

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Т. В. Крачино, М. А. Митцев

Исследована сверхпроводящая керамика  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  методами масс-спектрометрии и электронной оже-спектроскопии. Изучены процессы выделения кислорода и водорода из образцов керамики, а также элементный состав их поверхности в области температур 30–500 °С. Показано, что порог выделения слабосвязанного кислорода составляет 180 °С, сдвигаясь в сторону больших температур с увеличением температуры прогрева. Нагревом образцов до 300 °С в вакууме удается очистить сверхпроводник от углеродной примеси. Интенсивное удаление водорода наблюдается при температурах выше 300 °С, когда начинается ухудшение рабочих параметров керамики.

### Введение

Проблема очистки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) состава  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO) от примесей, вызывающих ухудшение их характеристик (снижение критического тока и температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ ), является весьма актуальной для поликристаллических массивных и тонкопленочных материалов. Одной из примесей, приводящих к деградации ВТСП, является углерод, загрязнение которым происходит в процессе изготовления сверхпроводников [1]. В частности, сегрегация углерода на границах зерен очень сильно уменьшает критический ток в YBCO [2]. Нам известна только одна работа [3], в которой на основании косвенных данных была произведена оценка максимальной температуры, при которой ВТСП YBCO полностью очищается от углерода. Исходя из сказанного, в настоящей работе методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [4] было проведено исследование содержания углерода на поверхности ВТСП YBCO, а также процессов его удаления при нагреве образцов. Так как удаление углерода может быть взаимосвязано с выделением кислорода из сверхпроводника, то параллельно с помощью методов масс-спектрометрии [5] было проведено изучение зависимости парциального давления кислорода в приборе от температуры образца. Кроме того, в настоящей работе были исследованы процессы удаления из ВТСП YBCO водорода, примесь которого в образцах, так же как и примесь углерода, вызывает снижение  $T_c$  [6]. Очистка керамики от водорода путем прогрева ее в вакууме по имеющимся данным практически не изучалась.

### Методика измерений

Исследования проводились с помощью энергоанализатора типа цилиндрическое зеркало, позволявшего регистрировать интегральные (недифференцированные) оже-спектры и спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ). Конструкция прибора и методика измерений подробно описаны в [7]. В составе измерительной установки имелся также монополярный

масс-спектрометр РОМС-1, позволявший изучать газовыделение из YBCO керамики. Масс-спектрометр был усовершенствован: вместо стандартного ионного источника в нем был установлен новый, аналогичный источнику время-пролетного масс-спектрометра [8]. На выходе масс-спектрометра для усиления ионного тока был использован вторично-электронный умножитель ВЭУ-1А, что позволило снизить минимально измеряемое давление до  $\approx 5 \cdot 10^{-11}$  мм рт. ст.

В качестве образцов использовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной около 1 мм, вырезанные из одного и того же поликристаллического прутка. Нагрев образцов осуществлялся путем пропускания тока через нихромовый подогреватель. Скорость нагрева была различной и могла меняться от  $\approx 50$  °С/мин до нескольких град/мин. Температура измерялась термопарой хромель—алюмель.

Для получения высокого вакуума в установке при наличии в ней ВТСР керамики проводился прогрев камеры при температуре не выше 100 °С в течение 3—4 ч. После этого удавалось получать в установке фоновый вакуум  $5 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст.

Исследования были проведены на четырех образцах. Вначале были зарегистрированы оже- и ХПЭЭ спектры, характеризующие исходный элементный состав поверхности этих образцов. На оже-спектре одного из них был виден лишь оже-пик углерода, оже-линии элементов керамики YBCO обнаружены не были [9]. Спектр ХПЭЭ для этого образца также соответствовал литературным данным для углерода [10]. Эти результаты свидетельствовали о том, что поверхность образца покрыта толстой (по меньшей мере в несколько молекул) пленкой углерода. Оже-спектры второго и третьего образцов показали наличие на их поверхности как углерода, так и бария и кислорода. Для этих двух мишеней начальное количество углерода на их поверхности, оцененное по площади оже-пика [11], было примерно в два раза меньше, чем для первого образца. У последнего образца в исходном состоянии углерод на поверхности отсутствовал. Приведенные данные показывают, что примесный углерод очень неравномерно распределяется по объему керамики в процессе ее изготовления.

После аттестации образцов производился их циклический прогрев до различных температур в интервалах 30—300, 30—400 и 30—500 °С. Подъем температуры осуществлялся ступенями. При каждой температуре образец выдерживался примерно 1.5—2 ч, в течение которых газовыделение достигало своего стационарного значения. В процессе прогрева с помощью масс-спектрометра проводился анализ состава газовой фазы в вакуумной камере, что давало возможность исследовать газовыделение из керамики. Одновременно с помощью оже-спектрометра определялся элементный состав поверхности сверхпроводника.

## Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости давления кислорода и водорода  $P_{O_2}$  и  $P_{H_2}$ , выделяющихся из керамики YBCO. Кривые 1 этих рисунков были получены в процессе первого прогрева образца в интервале температур 30—300 °С. Зависимости 2 были прослежены во время второго прогрева в интервале 30—400 °С. Кривые 3 характеризуют третий прогрев при  $30 < T \leq 500$  °С, а кривые 4 соответствуют повторному прогреву в интервале 30—500 °С. Из впервые нагреваемого образца кислород начинал выделяться при пороговой температуре  $T_n = 180$  °С. Указанные выше прогревы керамики до 300, 400 и 500 °С приводили к необратимому сдвигу порога появления пика  $O_2$  в масс-спектрах в сторону больших температур, что свидетельствует об обеднении кислородом приповерхностных, а возможно, и глубинных слоев образцов. Это обеднение особенно значительно при прогреве до самых высоких в наших опытах температур — 500 °С. Это видно, например, из зависимостей 3 и 4 (рис. 1). Из их рассмотрения следует, во-первых, что при повторном нагреве до  $T = 500$  °С выделение кислорода существенно меньше, чем при первом прогреве. Во-вторых, при  $T > 400$  °С на зависимостях 3 и 4 наблюдаются области

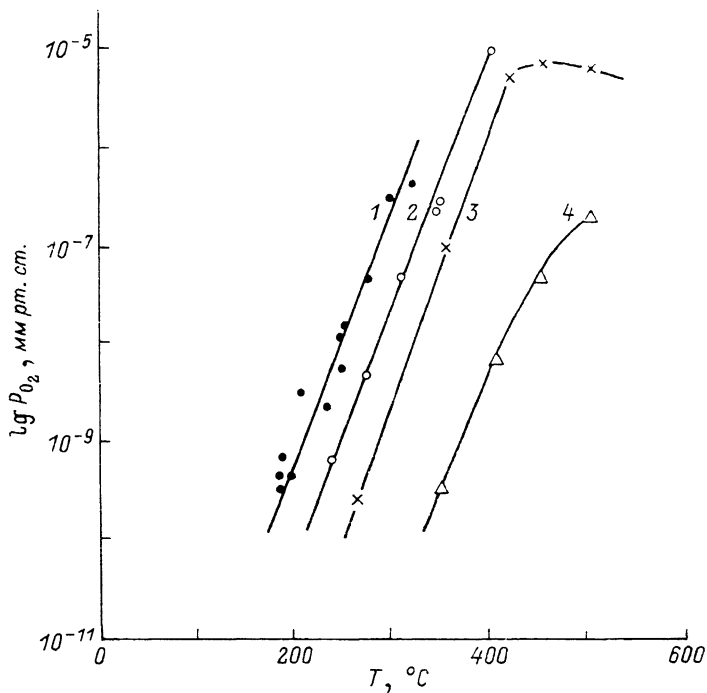


Рис. 1. Температурная зависимость парциального давления кислорода  $P_{O_2}$ , выделяющегося из керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при ее нагреве.

1 — 300, 2 — 400; 3, 4 — 500 °C (повторно).

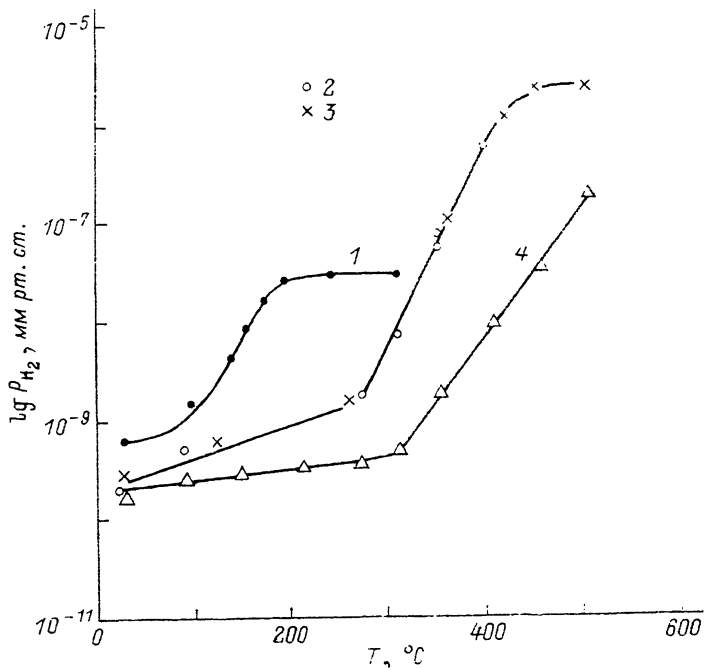


Рис. 2. Температурная зависимость парциального давления водорода  $P_{H_2}$ , выделяющегося из керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при ее нагреве.

