

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

05; 11; 12

Журнал технической физики, т. 59, в. 3, 1989

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  МЕТОДОМ ВИМС

Л. С. Палатник, Ю. А. Климовский

В настоящей работе излагаются результаты исследования эмиссии вторичных ионов из высокотемпературной сверхпроводящей керамики (ВТСП)  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [1] методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [2, 3]. Образцы представляли собой диски диаметром 6 мм, толщиной 3 мм. Параметры сверхпроводящего перехода:  $T_c = 95$  К,  $\Delta T_c = 1.5$  К.

На рис. 1 представлены линии масс-спектра I вторичных ионов, выбиваемых из ВТСП керамики. Масс-спектр I снят с помощью масс-спектрометра МС 7201М (первичный пучок — ионы  $He^+$  с энергией  $E_0 = 5$  кэВ,  $J_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>). На рис. 2 приводится тот же спектр I (толстые линии) и масс-спектр II (тонкие линии), снятый на масс-спектрометре МИ 1201Э (первичный пучок — ионы  $Ag^+$ ,  $E_0 = 5$  кэВ,  $J_0 = 1 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>).

Приведем результаты анализа масс-спектров I и II. Вторичные ионы масс-спектра I можно представить в виде 5 групп: 1) атомарные ионы решетки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Cu^+$ ,  $Y^+$ ,  $Ba^+$ ,  $Ba^{++}$ ,  $O^+$ ); 2) молекулярные ионы решетки ( $YO^+$ ,  $BaO^+$ ,  $BaCuO^+$ ); 3) ионы гидроксидных соединений ( $BaOH^+$ ,  $YOH^+$ ,  $Y(OH)_2^+$ ,  $CuOH^+$ ,  $CuNOH^+$ ); 4) ионы загрязнений и примесей ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Al^+$ ,  $P^+$ ,  $CaO^+$ ,  $AlH_2^+$ ,  $AlH_3^+$ ); 5) ионы сорбированных на поверхности образца остаточных газов и их осколки ( $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ).

Ионы третьей группы могут выбиваться либо из тонких слоев поверхностных гидроксидов, образовавшихся вследствие адсорбции паров воды, либо из гидроксидных соединений, являющихся естественными примесями исследуемого образца  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Как видно из рис. 2, в спектрах I и II имеют различия не только в интенсивности соответствующих массовых линий, но и в составе наблюдаемых вторичных ионов. Так, в масс-спектре II обнаружены линии ионов  $BaN^+$ ,  $YN^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Sr^+$ , а также ионов оксидов и гидроксидов бария  $Ba_2O^+$ ,  $Ba_2O_2^+$ ,  $Ba_2OH^+$ ,  $Ba_2OON^+$ . Отсутствие последних в масс-спектре I объясняется ограниченностью массового диапазона спектрометра МС 7201М.

Обнаруженные различия в масс-спектрах I и II, а также то обстоятельство, что они сняты при существенно разных плотностях зондирующего пучка ионов, мы использовали для выяснения важного вопроса — к какому типу примесных соединений образца относятся некоторые вторичные ионы, содержащие гидроксидную группу: к образовавшимся при взаимодействии поверхности образца с окружающими газами («поверхностные» соединения) или к находившимся в виде естественных примесей в объеме исходного образца («объемные» соединения).

Использование разных по природе первичных ионов ( $He^+$  и  $Ag^+$ ) для получения масс-спектров I и II не оказало существенного влияния на результаты эксперимента. Роль первичного пучка при выбивании вторичных частиц сводится к передаче импульса и иницированию каскада столкновений в решетке твердого тела [4]. При одинаковой энергии первичного пучка импульс, передаваемый ионом  $He^+$ , в 3 раза меньше, чем ионом  $Ag^+$ . Поскольку в наших экспериментах плотности первичных пучков различались в  $10^3$  раз, то различием в природе первичного пучка в масс-спектрах I и II можно пренебречь.

Интенсивность  $J_s$  масс-линий вторичных ионов, выбиваемых из «объемных» соединений, пропорциональна интенсивности  $J_0$  зондирующего пучка [3].

