

05.4;07;12

©1994

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННОГО  
СПЕКТРА  $\text{Bi}(2201)$  ВБЛИЗИ  $E_F$   
ПО ДАННЫМ УФ ( $h\nu = 8.43\text{эВ}$ )  
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*А.М.Апрелев, А.А.Лисаченко, Д.А.Шулятев*

Купраты висмута  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$  ( $\text{Bi}(2201)$ ) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $\text{Bi}(2212)$ ) резко различаются по температуре перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , равной 6–10 и 80–85 К соответственно. Однако исследования, проведенные на этих монокристаллах с привлечением широкого набора традиционных экспериментальных методов — дифракции медленных электронов, Оже-спектроскопии, рентгеновской и УФ фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь — не выявили заметных различий в энергетическом спектре валентных электронов, в том числе и в прифермиевской области [1]. Расчеты спектров заполненных состояний полуэмпирическим методом сильной связи [2] также не выявили существенных различий между  $\text{Bi}(2212)$  и  $\text{Bi}(2201)$ . Это побуждает к дальнейшему поиску параметров, которые не только специфичны для данного вещества, но и отслеживают его переход из нормального в сверхпроводящее состояние. В этой связи представляет интерес обнаруженная структура низкоэнергетического крыла пика  $\text{Cu}(3d)\text{O}(2p)$  гибридных состояний с  $E_{св} = 3.5\text{--}4$  эВ, типичного для купратов [3]. Однако ее интерпретация неоднозначна. Наряду с отнесением к особенностям спектра заполненных электронных состояний [4,5], ее связывали с поверхностными загрязнениями либо с возможными артефактами, обусловленными высоким уровнем паразитного излучения в источнике возбуждения фотоэмиссии [6] (так, при использовании синхротрона доля паразитного излучения может превышать 15%).

Чрезвычайно высокая степень монохроматичности возбуждающего излучения была получена в работе [7]. Использование в качестве источника Хе лампы ( $h\nu = 8.43$  эВ) с сапфировым фильтром позволило снизить уровень паразитного излучения до  $(3\text{--}5) \cdot 10^{-4}$  от интенсивности основной линии. На монокристаллах  $\text{Bi}(2212)$ , сколотых *in situ* в сверхвысоком вакууме (СВВ), выявлена тонкая структура

электронного спектра в области  $E_{св} < 3.5$  эВ. Обнаружена ее высокая чувствительность к умеренным термо- и фотообработкам в СВВ и в атмосфере кислорода.

Целью настоящей работы было, используя разработанную в [7] методику, проанализировать тонкую структуру монокристалла  $Bi(2201)$  в области  $E_{св} < 3.5$  эВ для последующего сопоставления ее со структурой  $Bi(2212)$  в прифермиевской области.

### Техника эксперимента

Эксперименты проводили на специализированном фотоэлектронном спектрометре [8]. Возбуждающее фотоэмиссию излучение Хе лампы ( $h\nu = 8.43$  эВ, уровень паразитного излучения до  $(3-5) \cdot 10^{-4}$  от интенсивности основной линии) падало под углом  $60^\circ$  к нормали, фотоэлектроны собирали в конусе с углом при вершине  $37^\circ$  и осью, нормальной к поверхности. Энергоанализатор интегрального типа с задерживающим полем геометрии "плоскость-цилиндр с дном" [9] имел разрешение (определенное по ступеньке Ферми для Au) не хуже  $60$  мэВ и воспроизводимость энергетической шкалы не хуже  $20$  мэВ.

Ионосорбционный насос типа "Орбитрон" позволял получать рабочий вакуум  $2 \cdot 10^{-10}$  Тор после прогрева установки до  $300^\circ\text{C}$  и не хуже  $2 \cdot 10^{-9}$  Тор после напуска  $O_2$  до  $P = 10^{-1}$  Тор без последующего прогрева.