1—4 — то же, что и на рис. 1.

насыщения, что может быть только в том случае, когда приповерхностный слой образца обеднен кислородом.

Выделение водорода из сверхпроводника YBCO носило несколько иной характер. При первом нагреве образца наблюдалось насыщение выделения водорода в области температур 200—300 °C (кривая 1 на рис. 2). Зависимости 2 и 3 (рис. 2), характеризующие прогрев образца до 400 и 500 °C, практически совпали, лишь в процессе второго прогрева до 500 °C выявились сдвиг порога и уменьшение количества выделяющегося водорода.

Отметим также, что в процессе нагрева образцов до 300—500 °C был зафиксирован рост других газовых компонент, выделявшихся из керамики. Так, при 300 °C давление  $H_2O$  составляло  $1.5 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст.,  $P_{CO} = 2 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст.,  $P_{CO_2} = 2.5 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. Ход температурных зависимостей  $\lg P_i =$

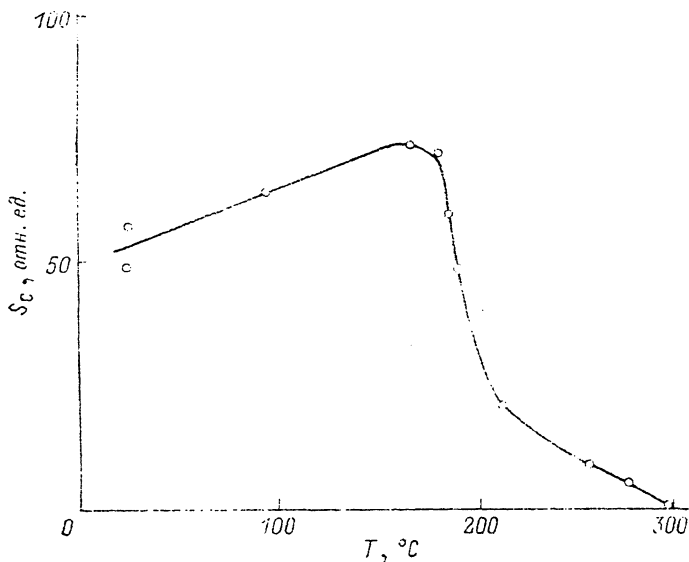


Рис. 3. Зависимость площади под оже-пиком углерода  $S_C$  от температуры.

$=f(T)$  для CO и  $CO_2$  был аналогичен таковым для  $O_2$  (рис. 1). Выделение же  $H_2O$  происходило примерно так же, как и выделение водорода (рис. 2).

Температурная зависимость площади под оже-пиком углерода  $S_C$ , пропорциональная концентрации углерода на поверхности керамики, представлена на рис. 3. Эта зависимость получена для второго и третьего образцов, начальное количество углерода на поверхности которых составляло примерно половину от максимального (для первого образца), наблюдавшегося в настоящей работе. Из рис. 3 видно, что с ростом температуры сначала происходит рост концентрации углерода, а затем следует ее резкий спад в области температур 180—220 °C. Полностью углерод исчезает лишь после прогрева до 300 °C.

Углерод, как указывалось выше, ухудшает параметры сверхпроводящей керамики YBCO: снижает  $T_c$  и критический ток. Присутствие водорода в этой керамике в виде примеси также вызывает снижение  $T_c$  и уменьшение доли сверхпроводящей фазы. Поэтому методы очистки объема и поверхности от углерода и водорода имеют существенное значение и должны разрабатываться и совершенствоваться. Один из возможных путей очистки — это прогрев керамики в вакууме. Однако такой прогрев может производиться только в некотором температурном интервале, определяемом процессами выделения кислорода из слабосвязанного состояния, в результате которых сверхпроводящая орторомбическая фаза керамики YBCO трансформируется в несверхпроводящую тетрагональную фазу [5, 12]. Как показано в работе [12], прогрев сверхпроводящей иттриевой керамики в вакууме до температур, не превышающих 300 °C, не приводит к уменьшению  $T_c$ . Если же прогрев проводить при более высоких температурах, то наблюдается значительное снижение критической темпера-

туры. Отсюда следует, что очистка керамики YBCO от примесей прогревом в вакууме может проводиться только при  $T \leq 300^\circ\text{C}$ , причем в интервале  $180 \leq T \leq 300^\circ\text{C}$  ограниченное время, так как, согласно данным настоящей работы и работы [5], при температуре выше  $180^\circ\text{C}$  уже происходит выделение слабосвязанного кислорода из иттриевого сверхпроводника.

