

ИОНИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
 $Y-Va-Cu-O$ КЕРАМИКИМ.В. Г о м о ю н о в а, А.К. Г р и г о р ь е в,
И.И. П р о н и н, А.Е. Р о д н я н с к и й

После открытия ВТСП были предложены разные модели явления, однако до настоящего времени механизм его не установлен и продолжает обсуждаться в литературе. Для решения проблемы необходимо детально знать электронное строение нового класса сверхпроводников, которое сейчас интенсивно исследуется и теоретически и экспериментально. Известно, что специфика электронного строения любого твердого тела проявляется не только в структуре заполненных, но и свободных электронных состояний выше уровня Ферми E_F . Признанным методом ее исследования считается метод обратной фотоэлектронной эмиссии (ФЭЭ). Однако он не позволяет в общем случае получать сведения о локальной плотности свободных состояний в случае соединений, когда она неодинакова у атомов разных элементов, из которых состоит вещество. Такой возможностью, в частности, обладает ионизационная спектроскопия, с помощью которой изучают процессы возбуждения остовных электронов атомов [1, 2]. Наиболее распространен вариант этого метода „на отражение“, но целенаправленных исследований ВТСП материалов с его помощью не проводилось. Имеются лишь данные по возбуждению электронов с достаточно „мелких“ атомных уровней, полученные в работах, в которых основное внимание уделялось характеристическим потерям энергии, возникающим при возбуждении валентных электронов [3-9]. В настоящей работе для Y -керамики детально изучены процессы возбуждения остовных электронов в диапазоне потерь энергии 70-200 эВ, в котором находятся энергии связи ряда остовных электронов атомов Va , Cu и Y .

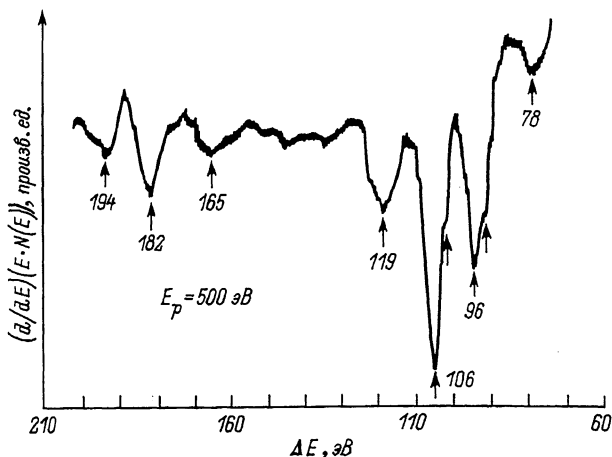


Рис. 1. Спектр ионизационных потерь энергии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Измерения выполнены в диапазоне энергии первичных электронов $E_p = 0.25-1$ кэВ. Угол падения первичного пучка составлял 45° . Регистрация спектров вторичных электронов производилась в дифференциальной форме $d(E \cdot N(E))/dE$. Поверхность образца очищалась скрайбированием *in situ*. Более подробно техника эксперимента описана в [10, 11].

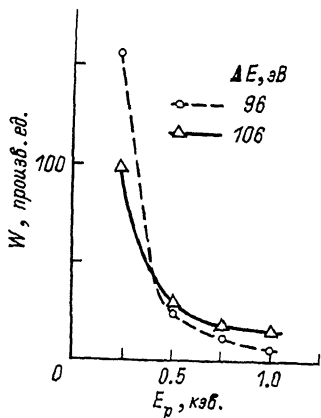
Типичный ионизационный спектр $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в исследованном диапазоне потерь энергии, воспроизводимо наблюдавшийся после многократных скрайбирований поверхности образца и снятый при угле вылета отраженных электронов 23° от нормали к поверхности (угол рассеяния равен 158°), показан на рис. 1. На нем четко видна серия ионизационных линий (ИЛ). Их энергетическое положение $\Delta E = E_i + \epsilon$ определяется энергией связи E_i возбуждаемых остовных электронов (которая в твердом теле отсчитывается от E_F) и энергией ϵ конечного состояния, в которое переходит электрон, также измеряемой от E . При этом вблизи порога возбуждения $E_i \gg \epsilon$, на чем и основана идентификация элементного состава поверхности методом ионизационной спектроскопии.