Предусмотрена возможность термостатирования образца при  $T = 80$  К или  $300 < T < 750$  К, а также засветки его Hg лампой ДРШ-100 ( $P/S = 0.05$  Вт/см<sup>2</sup>) в СВВ или при давлении  $10^{-8} < P < 1$  Тор кислорода (чистоты 99.99).

Исследовали образцы, выращенные бесконтактным методом лучевой зонной плавки и сколотые *in situ* в СВВ при  $T = 80$  К. Все дальнейшие процедуры с образцом проводили *in situ*. Подробности экспериментальной установки и методики приведены в [10,11].

### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, кривая 1 приведен ФЭ спектр образца, снятый сразу после скола по плоскости (100) при 80 К в СВВ. Отчетливо проявляется ступенька на уровне Ферми и ряд особенностей при  $E_{св} = 0.18, 0.5, 0.8, 1.5, 1.85, 2.3, 2.7, 3.1, 3.5$  эВ. Наблюдаемая структура не может быть связана ни с артефактом, обусловленным вкладом паразитного излучения (им можно пренебречь), ни с поверхностными загрязнениями, поскольку спектр получен сразу после скола в СВВ.

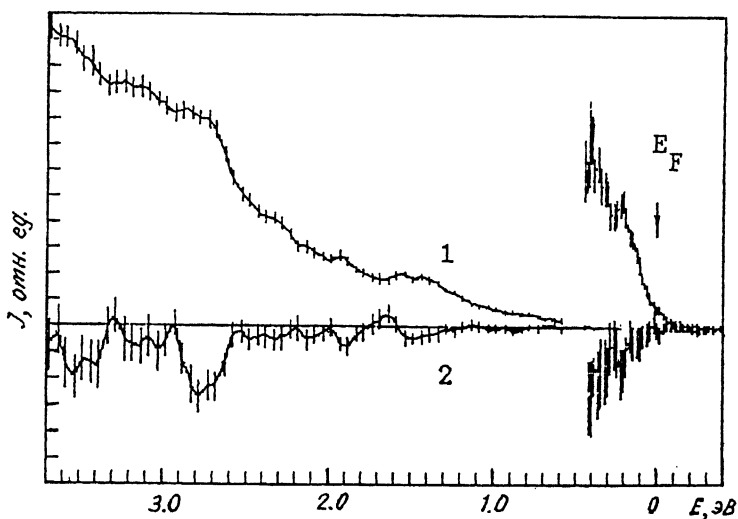


Рис. 1. ФЭ спектр плоскости (100) монокристалла Bi(2201), сколотого при 80 К в СВВ (ФЭC<sub>0</sub>) — кривая 1; изменение спектра ФЭC<sub>0</sub> при отогреве образца до 300 К:  $\Delta_{10} = \Phi Э C_1 - \Phi Э C_0$  (подробности в тексте) — кривая 2.

Эволюция спектра в ходе последующих обработок подтверждает этот вывод. Эксперимент включал следующие этапы: исходное состояние — скол в СВВ при 80 К (спектр ФЭC<sub>0</sub>) → отогрев до 300 К в СВВ (спектр ФЭC<sub>1</sub>) → УФ засветка в СВВ при 300 К (спектр ФЭC<sub>2</sub>) → выдержка в СВВ при 300 К (спектр ФЭC<sub>3</sub>) → УФ засветка в течение 20 минут в O<sub>2</sub> при  $P = 10^{-1}$  Тор, 300 К (спектр ФЭC<sub>4</sub>). В скобках указаны номера спектров, снятых после каждой процедуры. Кривые на рисунках (кроме кривой 1 на рис. 1) представляют собой разностные спектры и характеризуют изменения спектров на данном этапе эксперимента. Так, кривая 2 представляет изменения, вызванные отогревом исходного образца в СВВ до 300 К и является разностью спектров, снятых после и до отогрева:  $\Delta_{21} = \Phi Э C_2 - \Phi Э C_1$  и т. д.

