

05.4; 11; 12

© 1992

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ
В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин,
В.Н. Светлов

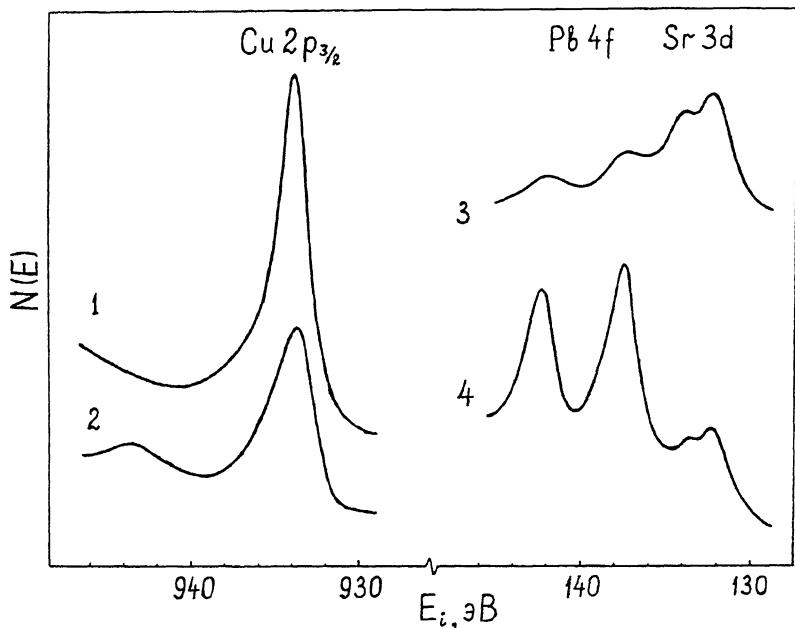
Хорошо известно, что облучение поверхности ВТСП-купратных металлооксидных соединений потоками ионов существенно модифицирует их приповерхностный слой. В частности, для соединений на основе La , Y и Bi меняется зарядовое состояние атомов меди, которые из двухвалентных восстанавливаются до одновалентных, и это должно сопровождаться утратой облученным слоем сверхпроводящих свойств. Превращение $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ было обнаружено по уменьшению (исчезновению) интенсивности спутника линии $2p3d^9$, а также по сужению основной линии $2p3d^{10}L$ [1]. Именно этот эффект не позволяет использовать ионные пучки для очистки поверхности ВТСП-материалов.

В настоящей работе нами обнаружено электронно-стимулированное окисление меди, т. е. обратный переход $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ для монокристалла $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$, поверхность которого была подвергнута бомбардировке ионами Ar^{+} .

Исследование проведено на спектрометре $LH-10$ (Leybold AG). Для возбуждения фотоэлектронов использовалась рентгеновская линия $Al K_{\alpha}$ ($h\nu = 1486.6$ эВ). Энергия бомбардирующих электронов равнялась 3 кэВ, а плотность тока составляла 30 A/m^2 . Вакуум в рабочей камере установки был 10^{-7} Па. Исследования проводились на монокристаллах сверхпроводящей фазы 2212 системы $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ с различным содержанием свинца ($x = 0.04-0.21$). Однофазные образцы размерами до $3 \times 3 \times 1 \text{ мм}^2$ выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора [2]. Приводимые в работе спектры относятся к монокристаллам

$Bi_{2.02}Pb_{0.21}Sr_2Ca_{0.93}Cu_{2.06}O_{8+\delta}$, которые, по данным измерений магнитной восприимчивости, характеризовались резким переходом в сверхпроводящее состояние, начинавшимся при $T_c = 84.5 \text{ K}$. Для очистки поверхности образцов они скальвались на воздухе непосредственно перед загрузкой в камеру спектрометра. В рентгено-электронных спектрах, полученных сразу же после откачки, наблюдались основные линии всех элементов соединения и значительный пик $C 1s$. Линия $Cu 2p_{3/2}$ имела стандартный вид.

