

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ В ПРИФЕРМИЕВСКОЙ ОБЛАСТИ

© А.М.Апрелев, А.А.Лисаченко

Структуру заполненных состояний монокристалла $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ исследовали с помощью ультрафиолетовой ($h\nu = 8.43$ эВ) фотоэлектронной (ФЭ) спектроскопии. Впервые выявлен ряд особенностей в области энергий связи $E_{\text{СВ}} < 4$ эВ. Анализ эволюции спектров в ходе термо- и фотоактивированных обработок монокристалла в сверхвысоком вакууме и в кислороде позволил выделить пики плотности электронных состояний, обусловленные вкладом кислородных орбиталей Cu-O плоскостей.

Поиску корреляции физических свойств высокотемпературных (ВТСП) купратов со структурой электронного спектра вблизи E_F посвящен ряд работ (см. [1]). Предполагается, что общий для всех купратов элемент кристаллической структуры — Cu-O плоскости — формирует широкую полосу состояний с максимумом при $E_{\text{СВ}} = 4-4.5$ эВ, обусловленную гибридизированными $\text{Cu}3d\text{-O}2p$ орбиталями [1]. Вместе в тем расчеты, выполненные в рамках различных моделей [например, ^{2,3}], предсказывают наличие на фоне широкой полосы структуры, индивидуальной для каждого соединения. И если результаты расчетов положения максимума основной полосы и формы поверхности Ферми в рамках различных моделей достаточно хорошо совпадают, то структура промежуточной области спектра (верха валентной зоны) оказывается весьма чувствительной к выбору модели и параметров расчетов. Это определяет актуальность экспериментальных исследований спектров плотности состояний в прифермиевской области.

В ряду ВТСП-купратов $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ занимает особое место. В отличие от купратов висмута, иттрия и лантана он обладает проводимостью *n*-типа, имеет квадратичную (а не линейную) зависимость сопротивления от температуры, близкую к изотропной сверхпроводящую щель. Его элементарная ячейка сравнительно проста, что облегчает численное моделирование спектра заполненных состояний.

В ФЭ спектрах с угловым разрешением $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($h\nu = 30-60$ эВ) при нормальной эмиссии выявлены максимумы интенсивности при 1.9 и 3.6 эВ [4]. В ФЭ спектрах [5] при нормальной эмиссии и $h\nu = 25-90$ эВ наряду с этими

обнаружена особенность при $E_{\text{СВ}} = 2.8 \text{ эВ}$. Анализ спектральных зависимостей в области $\text{Nd } 4d - 4f$ и $\text{Ce } 4d - 4f$ резонансов [6] выявил вклад гибридизированных орбиталей $\text{Ce } 4f - 02p$ и $\text{Nd } 4f - 02p$ в области $E_{\text{СВ}} < 4 \text{ эВ}$. В УФ ($h\nu = 21.2 \text{ эВ}$) ФЭ спектрах интегральной (по углу) фотоэмиссии выявлены особенности на 2.5 и 3.7 эВ , которые связаны с $\text{Cu } 3d - 02p$ гибридизированными орбиталями [7].

Интерпретация обнаруженной структуры ФЭ спектров $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и других купратов остается неоднозначной. Ее связывают со структурой спектра начальных [8] или конечных [9] состояний, влиянием матричного элемента перехода или, наконец, с артефактами [10].

Ранее мы сообщали о разработке фотоэлектронного спектрометра [11], специализированного для исследований спектров заполненных состояний в прифермиевской области. Использование его в сочетании с разработанной в [2] методикой анализа эволюции спектров в ходе опыта позволило выявить вклад кислородных орбиталей в структуру спектра заполненных состояний $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ в области $E_{\text{СВ}} < 4 \text{ эВ}$. Целью данной работы был анализ структуры спектра заполненных состояний $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ с помощью разработанной аппаратуры и методики.

Экспериментальная аппаратура и методика

Особенности экспериментальной установки состояли в следующем:

1. Для возбуждения фотоэмиссии использована резонансная линия $\text{Xe}(h\nu = 8.43 \text{ эВ})$, фон паразитного излучения $ch\nu > 8.43 \text{ эВ}$ не превосходил $5 \cdot 10^{-4}$ от основной линии.

2. Регистрировали фотоэлектроны, эмитируемые в конусе с углом при вершине 34° и осью, нормальной к поверхности.

3. Разрешающая сила анализатора была не хуже 60 мэВ , точность привязки к E_F (по спектру Au) составляла $\pm 10 \text{ мэВ}$.

4. Измерения проводили в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) $\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ Тор}$ с возможной обработкой *in situ* в потоке O_2 ($10^{-8} < p < 10^{-1} \text{ Тор}$) при температуре $80 < T < 700 \text{ К}$.

5. Предусмотрена возможность засветки образца *in situ* в СВВ или в атмосфере O_2 ($p < 0.5 \text{ Тор}$) УФ ртутной лампы высокого давления ДРТ-100 ($h\nu < 5 \text{ эВ}$, $P/S = 0.05 \text{ Вт/см}^2$).