Как видно из рис. 1, кривая 2, отогрев образца до 300 К снижает интенсивность фотоэмиссии во всей области  $E_{св} < < 3.5$  эВ. Особенно резко уменьшаются пики 2.75 и 3.5 эВ. Падает интенсивность спектра и на уровне Ферми. Возможной причиной этих изменений может быть незначительная потеря кислорода поверхностным слоем. Для проверки этого предположения образец был засвечен в течение 20 мин в

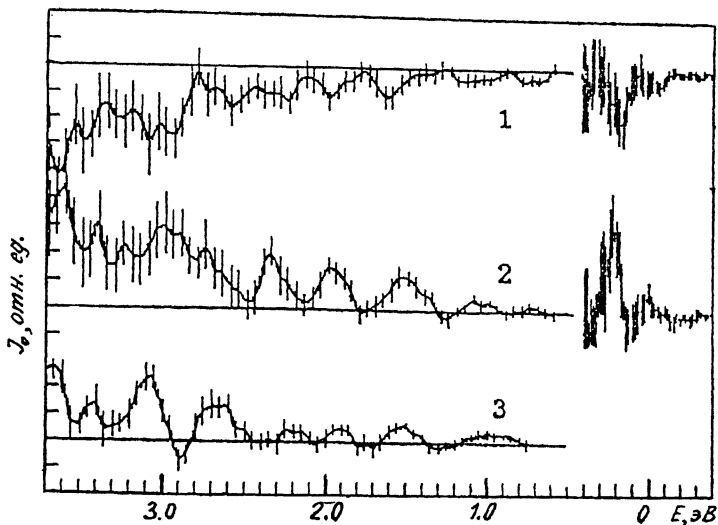


Рис. 2. Эволюция ФЭ спектров при обработках образца. Приведены разностные спектры.

1 — влияние УФ засветки в СВВ,  $\Delta_{21} = \Phi\text{Э}C_2 - \Phi\text{Э}C_1$ ; 2 — релаксация засвеченного образца,  $\Delta_{32} = \Phi\text{Э}C_3 - \Phi\text{Э}C_2$ ; 3 — УФ засветка в атмосфере кислорода,  $\Delta_{43} = \Phi\text{Э}C_4 - \Phi\text{Э}C_3$ ; подробности в тексте.

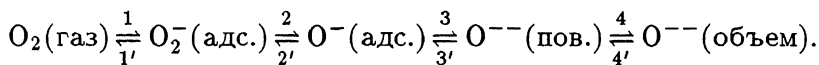
СВВ, что, как показано прямым масс-спектрометрическим методом [12], приводит к фотодесорбции кислорода. В результате засветки происходит дальнейшее падение фотоэмиссии (рис. 2, кривая 1). Обращает на себя внимание уменьшение пика 0.2 эВ.

Выдержка в СВВ при 300 К в течение 20 мин (рис. 2, кривая 2) частично компенсирует эффект, вызванный УФ засветкой. Примечательна контрастно проявляемая структура разностного спектра. Эффект может быть обусловлен частичным восполнением концентрации приповерхностного кислорода за счет диффузии из объема образца.

Наконец, УФ засветка в атмосфере кислорода при  $p \cong 0.1$  Тор, 300 К (рис. 2, кривая 3) ведет к дальнейшему восстановлению спектра. Здесь наиболее сильный эффект обнаружен для пиков 3.1 и 2.6–2.7 эВ. Последний испытал максимальное изменение при начальном отогреве образца (рис. 1, кривая 2). Засветка в кислороде увеличивает величину работы выхода на 0.2 эВ. Это связано с увеличением дипольной составляющей работы выхода за счет фотоактивированной адсорбции электроноакцепторных молекул ки-

слорода с образованием анион-радикалов  $O_2^-$  и бирадикалов  $O^-$ .