Самые интенсивные ИЛ спектра (рис. 1) в настоящей работе наблюдались при 96 и 106 эВ. Близость энергетического положения первой из них к энергиям связи $4d_{5/2}$ - и $4d_{3/2}$ - электронов Ba в Y-керамике (87.5 и 90 эВ [12]) позволяет объяснить природу этой линии возбуждением данного дублета, который в нашем случае лишь едва разрешался (перегиб на кривой в области $\Delta E = 92-93$ эВ). Следует отметить, что полученное значение ΔE превосходит E_i $4d$ -электронов Ba на ~ 6 эВ. Для объяснения этого различия учтем локальную природу электронных переходов с внутренних уровней атомов в твердом теле и допустим, что локальная плотность свободных состояний у атомов Ba вблизи

Рис. 2. Зависимость вероятностей ионизационных потерь энергии $\Delta E = 96$ и 106 эВ от энергии первичных электронов.

E_F мала и имеется максимум плотности этих состояний при $\varepsilon \approx 6$ эВ. Такое предположение в целом подтверждается результатами теоретического расчета зонной структуры $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [13]. Кроме того, согласно данным [14, 15], полученным методом обратной ФЭЭ, в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ существует максимум плотности свободных состояний в диапазоне энергий 6–8 эВ. Таким образом, мы считаем, что ИЛ при 96 эВ связана с переходами $4d$ -электронов Ва в максимум локальной плотности незанятых состояний этих же атомов. Из работы [13], однако, вытекает, что в данной области ε свободные состояния обладают s - и d -симметрией и, следовательно, переход в них $4d$ -электронов запрещен дипольными правилами отбора. В ряде работ тем не менее (например, [16]) показано, что при электронном возбуждении эти правила могут нарушаться и тогда интенсивность ИЛ уменьшается с ростом энергии E_p возбуждающих электронов гораздо быстрее, чем для переходов с выполнением дипольного правила отбора. Мы измерили такие энергетические зависимости для двух ионизационных потерь энергии 96 и 106 эВ и они представлены на рис. 2. Видно, что падение интенсивности для $E=96$ эВ действительно происходит существенно быстрее, чем для второй потери, которая соответствует переходу с выполнением правил отбора. Мы связываем ее также с возбуждением $4d$ -электронов Ва, но в более высоко энергетический максимум локальной плотности состояний при 15 эВ. Указание на его существование имеется в работах [15, 17, 18], где наблюдали сильный максимум фотопоглощения в Y -керамике в области $h\nu \approx 105$ эВ, являющийся результатом локального оптически разрешенного перехода $4d$ -электронов Ва в свободные $4f$ -подобные состояния. То, что данный переход является разрешенным, объясняет значительную интенсивность рассматриваемой ИЛ и более слабое ее изменение с ростом E_p по сравнению со случаем $\Delta E = 96$ эВ (рис. 2).

Из [18] также следует значительное оптическое поглощение в области $h\nu \approx 120$ эВ, что интерпретируется авторами как результат возбуждения в акте фотопоглощения двух электронов с $4d$ - и $5p$ -уровней Ва в $5d$ -состояния этих атомов. Данная линия в спектре фотопоглощения обладает при этом интенсивностью, сопоставимой с интенсивностью линии при 105 эВ. Поэтому и в нашем случае следует ожидать, что этот канал возбуждения будет



