих же значениях x NIR полоса появляется и в спектрах зеркального отражения керамики [1,2].

На рис. 3, кривая 3а приведен ТД-спектр кислорода (зависимость скорости десорбции V_d для $m/e = 32$ от T при линейном нагреве). Из

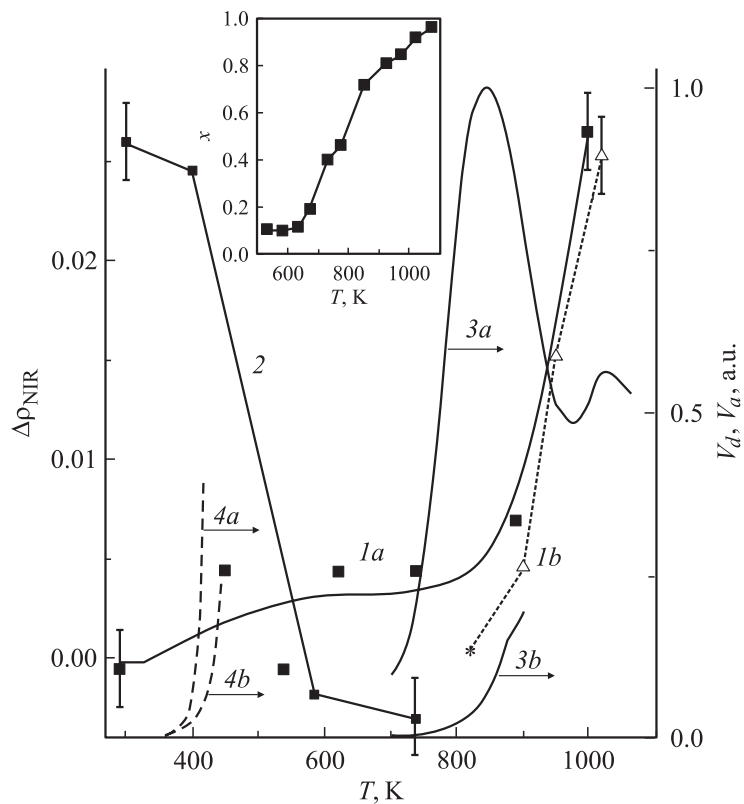


Рис. 3. Зависимость изменения интенсивности NIR полосы ($\Delta\rho_{\text{NIR}}$) от температуры прокали в вакууме ($1a$, $1b$) и O_2 (2) длительностью 30 min, а также температурные зависимости скорости выделения (V_d) ($3a$, $3b$) и поглощения (V_a) кислорода образцом ($4a$, $4b$). Скорость нагрева $\beta = 0.1$ ($3a$, $3b$), 0.3 ($4a$, $4b$) deg/s. Давление кислорода $P = 100$ (2), 0.1 Torr ($4a$, $4b$). Пояснения в тексте. На врезке — зависимость x от температуры вакуумирования из работы [5].

кривых $1a$ и $3a$ следует, что NIR полоса появляется после выделения пика кислорода при 835 K. Ранее в ТД-спектрах O_2 из YBaCuO_{7-x} в области ~ 850 K наблюдали один или два слабо разрешенных пика при 730–770 и 820–870 K [6,7], которые связали с выделением кис-

лорода из орторомбической фазы. Появление NIR полосы в спектрах зеркального отражения керамики связывают с переходом YBaCuO_{7-x} из орторомбической в тетрагональную фазу [1,8]. К тетрагональной фазе YBaCuO_{7-x} отнесен пик в ТД-спектре при ~ 1020 К [5,6]. Таким образом, условия появления NIR-полосы в данной работе согласуются с известными зависимостями ее интенсивности от параметра x и изменениями структуры YBaCuO_{7-x} .

