

05.4; 11; 12

© 1993

МОДЕЛЬ ОСТОВНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ  
КИСЛОРОДА В  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ В.М. М и к у ш к и н, А.В. З а х а р е в и ч,  
А.Ю. Ф и ш е р

В исследованиях основного состояния ВТСП одним из наиболее активно развиваемых направлений является изучение остовой электронной структуры входящих в ВТСП элементов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Энергии связи электронов остовных уровней и форма фотоэлектронных спектров уже используются для характеристики качества приповерхностной области ВТСП в практических целях, например, при создании приборных структур. Однако до настоящего времени дискуссия об остовой электронной структуре ВТСП не закончена. Сложность вопроса обусловлена тем, что метод РФЭС – поверхностночувствительный; поверхность ВТСП, особенно 1–2–3 типов, химически активна, а традиционный способ ионной очистки оказался неприемлемым из-за деструктивного действия ионных пучков. Поэтому в начальный период исследований было обнаружено много особенностей, которые по мере совершенствования способов приготовления чистой поверхности объяснялись наличием загрязнений (см., например, [1]).

Не избежали такой ревизии и эмиссионные спектры кислорода, которые вызывают особый интерес вследствие уникальной роли этого элемента в процессе превращения диэлектрика в ВТСП. Так, из трех особенностей, обнаруженных в  $O_{1s}$ -фотоэмиссионных спектрах ( $E_1=528.5$  эВ,  $E_2=531$  эВ и  $E_3=533$  эВ), линию „533 эВ“ большинство исследователей в настоящее время связывают с загрязняющими поверхность углеродосодержащими примесями. О примесном характере линии „531 эВ“ свидетельствовали эксперименты на более чистых поликристаллах, скрайбированных в вакууме [2, 3] и эксперименты по исследованию угловых распределений фотоэлектронов [4]. После появления работы [5], в которой 1–2–3-монокристаллы „плохого“ и „хорошего“ качества скальвались в вакууме, вопрос о примесном характере линии „531 эВ“, казалось бы, решался окончательно: при переходе от „плохого“ монокристалла к „хорошему“ интенсивность линии уменьшалась в два–три раза и не превышала ~20% интенсивности основной линии, энергия которой в этом случае  $E_1=528.0$  эВ. Более того, через несколько часов после скола интенсивность линии „531 эВ“ почти удваивалась, что также свидетельствовало о ее примесном характере.

В настоящей работе на основе исследования фотоэлектронных спектров оксидов  $Y_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $CuO$ , керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.9}$

Энергия связи электрона  $1s$ -уровня кислорода  
(в электронвольтах)

| Соединение | $\text{CuO}$ | $\text{Y}_2\text{O}_3$ | $\text{BaO}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CO}$ |
|------------|--------------|------------------------|--------------|----------------------|-------------|
| Э. с.      | 529.5        | 530.6                  | 531.1        | 532.4                | 533.6       |

и известных сведений об элементарной ячейке делается вывод о внутренней природе линии „531 эВ“.

Измерения проводились на фотоэлектронном спектрометре „LHS-11“ фирмы „Leybold-AG“. Использовалось излучение  $\text{AlK}\alpha$ ,  $h\nu = 1486.6$  эВ. Энергетическое разрешение спектрометра составляло  $\Delta E = 1.0-1.1$  эВ. Керамические образцы „1-2-3“ скрайбировались в шлюзе в атмосфере азота или аргона и вводились в аналитическую камеру в течение 2-3 минут. Было установлено, что замена аргонового кесона на азотный, а также вымораживание остаточной атмосферы шлюза при его откачке, существенно уменьшало и без того не высокое содержание углеродных образований на поверхности образца.

Поликристаллические пленки оксидов  $\text{BaO}$  и  $\text{CuO}$  выращивались на установке молекулярно-пучковой эпитаксии непосредственно перед измерениями и переносились в атмосфере азота. Исследовались также окислы, образуемые на поверхности металлического бария и разогретой меди. Для учета зарядки образцов использовались линии кислорода из слоя молекул ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), осаждающегося на чистой поверхности золота при экспозиции на воздухе. Определенные таким образом энергии связи (э.с.)  $\text{O}1s$  приведены в таблице. Погрешности в определении э.с. не превышают 0.2 эВ. Более полная таблица и результаты исследования процессов эпитаксиального роста оксидов меди, бария, а также диспрозия приведены в работе [6].