вносить существенный вклад в потерю $\Delta E=119$ эВ. Вместе с тем, положение данной линии достаточно хорошо совпадает с энергией связи $3s$ -электронов Cu [19], а также с аналогичной ИЛ в спектре металлической меди [1]. В последнем случае, однако, наряду с рассматриваемой ИЛ, в спектре имеется заметно более сильная, превосходящая ее по интенсивности в 3-5 раз линия при 78 эВ, связанная с возбуждениями $3p$ -электронов Cu . В наших опытах эта линия также наблюдалась, но ее интенсивность была существенно меньше интенсивности ИЛ при 119 эВ (рис. 1). Между тем, в Y -керамике, в отличие от чистой Cu , часть $3d$ -состояний свободна и расположена выше E_F [13], так что электронные переходы с $3p$ -уровня Cu должны были бы протекать с большей вероятностью, чем в Cu (где в этой области ϵ конечными состояниями являются $4s$ -состояния с существенно меньшей плотностью), а отношение интенсивностей ИЛ I_{78}/I_{119} - быть выше, чем в Cu . Поэтому полученное нами соотношение I_{78}/I_{119} говорит в пользу того, что потеря $\Delta E=119$ эВ в основном связана с переходами в атомах Ва. Если предположить, что значение I_{78}/I_{119} при возбуждении $3p$ -электронов в нашем случае близко к наблюдаемому в чистой Cu , то из измеренной нами интенсивности ИЛ при 78 эВ следует, что вклад, вносимый процессами возбуждения $3p$ -электронов Cu в потерю при 119 эВ, не превосходит 5-10%.

С локальными переходами в атомах Ва связан и наблюдавшийся нами дублет при $\Delta E=182$ и 194 эВ, значения которого на 5 эВ превосходят энергии связи $4p_{3/2}$ - и $4p_{1/2}$ -электронов Ва в Y -керамике (учитывая сдвиг $4d$ -осовного уровня Ва в керамике по сравнению с металлическим Ва [12, 19]). В этом случае $4p$ -электроны переходят в $5d$ или $6s$ -состояния атомов Ва в область максимума их локальной плотности состояний, переходы являются оптически разрешенными, что, по-видимому, и объясняет значительную интенсивность этих ИЛ.

Последняя из обнаруженных потерь, наблюдаемая при $E=165$ эВ, превосходит примерно на 5 эВ значения ΔE , связанные с возбуждением $3d$ -электронов в металлическом Y и Y_2O_3 , для которых они практически совпадают [20] и близки к энергии связи $3d$ -электронов в иттрии [19]. Имеются, кроме того, теоретические расчеты [13], согласно которым в Y существует максимум локальной плотности свободных состояний при $\epsilon \sim 5$ эВ, а вблизи E плотность состояний очень низкая. Все эти данные хорошо согласуются между собой, если допустить, что возбуждаемые $3d$ -электроны Y переходят в указанный выше максимум состояний при $\epsilon \sim 5$ эВ. Так как по [13] он формируется 4- и 5-состояниями, переходы $3d \rightarrow 4d$ или $3d \rightarrow 5s$ не разрешены дипольными правилами отбора, что, наряду с другими факторами, объясняет малую интенсивность данной ИЛ иттрия. Заметим, что как эта ИЛ Y , так и рассмотренные уже ИЛ Ва, являются достаточно „широкими“ и имеют заметные перегибы на низкоэнергетических склонах линий, отстоящие примерно на 5 эВ от соответствующих

минимумов кривой. Возможно, что эти перегибы обусловлены порогам возбуждения остовных электронов в свободные состояния вблизи E_f , где их плотность мала.