Спектр $Cu 2p_{3/2}$ после бомбардировки поверхности кристалла ионами Ar^{+} показан на рисунке (кривая 1). Энергия ионов равнялась 3 кэВ, плотность тока j составляла 0.5 A/m^2 , а время облучения 50 мин. В соответствии с литературными данными (например,



Линии рентгеноэлектронного спектра $Cu\ 2p_{3/2}$ (кривые 1 и 2) и $Pb\ 4f$ (3, 4) до облучения $Bi_{2.02}Pb_{0.21}Sr_2Ca_{0.93}Cu_{2.06}O_{8+\delta}$ электронами и после (2, 4).

[1]) такой вид спектра характеризует одновалентное состояние атомов Cu в анализируемом приповерхностном слое. Результаты электронного облучения этой поверхности в течение 1 часа демонстрирует кривая 2 на рисунке. Отчетливо видны появление сателлита $2p_{3d^9}$, уширение основной линии $2p_{3d^{10}L}$ и уменьшение полной интенсивности линии $2p_{3/2}$. Они свидетельствуют об электронно-стимулированном окислении меди ($Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$). Наблюдавшееся ослабление рассматриваемой линии коррелирует с изменениями интенсивностей пиков спектра от других элементов образца. Основная обнаруженная тенденция сводилась к незначительному уменьшению интенсивностей линий $Bi\ 4f$, $Sr\ 3d$, $Ca\ 2p$, $O\ 1s$, использовавшихся как обычно для аттестации образца. Исключение составляли линии спектра $Pb\ 4f$. Для облученной ионами Ar поверхности кристалла они почти не видны. Электронная бомбардировка приводила к значительному их усилению (см. рисунок, кривые 3, 4). Это показывает, что атомы Pb , присутствующие в образце 2212 в качестве допирующего элемента, в результате электронного облучения сегрегируют на поверхность (или концентрируются вблизи нее). В соединении они локализованы в плоскостях BiO , замещая атомы Bi [3]. По-видимому, бомбардирующие электроны в приповерхностном слое, подвергнутом ионному воздействию, с большей вероятностью разрывают связи $Pb-O$ и атомы Pb диффундируют к по-

верхности. Высвободившиеся же атомы O окисляют атомы меди. Такой механизм может показаться не согласующимся с результатами работы [4], в которой исследовалось формирование межфазной границы $Pb/Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. Авторы обнаружили восстановление атомов меди и образование на поверхности слоя окисла свинца. Однако следует иметь в виду, что свойства приповерхностного слоя образца до и после ионной бомбардировки существенно различаются. Важность этих различий по отношению к Pb вытекает из того, что, по нашим данным, для образцов, не подвергшихся ионному травлению, электронно-стимулированная сегрегация Pb подавлена.

Еще одним источником кислорода для окисления меди являются по всей видимости слои BiO . Разрыв связей между атомами этого слоя наблюдался нами при исследовании воздействия электронного облучения на поверхность монокристаллов 2212, не подвергавшихся ионному травлению. Важным аргументом в пользу рассматриваемого механизма поступления кислорода служит и электронностимулированное окисление меди, наблюдавшееся для образцов с малой концентрацией Pb .

Таким образом, комбинированное облучение поверхности кристалла 2212 ионным, а затем электронным пучком приводит, с одной стороны к очистке поверхности от углерода и других посторонних примесей, с другой — к окислению восстановленной ионами меди. Обнаруженное воздействие излучений на висмутовые ВТСП-соединения может оказаться перспективным и для практических приложений, в частности для восстановления *in situ* сверхпроводящих свойств их поверхности.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Добротворская М.В., Пёршин В.Ф., Полторацкий Ю.Б. // СФХТ. 1990. Т. 3. С. 98.
- [2] Мошкин С.В., Власов М.Ю., Кузьмина М.А., Вывенко А.Ф. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 5. С. 1017.
- [3] Golden M.S., Gresson D.A., Mal S.E., Flavell W.R. // Supercond. Sci. Technol. 1989. V. 2. P. 185.
- [4] Kulkarni P., Mahamuni S., Kulkarni S.K., Nigavekar A.S. // Phys. C. 1990. V. 168. P. 104.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе
РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию
27 июля 1992 г.