Исходя из вышесказанного и экспериментальных результатов настоящей работы, оценим возможность очистки YBCO керамики от водорода и углерода путем прогрева в вакууме. Экспериментальные зависимости  $\lg P_{\text{H}_2} = f(T)$  (рис. 2) показывают, что при  $T \leq 300^\circ\text{C}$  выделение водорода имеет лимитированный характер и слабую интенсивность. Оно становится значительным при температурах выше  $300^\circ\text{C}$ , при которых ВТСП быстро деградирует. Поэтому очистка иттриевой керамики от водорода путем прогрева в вакууме при  $T < 300^\circ\text{C}$  удовлетворительных результатов дать не может.

Более благоприятной является ситуация в случае углерода. Действительно, как следует из рис. 3, в области температур  $25\text{--}180^\circ\text{C}$  количество углерода на поверхности растёт с ростом температуры вследствие его диффузии наружу из приповерхностных слоев, а в объеме его количество соответственно уменьшается. В интервале температур  $180\text{--}220^\circ\text{C}$  концентрация углерода на поверхности иттриевой керамики быстро уменьшается. Можно предполагать, что это уменьшение обусловлено реакцией между углеродом и выделяющимся из сверхпроводника кислородом, в результате которой на поверхности образуются молекулы CO и CO<sub>2</sub>, легко десорбирующиеся в газовую фазу. В пользу такого предположения свидетельствует совпадение температуры, при которой концентрация углерода на поверхности керамики начинает уменьшаться (рис. 3), с пороговой температурой выделения кислорода из образцов в газовую фазу (рис. 1, кривая 1). Полная очистка от углерода достигается лишь после прогрева образцов до  $300^\circ\text{C}$ . В дальнейшем, как следует из оже-спектров, на очищенной поверхности керамики YBCO углерод не появляется при выдержке образцов как при комнатной, так и при повышенных (вплоть до  $500^\circ\text{C}$ ) температурах. Это свидетельствует, во-первых, о том, что при прогреве до  $300^\circ\text{C}$  от углерода очищается не только поверхность, но и в значительной степени объем керамики. Во-вторых, это указывает на то, что адсорбция молекул CO и CO<sub>2</sub> из атмосферы остаточных газов на поверхности образцов практически не происходит.

Таким образом, в настоящей работе доказана возможность очистки ВТСП керамики YBCO от углерода путем прогрева ее в вакууме при температуре  $300^\circ\text{C}$ . Эта температура существенно ниже температуры полного удаления примесного углерода из ВТСП YBCO, приведенной в [3] и равной  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ . Можно думать, что такое расхождение в результатах обусловлено тем, что в настоящей работе было проведено прямое наблюдение за изменением содержания углерода на поверхности керамики при ее нагревании, в то время как в [3] была сделана косвенная оценка максимального значения температуры удаления углерода, основанная на изучении изотерм десорбции CO и CO<sub>2</sub>. Кроме того, нагревание керамики в работе [3] производилось в замкнутом объеме, в результате чего давление в нем повышалось до больших значений, при которых на поверхности образцов могли происходить реакции, замедляющие удаление углерода с поверхности. Одной из таких реакций могла быть реакция окисления CO, в результате которой выделяющийся из керамики кислород расходуется не на окисление углерода и удаление его с поверхности, а на образование молекул CO<sub>2</sub>. Подтверждением этого предположения может служить по-видимому, тот факт, что в условиях работы [3] парциальное давление CO<sub>2</sub> в камере реактора существенно превышало давление CO, в то время как в настоящей работе при непрерывной откачке вакуумной камеры масс-спектрометра отношение парциальных давлений указанных компонент было обратным.