Интенсивность NIR полосы контролировали также в процессе реокисления порошка в O_2 при $P = 100$ Torr. Для порошка YBaCuO_{7-x} , предварительно вакуумированного при 1000 К, зависимость $\Delta\rho_{\text{NIR}}$ от температуры прокали в O_2 длительностью 25 min приведена на рис. 3. Кривая 2 показывает, что NIR полоса практически полностью отжигается в интервале $400 \leq T \leq 580$ К при $P = 100$ Torr. На образце, вакуумированном при 1000 К, измеряли также температурные зависимости скорости поглощения кислорода образцом V_a ($V_a = dP/dt$) в ходе нагрева с постоянной скоростью при $P = 0.1$ Torr (рис. 3, кривые 4a, 4b). Из зависимостей V_a от T видно, что $T \approx 400$ К является температурной границей поглощения кислорода из газовой фазы. (Кривые 4a и 4b соответствуют 1- и 3-му нагреву в серии последовательных нагревов). Методом ТД масс-спектрометрии с использованием изотопа ^{18}O показано, что при $T \geq 400$ К начинается интенсивное встраивание адсорбированного кислорода в структуру YBaCuO_{7-x} [3]. Таким образом, приведенные данные показывают возможность оптически контролировать изменение содержания структурного кислорода в YBaCuO_{7-x} в ходе его обмена с газовой фазой при обратимости изменений NIR полосы в цикле восстановление \leftrightarrow окисление.

Кривая 1b на рис. 3 представляет зависимость интенсивности NIR полосы от температуры вакуумирования образца, предварительно окисленного прокалкой в O_2 . Перед измерением зависимости 1b часть кислорода, соответствующую пику при 850 К, удаляли в ходе ТД измерения. После этого выделение кислорода заметно лишь при $T \geq 800$ К (рис. 3, кривая 3b), а интенсивность NIR полосы соответствует точке, отмеченной на кривой 1b значком *. Последующие точки этой кривой получены при прокалке в вакууме длительностью 30 min. Из кривых 1b и 3b рис. 3 следует, что рост NIR полосы вызван удалением структурного кислорода на этапе перехода в тетрагональную фазу при $T > 800$ К. Таким образом, установлен полностью обратимый характер изменения интенсивности NIR полосы в цикле восстановление \leftrightarrow окисление по-

рошка YBaCuO_{7-x} . Выделение структурного кислорода при $T \geq 800$ К приводит к появлению NIR полосы, а поглощение кислорода при $T \geq 400$ К — к ее исчезновению.

Обсудим природу полосы 1.25 eV. NIR полосу приписывают оптическому переходу с переносом заряда между зонами $O\ p\sigma_x$, $p\sigma_y$ и $\text{Cu}\ d_{x^2-y^2}$, принадлежащими кислородным плоскостям CuO_2 [8–11]. Возникновение этой полосы связывают с удалением кислорода из $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ плоскостей и переходом кристалла в тетрагональную фазу. В таком состоянии кристалл становится диэлектриком с заселенной $O2p$ и свободной $\text{Cu}3d$ зонами. Изменения приведенной плотности состояний проявляются как в спектрах поглощения, так и в спектрах отражения. Вместе с тем данные об условиях отжига NIR полосы при окислении YBaCuO_{7-x} в литературе отсутствуют. В нашей работе показано, что NIR полоса отжигается в O_2 в достаточно узком температурном интервале $400 < T \leq 580$ К (рис. 3, кривая 2). Анализ диффузии изотопа ^{18}O в керамику YBaCuO_{7-x} показал, что на первом этапе при 600–720 К занимают структурные позиции $\text{O}(1)$ и $\text{O}(5)$ [12]. Диффузию кислорода в порошки контролировали и при более низких температурах $T \geq 523$ К [13]. Толщина окисленного слоя при $T = 500$ К, $P = 760$ Торг и времени прокаливания 25 min, рассчитанная нами на основании данных работы [13], составляет ≤ 30 nm. Таким образом, отжиг NIR полосы в O_2 обусловлен заполнением позиций $\text{O}(1)$ и реконструкцией исходной орторомбической фазы в приповерхностной области.

Положение максимума NIR полосы в спектрах отражения керамик и тонких пленок смещается в пределах от ~ 1.4 до ~ 1.7 eV [1,2,14,15] в зависимости от числа атомов кислорода (N), координированных с $\text{Cu}(2)$ [8,9]. Так, в La_2CuO_2 при $N = 6$ (двух вершинных кислорода $\text{O}(4)$, которые с CuO_2 плоскостью образуют октаэдр) NIR-полоса наблюдается при 2.0 eV, при $N = 5$ (пирамидальной ячейке в LaGdCuO_4 — при 1.7 eV, а при $N = 4$ (без вершинных кислорода в Nd_2CuO_4 и CaCuO_2) она смещена к 1.5 eV [8,9]. Максимумы при 1.7–1.8 и 1.4–1.5 eV наблюдаются и на спектральных зависимостях эффективности наведения фотопроводимости в кислородно-дефицитном YBaCuO_{7-x} [16,17]. Авторы [17] связали максимум 1.4–1.5 eV с фотоэлектрически активным поглощением света дефектами в CuO_2 плоскостях на границе зерен. В связи с этим отметим, что NIR полоса наблюдалась при 1.5 eV и в спектрах зеркального отражения монокри-