6. В ходе опыта проводили непрерывный масс-спектрометрический анализ состава газовой фазы. Более подробно экспериментальная установка описана в [13].

Исследовали сколотые на воздухе монокристаллы $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, полученные методом зонной лучевой плавки [14].

Результаты эксперимента и обсуждение

Перед регистрацией ФЭ спектра образец прогревали в СВВ при 570 К до прекращения выделения H_2O , CO , CO_2 . Спектр такого исходного образца приведен на рис. 1. Обращает внимание низкая плотность состояний на E_F , что согласуется с результатами [6]. Четко выражены особенности при $E_{\text{СВ}} = 0.8, 1.2, 2.1, 2.7, 3.15$ и 3.55 эВ. Особенности при 2.1, 2.7 и 3.55 близки к обнаруженным в [4,5] слабым максимумам при 1.9, 2.8, 3.6 эВ. Поскольку энергия возбуждающего излучения в наших опытах и в [4,5] сильно различается, эти особенности логично связать с плотностью начальных состояний, а не со структурой спектра возбужденных состояний или влиянием матричного элемента перехода. Найденная величина φ_T составила 4.4 эВ.

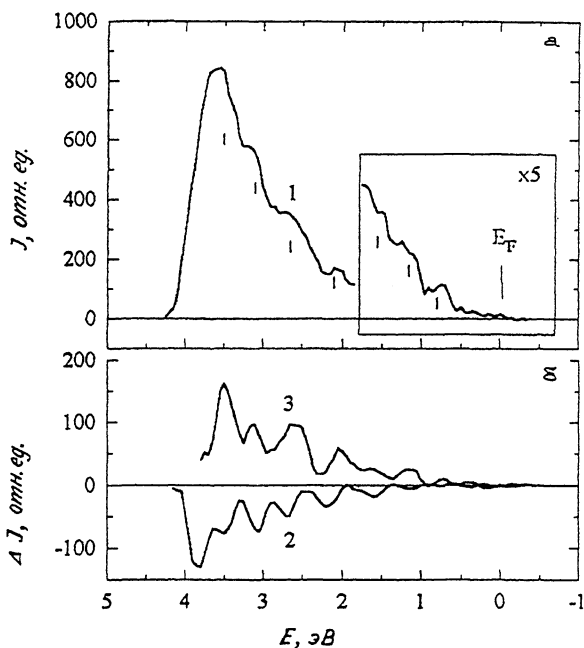


Рис. 1. *a* — фотоэлектронный спектр ($h\nu = 8.43$ эВ) монокристалла $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, снятый после прогрева в вакууме при 570 К в течение 15 мин (исходный образец) — кривая 1; *b* — изменения спектра исходного образца, вызванные прогревом: в СВВ 600 К, 25 мин — кривая 2; в O_2 ($P + 0.5 \text{ Тор}$) 620 К, 25 мин — кривая 3.

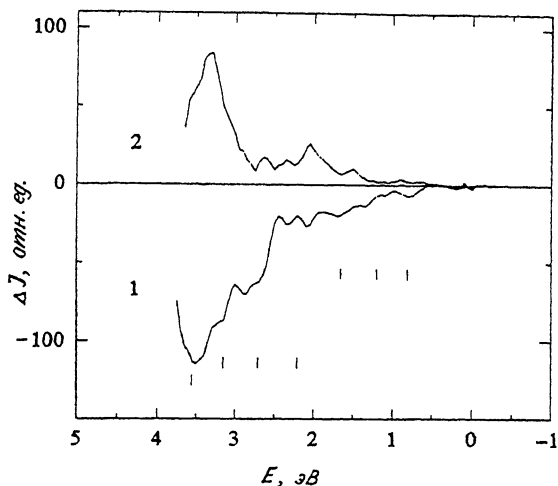


Рис. 2. Влияние УФ засветок на ФЭ спектры $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$: 1 — засветка исходного образца в СВВ полным светом ДРТ-100 в течение 30 мин; 2 — засветка исходного образца в O_2 (30 мин, $P + 0.5 \text{ Тор}$) 30 мин. Приведены изменения интенсивности спектров, вызванные указанной обработкой.

Для выявления состояний, обусловленных кислородными орбиталями, проанализирована эволюция спектров в ходе термообработок в СВВ и в атмосфере кислорода. На рис. 1 (кривая 2) представлено изменение спектра, вызванное дальнейшим прогревом в СВВ при 600 К в течение 20 мин. Обращает внимание уменьшение интенсивности при $E_{\text{св}} = 1.2, 1.65, 2.2, 2.7, 3.1$ и 3.55 эВ. Это падение не сопровождается изменением величины φ_{T} . Следовательно, оно обусловлено не десорбцией адсорбированного кислорода (которая должна вызвать изменение дипольной составляющей работы выхода [15]), а выделением кислорода из приповерхностного слоя. Последующий прогрев в O_2 (0.5 Тор) при 620 К в противоположность термовакуумированию привел к росту интенсивности спектра на $E_{\text{св}} = 0.8, 1.2, 1.65, 2.1, 2.7, 3.15$ и 3.55 (рис. 1, кривая 3). Сопоставление результатов прогрева в СВВ (рис. 1, кривая 2) и в кислороде (кривая 3) приводит к выводу, что изменения в спектре связаны с потерей и последующим насыщением образца кислородом. Следовательно, максимумы интенсивности на $E_{\text{св}} = 0.8, 1.2, 1.65, 2.1, 2.7, 3.15$ и 3.55 эВ логично связать с орбиталями кислорода.