Представлялось заманчивым очистить поверхность сверхпроводника от углерода путем прогрева его в атмосфере кислорода при температурах, когда выделение собственного кислорода еще не происходит ( $T < 180^\circ\text{C}$ ). Такая методика широко используется при очистке поверхности металлов [13]. В настоящей работе опыты проводились следующим образом. В вакуумную камеру установки напускался кислород до давлений  $P_{\text{O}_2} \leq 2 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., которые

обычно используются при очистке металлов от углерода. Затем образец нагревался до температур  $T < 180^\circ\text{C}$ . При каждой выбранной температуре сверхпроводник выдерживался 1.5–2 ч, общий прогрев составлял  $\approx 12$  ч. Опыты показали, что в результате такой обработки количество углерода на поверхности заметным образом не изменилось. Возможно, что такой результат является следствием низких значений коэффициента прилипания молекулярного кислорода к поверхности сверхпроводника.

С точки зрения технологии весьма важными являются данные по выделению кислорода из ВТСП YBCO при нагревании сверхпроводника в вакууме. Поэтому представлялось интересным сопоставить такие данные, полученные в настоящей работе, с результатами других исследований [3, 5, 14–17]. По данным этих работ, выполненных в режиме непрерывной откачки вакуумной камеры масс-спектрометра, температурный порог выделения кислорода лежит в интервале  $T_{\text{п}} = 180\text{--}410^\circ\text{C}$ , а первый максимум этого процесса — в интервале  $T_{\text{п}} = 470\text{--}560^\circ\text{C}$ . Величина  $T_{\text{п}} \approx 500^\circ\text{C}$ , полученная в настоящей работе, хорошо согласуется с данными работ [3, 5, 14–17]. Однако значение  $T_{\text{п}}$  совпадает только с результатом исследования [5], в котором также было получено значение  $T_{\text{п}} = 180^\circ\text{C}$ . С результатами этой работы согласуется и повышение значения  $T_{\text{п}}$  по мере прогрева сверхпроводника, при котором происходит его переход из сверхпроводящей фазы в несверхпроводящую [12]. По-видимому, данные работы [5] и настоящего исследования указывают на то, что значение  $T_{\text{п}} = 180^\circ\text{C}$  может служить доказательством существования ВТСП фазы YBCO. Расхождение в значениях  $T_{\text{п}}$  между настоящей работой и работами [3, 14–17], по нашему мнению, может быть обусловлено как особенностями в методике проведения опытов, так и различием в чувствительности использовавшихся масс-спектрометров и разным уровнем фонового давления остаточных газов в их вакуумных камерах.

В заключение можно отметить следующее. В настоящей работе установлено, что ВТСП керамика YBCO может быть очищена от примесного углерода путем прогрева ее в вакууме при  $300^\circ\text{C}$ . Такую очистку можно использовать как технологический прием в процессе изготовления ВТСП YBCO.

### Список литературы

- [1] Itoch M., Ishigaki H., Demizu K. // Jap. J. Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 28. N 9. P. L1527—L1530.
- [2] Blendell J. E., Handwerker C. A., Vaudin M. D., Fuller E. R., Jr. // J. Cryst. Growth. 1989. Vol. 89. N 1. P. 93—100.
- [3] Кирьяков Н. В., Григорян Э. А., Сухаруладзе Г. Г. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 6. Ч. 1. С. 1121—1127.
- [4] Ramaker D. E., Turner N. H., Murday J. S. et al. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 37. N 10. P. 5672—5675.
- [5] Hegde M. S. // Mat. Res. Bull. 1988. Vol. 23. N 8. P. 1171—1176.
- [6] Силицын В. В., Башкин И. О., Понятовский Е. Г. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 12. С. 54—61.
- [7] Крачино Т. В., Белов В. Д. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 10. С. 2059—2066.
- [8] Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума. М.: Мир, 1988. 365 с.
- [9] Sekina T., Mogami A., Kudo H. M., Hirata K. // Vakuu. 1984. Vol. 34. N 6. P. 631—634.
- [10] Gavrilljuk Y. L., Lifshits V. G. // Sol. St. Commun. 1980. Vol. 36. N 2. P. 155—158.
- [11] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. М.: Мир, 1987. 598 с.
- [12] Degtyarova V. F., Zharikov O. V., Kremenskaya I. N. et al. // Sol. St. Commun. 1989. Vol. 70. N 5. P. 561—563.
- [13] Musket R. G., McLean W., Colmenares C. A. et al. // Appl. Surf. Sci. 1982. Vol. 10. N 2. P. 143—207.
- [14] Мержанов А. Г., Макаров А. В., Романов Г. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 11. С. 4—7.
- [15] Семин В. В., Назаренко А. В., Хабаров С. Э. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 7. С. 72—75.
- [16] Евстигнеев В. Е., Жабров Г. И., Подливаев А. И., Синченко А. А. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 4. С. 34—40.
- [17] Филатов С. К., Семин В. В., Бубнова Р. С. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 4. С. 32—34.