Для «поверхностных» соединений, образовавшихся в условиях динамического равновесия между их образованием за счет адсорбции частиц из газовой фазы и десорбции, а также вследствие их распыления ионным пучком, используем соотношение Я. М. Фогеля [3]

$$J_s = \frac{an_{cp}J_0}{cp + \nu + \sigma n_0 J_0}, \quad (1)$$

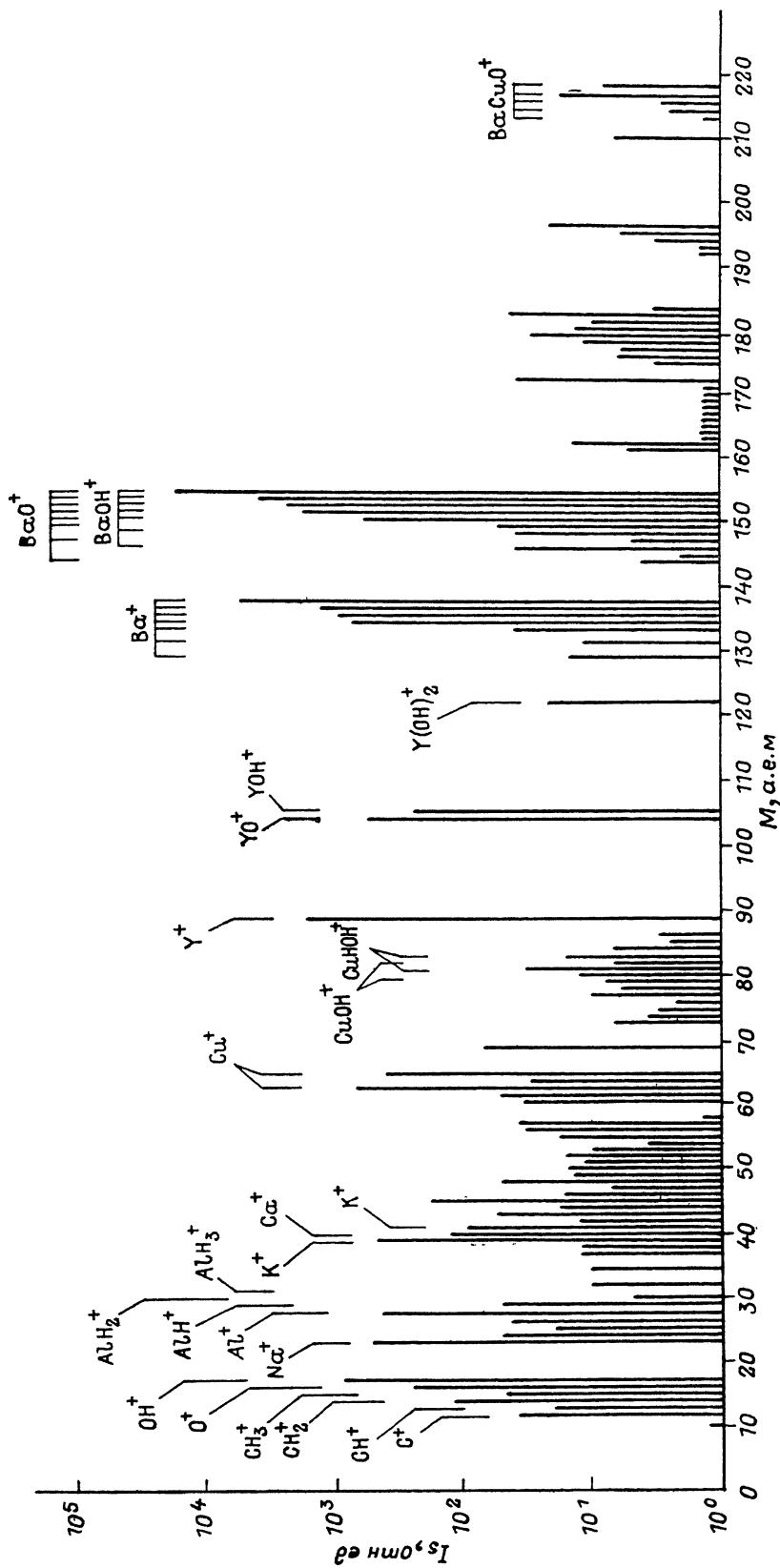


Рис. 1. Масс-спектр вторичных ионов, выбиваемых из ВТСП керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