Таким образом, в настоящей работе методом ионизационной спектроскопии исследована структура локальной плотности незанятых электронных состояний для $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в диапазоне энергии до ~ 20 эВ выше уровня Ферми.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Коваль И.Ф., Лысенко В.Н., Мельник П.В., Находкин Н.Г. Атлас ионизационных спектров. Киев: Высшая школа, 1989. 232 с.
- [2] Grunes L.A., Ritsko J.J. // Phys. Rev. 1983. V. B28. P. 3439.
- [3] Chang Y., O'Neill M. et al. // Solid State Commun. 1987. V. 63. P. 717.
- [4] Ando A., Saiki K., Uene K., Komata A. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L301.
- [5] Киреев И.В., Михеева М.Н., Назин В.Г., Свищев В.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 639; // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 2060.
- [6] Bazzarotti A., DeCresenzi M. et al. // Solid State Commun. 1988. V. 68. P. 381.
- [7] Ramsey M.G., Netzer F.P., Mathew J.A.D // Phys. Rev. 1989. V. B39. P. 732.
- [8] Бакулин Е.А., Корсуков В.Е. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 235.
- [9] Гелахова С.Г., Гражулис В.А., Ионов А.М. и др. // Поверхность. 1989. № 5. С. 72.
- [10] Гомоюнова М.В., Григорьев А.К., Пронин И.И., Роднянский А.Е. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 23. С. 65.
- [11] Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Бернацкий Д.П., Заславский С.Л. // ПТЭ. 1982. № 1. С. 175.
- [12] Ford W.K., Chen C.I. et al. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 7924.
- [13] Richert B.A., Allen R.E. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 7869.
- [14] Yarmoff J.A., Clarke D.R. et al. // Phys. Rev. V. B36. P. 3967.
- [15] Wagener T.J., Gao Y. et al. // Phys. Rev. V. B36. P. 3899.
- [16] Strasser G., Rosina G. et al. // J. Phys. F: Met. Phys. 1983. V. 15. P. 739.
- [17] Mard D., J. van Elp et al. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 5136.

- [18] R o s e n b e r g R.A., W e n C.R. // Phys. Rev. 1989. V. B39. P. 6630.
- [19] З и г б а н К., Н о р л и н г К. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
- [20] S o l o m o n J.S., G r a n t J.T. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. N 2. P. 373.

Поступило в Редакцию
2 февраля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 11

12 июня 1990 г.

07

© 1990

ЧАСТОТНЫЙ ОПТИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЙ ЛАЗЕР НА АИГ: Nd^{3+}

Л.М. Б а л я с н ы й, М.А. Г р о з н о в,
Б.С. Г у б а н о в, А.В. З о р я,
В.С. М ы л ь н и к о в, Б.П. Р е г е л ь м а н,
И.В. О с и н, С.В. С у р е н с к и й

За последние годы появился ряд работ, посвященных использованию светоправляемых пространственно-временных модуляторов света (ПВМС) в качестве модовых селекторов импульсных лазеров [1, 2].

Настоящая работа является продолжением этих исследований, при этом нами впервые изучена оптическая неоднородность ПВМС типа металл-диэлектрик-полупроводник-жидкий кристалл (МДП-ЖК) [3], которые использовались в качестве внутрирезонаторных светоправляемых зеркал импульсных лазеров, и показана возможность создания на основе МДП-ЖК модуляторов частотного (до 20 Гц) оптически управляемого лазера на АИГ: Nd^{3+} ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau = 100$ мкс).

На рис. 1 изображен резонатор, содержащий активный элемент, поляризатор, два сферических зеркала, два плоских зеркала, расположенные в фокальной плоскости сферических зеркал. Резонатор представляет собой оптическую систему, проецирующую каждую точку зеркала I в единственную точку зеркала VI и наоборот. Отличие от аналогичной схемы, указанной в работе [2], состоит в том, что вместо двух элементов (глухого зеркала и ПВМС) использовался один, объединяющий их в едином узле - оптически управляемом зеркале (ОУЗ). Оптически-управляемое зеркало представляет собой многослойную структуру (МДП-ЖК модулятор на S-эффекте); прозрачные электроды (In_2O_3) - 1.8; ориентант-поливиниловый спирт (ПВС) - 2.4; нематический жидкий кристалл - 9; теф-