Все изменения ФЭ спектров в ходе эксперимента естественно объясняются, если считать, что тонкая структура ФЭ спектров отражает структуру плотности заполненных состояний, связанных с кислородными орбиталями. Концентрация поверхностного кислорода определяется сложным динамическим процессом взаимодействия газовой фазы с объемом. Условно его можно представить последовательностью стадий:



Отогрев свежесколотого монокристалла сдвигает влево равновесие процессов 3 и 3' (рис. 1, кривая 2) и, как следствие, стадий 4, 4'. В этом же направлении действует засветка в СВВ (рис. 2, кривая 1). Последующая релаксация (рис. 2, кривая 2) в вакууме объясняется компенсацией концентрации поверхностного кислорода за счет диффузии из объема (стадия 4'). Этот процесс более медленный, чем десорбция (стадии 3' → 2' → 1'), поэтому стационарная концентрация  $O^{--}(\text{пов.})$  устанавливается после выключения УФ засветки с характеристическим временем процесса  $O^{--}(\text{объем}) \rightarrow O^{--}(\text{пов.})$ .

Полученные результаты можно резюмировать следующим образом.

Использование предельно мягкого излучения ( $h\nu = 8.43 \text{ эВ}$ ) с высокой степенью монохроматичности для возбуждения фотоэмиссии позволило выявить тонкую структуру электронного спектра поверхности (100) монокристалла  $Vi(2201)$ . Эта структура специфична для фиксированного состояния образца и отслеживает слабые изменения поверхностной концентрации кислорода в ходе фото- и термоактивированных адсорбционно-десорбционных циклов.

Отнесение обнаруженной структуры к конкретным структурным формам кислорода и сравнительный анализ тонкой структуры в области  $E_{св} < 3.5 \text{ эВ}$  в  $Vi(2201)$  с полученной ранее для  $Vi(2212)$  [19,11] будут представлены в отдельной публикации.

Авторы благодарны П.О.Артамонову за помощь в работе, В.А.Гражулису и А.М.Ионову за плодотворные дискуссии.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта № 92146 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

## Список литературы

- [1] *Grazhulis V.A., Ionov A.M., Molotkov S.N., Nazin S.S.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. V. 4/5. P. 69.
- [2] *Meshkov S.V., Molotkov S.N., Nazin S.S., Smirnova I.S., Tatarskii V.V.* // Physica C. 1989. V. 161. P. 497.
- [3] *Pickett W.E.* // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. N 2. P. 433.
- [4] *Hillebrecht F.U., Frazedas J., Ley L. et al.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 11. P. 236.
- [5] *Takahashi T., Mitsuyama H., Katayama-Yoshida H. et al.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 6636.
- [6] *Flavell W.R., Laverty J.H., Law D.S.-L. et al.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 2. P. 878.
- [7] *Апрелев А.М., Ионов А.М., Лисаченко А.А.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 23. С. 22.
- [8] *Глебовский А.А., Клейменов В.И., Лисаченко А.А.* // Сверхпроводимость. Физика. Химия. Техника. 1990. Т. 3. В. 9. С. 2301.
- [9] *Клейменов В.И., Галль Л.Н., Медынский Г.С.* // ПТЭ. 1986. В. 6. С. 144.
- [10] *Апрелев А.М., Grazhulis V.A., Ionov A.M., Lisachenko A.A.* In: Abstracts of 4 Int. Conf. "Materials and Mechanisms of HTSC". Grenoble, France, 1994. P. 48; Physica C (in press).
- [11] *Artamonov P.O., Lisachenko A.A.* In: Abstracts of 4 Int. Conf. "Materials and Mechanisms of HTSC". Grenoble, France, 1994. P. 49.
- [12] *Артамонов П.О., Лисаченко А.А.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 20. С. 53-57.

Научно-исследовательский  
институт физики  
Санкт-Петербургского  
государственного университета

Поступило в Редакцию  
16 августа 1994 г.