Оксид иттрия образовывался на поверхности металлического образца. На рис. 1, а приведены фотоэлектронные спектры  $\text{Y}3d$ . Кривая 1 соответствует очищенной ионным пучком поверхности образца. Кривая 2 получена после значительно более глубокого ионного травления, при котором открывается область примерно на две трети состоящая из металлического иттрия. Напускавшийся в камеру кислород окислял металл, и поверхность, как это следует из кривой 3, возвращалась в исходное состояние. Таким образом, исследования окисленной поверхности металлического иттрия позволили определить связанный с окислением химический сдвиг, а также э.с.  $\text{O}1s$  в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (см. таблицу). Следует отметить, что э.с.  $\text{O}1s$  окислов бария и иттрия практически совпадают с положением линии „531 эВ“.

Сопоставление приведенного на рис. 1, б  $\text{Y}3d$ -спектра керамики  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  со спектрами металлического и окислен-

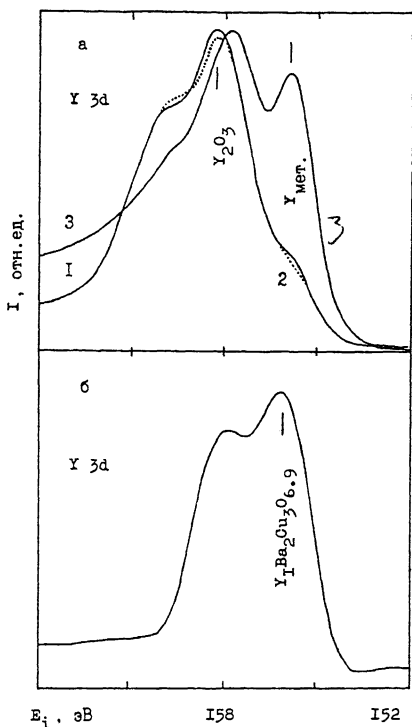
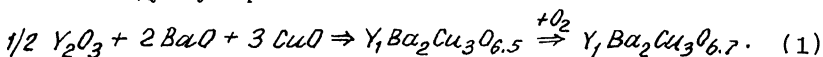


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры  $Y 3d$  (а): 1 - очищенной ионным пучком поверхности оксида иттрия на металлическом образце, 2 - поверхности, обогащенной металлическим иттрием после глубокого ионного травления, 3 - поверхности того же образца после напуска кислорода; поверхности скрайбированной керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.9}$  (б).

ного иттрия позволяет сделать вывод о том, что при синтезе ВТСП иттрий восстанавливается почти до металлического состояния. Это означает, что кислород переходит к другим металлам, очевидно, к меди, часть которой формирует „ $CuO_2$ -плоскость“. Сравнение спектров  $BaO$  и 1-2-3-керамики также свидетельствует о некоторой тенденции восстановления бария.

Представим теперь изменения  $O 1s$  -фотоэлектронного спектра, происходящие при превращении смеси оксидов в ВТСП. Можно записать следующую реакцию.



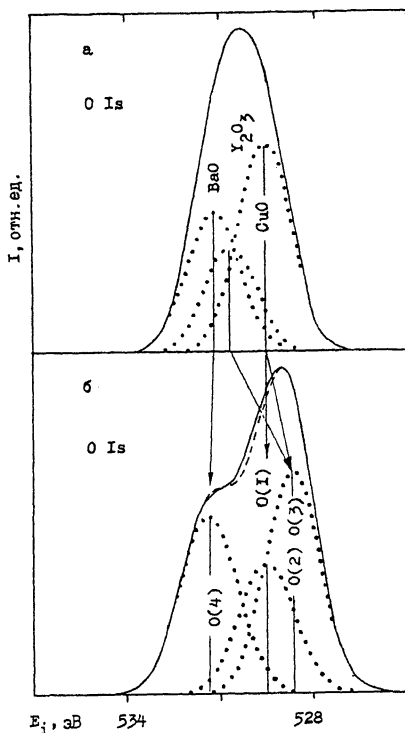


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры  $O 1s$ : а – гомогенной смеси образующих ВТСП оксидов, б – ВТСП  $YBaCu$ : 1 – экспериментальный (сплошная кривая), 2 – модельный (пунктирная кривая).