Дополнительным аргументом являются результаты засветки образца. Как видно из рис. 2 (кривая 1), засвет-

ка в вакууме (ДРТ-100, 30 мин) исходного образца приводит к падению фотоэмиссии. Противоположный эффект — рост интенсивности пиков — наблюдали при засветке в атмосфере кислорода (рис. 2, кривая 2). Температура образца во время засветки не превышала 310 К. При такой температуре без засветки ФЭ спектр не изменяется в течение нескольких часов. Следовательно, фотостимулированные десорбция и адсорбция кислорода имеют нетермическую природу. Влияние засветки аналогично наблюдавшимся на купратах висмута и лантана [13,14,16], для которых эффекты фотодесорбции и фотоадсорбции кислорода показаны масс-спектрометрическим методом.

Таким образом, приведенные результаты позволяют сделать вывод, что эволюция ФЭ-спектров обусловлена изменением содержания кислорода в приповерхностной области. Заметим, что уменьшение интенсивности пика 2.5 эВ при термообработке в СВВ наблюдали ранее [7]. Сделанные выводы не противоречат результатам, полученным в [4,5,7]. Так, наблюдавшимся пикам 3.6 [4,5] и 3.7 [7] соответствует полученный в данной работе пик 3.55 эВ. Пик 1.9 эВ [4,5] в наших опытах, благодаря более высокому разрешению, проявился в виде пары пиков на 1.65 и 2.05 эВ. Пик 2.5 [7] логично связать с обнаруженными в данной работе более узкими пиками 2.25 и 2.7 эВ. Изменение соотношения их интенсивностей может приводить к смещению эффективного максимума. О наличии пиков 0.8 и 1.2 эВ ранее не сообщалось. Их выделение стало возможным благодаря более высоким метрологическим параметрам использованного нами спектрометра и анализу эволюции спектров в ходе обработок в кислороде и в вакууме. Отметим также, что предельно малая энергия возбуждения фотоэмиссии способствует выявлению именно кислородных состояний из-за роста относительного сечения фотоионизации кислорода при уменьшении энергии кванта.

Выводы

Методом ультрафиолетовой ($h\nu = 8.43$ эВ) фотоэлектронной спектроскопии исследована структура спектра заполненных состояний в области $E_{св} < 4$ эВ. Анализ ее эволюции в ходе обработок в кислороде и в сверхвысоком вакууме позволил выделить пики, обусловленные преимущественно кислородными орбиталями.

Данная работа выполнена в рамках Программы Госкомвуза исследований в области фундаментального естествознания (проект N 95-07 100-164).

Список литературы

- [1] Shen Z.-X., Dessau D.S. // Phys. Rep. 1995. V. 253. N 1-3. P. 3-162.
- [2] Mattheis L.F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1028.
- [3] Richert B.A., Allen R.E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 7869.
- [4] Sakisaka Y., Maruyama T., Morikawa Y. et al. // Sol. State Comm. 1990. V. 74. N 7. P. 609.
- [5] Sakisaka Y., Maruyama T., Morikawa Y. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 442. N 7. P. 4189.
- [6] Namatame H. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 7205.
- [7] Abramov A.A., Abrosimov N.V., Grazhulis V.A. // Surface Science. 1991. V. 242. P. 45.
- [8] Takanashi T. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 6636.
- [9] List R.S., Arko A.J., Bartlett et al. // Physica C. 1989. V. 159. P. 439.
- [10] Flavell W.R., Laverty J.H., Law D.S. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 2. P. 878.
- [11] Глебовский В.И., Клейменов В.И., Лисаченко А.А. // СФХТ. 1990. V. 6. № 9. P. 2031.
- [12] Aprelev A.M., Lisachenko A.A., Grazhulis A.A., Ionov A.I. // Physica C. 1994. V. 235-240. P. 1015-1016.
- [13] Апрелев А.М., Лисаченко А.А. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 23. С. 22-26.
- [14] Апрелев А.М., Ионов А.М., Лисаченко А.А. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 23. С. 27.
- [15] Aprelev A.M., Artamonov P.O., Lisachenko A.A. // Physics of Low-Dimensional Structures. 1995. V. 1. P. 79.
- [16] Aprelev A.M., Lisachenko A.A., Grazhulis A.A. et al. // Physics of Low-Dimensional Structures. 1994. V. 10. P. 31.

НИИ физики
Санкт-Петербургского
государственного
университета

Поступило в Редакцию
19 июля 1996 г.