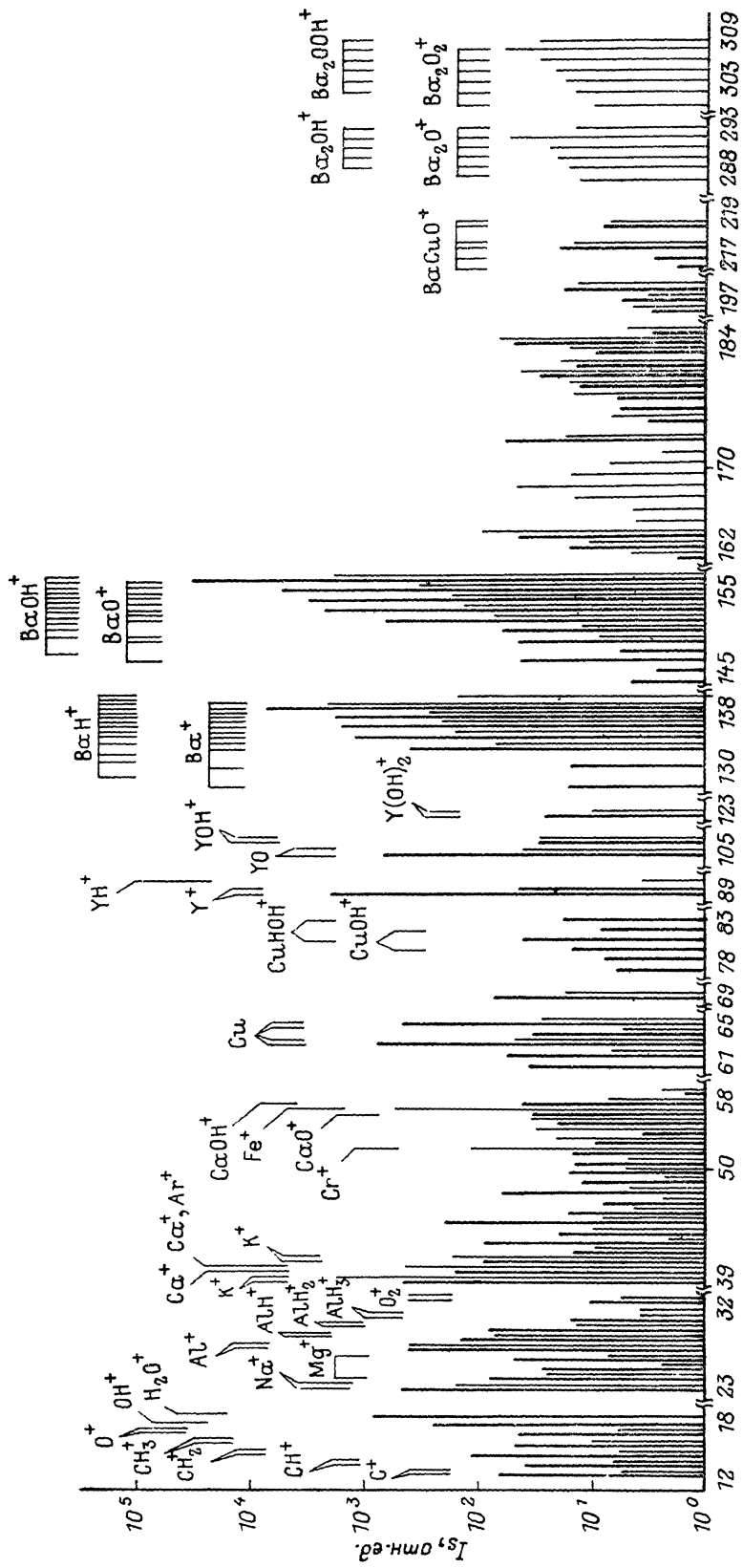


Рис. 2. Совмещенные масс-спектры I и II.