Из (1) следует, что в процессе из атмосферы добавляется очень небольшое количество кислорода. Поэтому в грубом приближении – спектр  $O 1s$  – ВТСП может быть смоделирован из спектра смеси оксидов с учетом только имеющегося в них кислорода. На рис. 2, а представлен модельный спектр гомогенной смеси оксидов (левая часть (1)), построенный на основе данных таблицы. Видно, что центр тяжести суммарной линии характеризуется значительно большей энергией, чем э.с. „хорошей“ линии  $O 1s$  в ВТСП – „528.5 эВ“. На рис. 2, б приведено сопоставление экспериментального  $O 1s$ -спектра керамики (сплошная кривая 1) и модельного спектра 1–2–3 (пунктирная кривая 2), полученного на основе следующих соображений.

1. Кислород иттрия, как отмечалось выше, почти весь переходит к меди.

2. Две трети атомов меди принимают кислород иттрия и образуют „ $CuO_2$  –плоскости“, э.с. этого кислорода ( $O(2)$  и  $O(3)$ ) понижаются.

3. Э.с. остающегося в „ $\text{CuO}$ -плоскостях“ кислорода ( $O(1)$ ) практически не изменяется.

4. Кислород бария превращается в  $O(4)$ , однако его линия незначительно изменяет свое положение: э.с. несколько увеличивается.

В модели используется факт уменьшения э.с. кислорода при увеличении валентности металла (п. 2) (например,  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ ,  $\text{BaO} - \text{BaO}_2$ ). Следует также отметить, что, поскольку э.с. кислорода в „ $\text{CuO}_2$ -плоскости“ неизвестна, использовалась подгонка правого крыла модельного спектра под экспериментальный спектр.

Таким образом, из грубого модельного приближения, основанного на анализе химических сдвигов оксидов и сведениях об элементарной ячейке, следует, что линия „531 эВ“ присуща ВТСП и, по-видимому, соответствует поглощению кислорода  $O(4)$ . Один из возможных каналов деградации ВТСП может быть связан не столько с незначительной потерей кислорода сколько с его переходом из „ $\text{CuO}_2$ -плоскости“ (обратно) к итрию. Такой переход будет сопровождаться резким увеличением интенсивности линии „531 эВ“, что возможно и наблюдалось в работе [5]. Отмеченная в этой работе для „хорошего“ кристалла более низкая, чем на рис. 2, интенсивность указанной линии может быть связана с неучитываемым в данной модели отдалением кислорода от атомов бария.

Авторы благодарят В.К. Никулина и В.В. Мамутина за полезное обсуждение результатов и В.В. Мамутина за образцы пленок оксидов.

Работа ведется в рамках проекта № 91080 Государственной программы „Высокотемпературная сверхпроводимость“.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Lindberg P.A.P., Shen Z.-X., Spicer W.E., Lindau I. // Surface Science Reports, 11. 1990. P. 1-137.
- [2] Meyer H.M., Hill D.M., Wagner T.J., Gao Y., Weaver J.H., Carone W. II, Goretti K.C. // Phys. Rev. 1988. 38B. P. 6500.
- [3] Steiner P., Hufner S., Kinsinger V., Sander I., Siegwart B., Schulz R., Junk S., Schwitzgebel G., Gold A., Politis C., Muller H.P., Hoppe R., Kemmler-Sack S., Kunz C. // Z. Phys. B. 1988. 69. p. 449.
- [4] Halbritter J., Walk P., Anderson H.-J., Kwo J., Liou S.H., Hong M., Rubenacker G.V.,

Drumheller J.E. // Phys. Rev. 1988.  
37B. P. 7924.

- [5] Fowler D.E., Brundle C.R., Lertzak J., Holtzberg F. // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1990.  
52. P. 3236.
- [6] Мамутин В.В., Максимов М.В., Захаревич А.В., Каргенко Н.Ф., Микущкин В.М., Сысоев С.Е. // СФХТ. (В печати).

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

Поступило в Редакцию  
7 декабря 1992 г.