сталлов YBaCuO_{7-x} тетрагональной фазы, измеренных для границы областей двойникового [18]. Таким образом, максимум оптического поглощения различных купратов в области межзонных переходов в CuO_2 плоскостях смещается в диапазоне 1.3–1.8 eV. Меньшие значения этого диапазона соответствуют поглощению на границах кристаллитов и областей двойникового, где координация $\text{Cu}(2)$ может быть ниже, чем в объеме. Из изложенного следует, что полоса 1.25 eV в спектрах диффузного отражения порошков может быть обусловлена межзонным поглощением в поверхностных (приповерхностных) низкокоординированных CuO_2 плоскостях.

Полученные результаты показывают, что полосу 1.25 eV можно использовать для in situ неразрушающего контроля изменения содержания кислорода при формировании и разрушении орторомбической фазы порошков YBaCuO_{7-x} . Использование диффузного отражения не требует предварительной обработки образцов, позволяет интегрировать отраженный сигнал в значительном телесном угле, в широких пределах изменять геометрию расположения образца и системы регистрации относительно зондирующего луча. В качестве источника зондирующего излучения можно использовать Nd лазер с $h\nu = 1.14$ eV.

Выводы.

1. Спектры диффузного отражения порошков и керамики YBaCuO_{7-x} в области $0.5 \leq h\nu \leq 5.5$ eV повторяют спектры зеркального отражения монокристаллов и полированных керамик.

2. Интенсивность полосы 1.25 eV в спектре диффузного отражения YBaCuO_{7-x} коррелирует с параметром x при $x \geq 0.5$, что позволяет использовать ее для in situ дистанционного контроля стехиометрии порошков YBaCuO_{7-x} .

Список литературы

- [1] Kelly M.K., Barboux P., Tarascon J.M. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 870–873.
- [2] Humlicek J., Garriga M., Cardona M. // Sol. State Commun. 1988. V. 67. N 6. P. 589–592.
- [3] Кузнецов В.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 10. С. 1–8.
- [4] Довгий Я.О., Карплюк Л.Т., Китык И.В. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3099–3102.

- [5] *Кирияков Н.В., Григорьян Э.А., Сихарулидзе Ю.Г.* и др. // Сверхпроводимость. Физика. Химия. Технология. 1990. Т. 3. № 6. С. 1121–1127.
- [6] *Семи́н В.В., Назаренко А.В., Хабаров С.Э.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 7. С. 72–75.
- [7] *Hegde M.S.* // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. N 8. P. 1171–1176.
- [8] *Kelly M.K., Barboux P., Tarascon J.M., Aspnès D.E.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 10. P. 6797–6805.
- [9] *Tokura Y., Takagi H., Arima T.* et al. // Physica C. 1989. V. 162–164. P. 1231–1232.
- [10] *Leng J.M., Ginder J.M., Farneth W.E.* et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 13. P. 10582–10588.
- [11] *Cooper S.L., Reznik D., Kotz A.* et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 13. P. 8233–8248.
- [12] *Выходец В.Б., Куренных Т.Е., Трифонов К.И.* и др. // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. № 2. С. 648–662.
- [13] *Conder K., Kruger Ch.* // Physica C. 1996. V. 269. P. 92–98.
- [14] *Geserich H.P., Scheiber G., Geerk J.* et al. // Europhys. Lett. 1988. V. 6. N 3. P. 277–282.
- [15] *Widder K., Munzel J., Goppert M.* et al. // Physica C. 1998. V. 300. P. 115–124.
- [16] *Budko S.L., Feng H.H., Davis M.F.* et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 22. P. 16707–16713.
- [17] *Markowitsch W., Stockinger C., Lang W.* et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1999. V. 215. N 1. P. 547–551.
- [18] *Petrov M.P., Grachev A.I., Krasin'kova M.V.* et al. // Sol. State Commun. 1988. V. 67. N 12. P. 1197–1200.