где  $p$  — парциальное давление частиц остаточного газа;  $\nu$  — число молекул, испаряющихся с единичной площади, покрытой данным соединением;  $n_0$  — относительная концентрация исследуемых поверхностных соединений;  $\alpha$  — вероятность ионизации ионов данного сорта;  $c$  — вероятность эмиссии вторичной частицы в нейтральном или заряженном состояниях;  $c$  — константа.

Для «поверхностных» соединений при очень малых плотностях  $J_0$  ( $\sigma_0 J_0 \ll c\rho + \nu$ ) интенсивность  $J_s$  масс-линий соответствующих вторичных ионов, так же как и для «объемных» соединений, оказывается пропорциональной интенсивности первичного пучка  $J_0$ . При больших же плотностях  $J_0$  ( $\sigma_0 J_0 \gg c\rho + \nu$ ) интенсивность  $J_s$  масс-линий вторичных ионов от величины  $J_0$  первичного пучка уже не зависит.

Поскольку масс-спектры I и II сняты на различных масс-спектрометрах (радиочастотном и магнитном соответственно), то сравнивать непосредственно абсолютные интенсивности масс-линий этих масс-спектров для количественного химического анализа представляется некорректным. Однако относительные изменения интенсивностей масс-линий вторичных ионов гидроксидов и оксидов позволяют дать качественные оценки, относящиеся к природе и происхождению посторонних «объемных» и «поверхностных» примесных соединений. Например, если при увеличении интенсивности  $J_0$  первичного пучка соотношение интенсивностей между линиями оксидов и гидроксидов сохраняется постоянным, то это означает, что такие гидроксиды в образце  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  являются «объемными» примесными соединениями. Так, при разных значениях  $J_0$  в масс-спектрах I и II соотношение интенсивностей масс-линии ионов оксидов и гидроксидов бария оставалось практически неизменным. Следовательно, гидроксиды бария являются в основном «объемными» примесями исходного образца  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Иная ситуация оказалась для иттрия. Отношение интенсивностей в масс-спектре II составляло  $J_{YO^+}/J_{YOH^+} \approx 1$ , а в масс-спектре I оно значительно выше  $J_{YO^+}/J_{YOH^+} \approx 10$ . При этом интенсивность масс-линии  $J_{YOH^+}$  не возросла пропорционально  $J_0$ , что свидетельствует в основном о «поверхностном» происхождении гидроксидов иттрия под воздействием агрессивной среды (влаги).

Вторичные же ионы гидроксидов меди были нами обнаружены только в масс-спектрах I. Их отсутствие в масс-спектрах II объясняется тем, что при малой плотности первичного пучка  $J_0$  интенсивность эмиссии ионов  $CuOH^+$  и  $CuHON^+$  меньше предела регистрации прибора МИ 1201Э. В масс-спектрометре МС 7201М этот предел меньше по крайней мере на два порядка, что и способствовало регистрации масс-линий вторичных ионов  $CuOH^+$  и  $CuHON^+$ . Наличие пропорциональности между соответствующими интенсивностями  $J_s$  и  $J_0$  указывает в основном на «объемное» происхождение гидроксидов меди, содержащихся в малых количествах в исходных образцах.

Определить точные концентрации гидроксидов бария и меди в исходных образцах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на данном этапе исследования затруднительно вследствие отсутствия данных о коэффициентах их вторичной ионной эмиссии. Однако приближенную оценку концентраций «объемных» и «поверхностных» примесей можно дать на основе экспериментальных значений интенсивности  $J_s$  масс-линий вторичных ионов и с учетом предельной чувствительности метода ВИМС, которая достигает величины порядка  $10^{-6}$  монослоя. Например, оценка концентрации гидроксидов бария  $BaOH^+$  в исследованных нами образцах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  дает величину  $\sim 1\%$ .

Из приведенных результатов следует, что по сравнению с другими методами исследования ВТСП керамики метод ВИМС отличается уникальными возможностями: весьма высокой чувствительностью к наличию всевозможных примесей (в диапазоне концентраций, превышающем 4—5 порядков); возможностью установления природы и происхождения чужеродных соединений независимо от того, возникают они в результате несовершенств различных способов изготовления ВТСП керамики (наличие в исходных образцах «объемных» примесей типа гидроксидов бария, меди и др.) или же вследствие образования «поверхностных» соединений типа гидроксидов иттрия под воздействием агрессивных средств (влаги и т. п.).

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Демирскому за участие в изготовлении образцов, а также М. Е. Щербине и Л. Ф. Суходубу за предоставление возможности работы на масс-спектрометрах МС 7201М и МИ 1201Э.

## Литература

- [1] Wu M. K., Aschburn J. R., Torgn C. J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58. N 9. P. 908—910.

- [2] Черепин В. Т. Ионный зонд. Киев: Наукова думка, 1981. 328 с.  
 [3] Fogel Ya. M. // Intern. J. Mass-Spectr. and Ion Phys. 1972. Vol. 9. N 1. P. 109—125.  
 [4] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бернша. М.: Мир, 1984. 336 с.

Харьковский  
 политехнический институт  
 им. В. И. Ленина

Поступило в Редакцию  
 24 августа 1988 г.

05; 06; 07

Журнал технической физики, т. 59, в. 3, 1989

## КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА В МИКРОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. И. Екимов, А. П. Скворцов, Т. В. Шубина, С. К. Шумилов, Ал. Л. Эфрос

В последние годы большое внимание уделяется исследованию электрооптических эффектов в полупроводниковых системах с пониженной мерностью. Интерес к таким системам связан с тем, что в них штарковский сдвиг уровней энергии электронно-дырочных пар из-за их пространственного ограничения не сопровождается катастрофическим падением силы осциллятора соответствующих переходов. В результате экситонные состояния не разрушаются

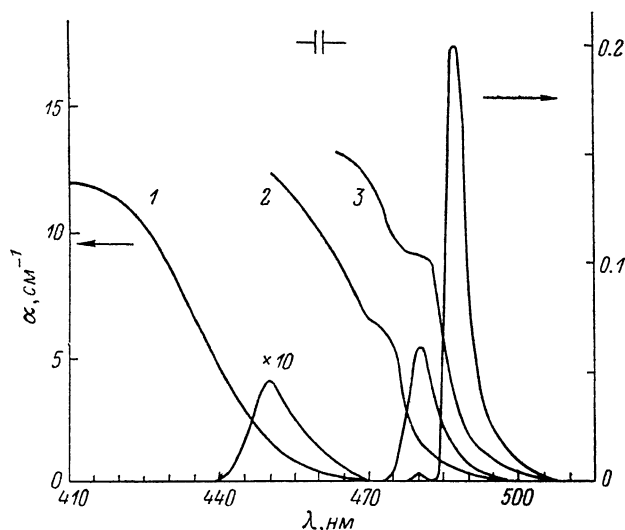


Рис. 1. Спектр поглощения  $\alpha$  и соответствующий дифференциальный сигнал  $\Delta I/I$  стекол, активированных микрокристаллами CdS различного размера  $\bar{a}$ .

$\bar{a}, \text{Å}$ : 1 — 19, 2 — 54, 3 — 250.

при сдвигах, существенно превышающих величину энергии связи экситона, наблюдаемых в электрических полях, в несколько десятков раз больших, чем поле ионизации в объемном материале [1, 2]. В настоящей работе сообщается об обнаружении и исследовании эффекта Штарка в квазиуменьренных структурах — полупроводниковых микрокристаллах, выращенных в диэлектрической матрице стекла.

Исследовано влияние внешнего электрического поля напряженностью до  $10^5$  В/см на спектры поглощения стекол, активированных микрокристаллами CdS, в области края их межзонного поглощения. К образцам прикладывалось переменное ( $f \sim 5$  кГц) электрическое поле, на удвоенной частоте измерялась спектральная зависимость дифференциального сигнала электропоглощения  $\Delta I(\hbar\omega)/I(\hbar\omega)$ , возникающего из-за периодического сдвига края фундаментального поглощения. При этом интенсивность прошедшего через образец света