

В заключение авторы выражают благодарность А.А. Шульгинову за помощь в обработке экспериментальных результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гончаренко А.М. Гауссовы пучки света. Минск: Наука и техника, 1977. 144 с.
- [2] Волосов В.Д., Калинин А.Г., Крылов В.Н. // Письма в ЖТФ. 1976. Т. 2. В. 2. С. 85.
- [3] Волосов В.Д., Калинин А.Г., Крылов В.Н. // Квантовая электроника. 1976. Т. 3. № 10. С. 2139.

Челябинский политехнический
институт имени Ленинского
комсомола

Поступило в Редакцию
6 апреля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 16 26 августа 1990 г.
05.4; 11

© 1990

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ С ПОМОЩЬЮ ФЭ ($h\nu = 8.43$ эВ) СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Г л е б о в с к и й, В.И. К л е й м е н о в,
А.А. Л и с а ч е н к о

Тип проводимости ВТСП материала (металлическая или диэлектрическая), предельная плотность тока через контакт существенно зависят от параметров электронной структуры поверхности: плотности заполненных состояний на уровне Ферми (E_F) и вблизи него, положения E_F относительно уровня вакуума (термоэлектронной работы выхода φ_0). Как показывают теоретические расчеты, для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ валентная зона образована гибридованными $Cu3d-02p$ орбиталями. Правильно описывая структуру спектра заполненных состояний, различные модели расчетов дают разброс его положения относительно E_F на 1-1.5 эВ [1-3]. Основным методом экспериментального исследования электронной структуры валентной зоны является фотоэлектронная (ФЭ) спектроскопия. Вид ФЭ спектров весьма чувствителен к составу, способу приготовления и хранения образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [4]. Это позволяет использовать ФЭ спектроскопию для диагностики состояния поверхности, контроля за технологией приготовления образцов.

В большинстве случаев для возбуждения фотоэмиссии используют кванты с $h\nu > 21.2$ эВ. Но, поскольку ширина валентной зоны около 6 эВ, для ее энергетического зондирования достаточно значи-

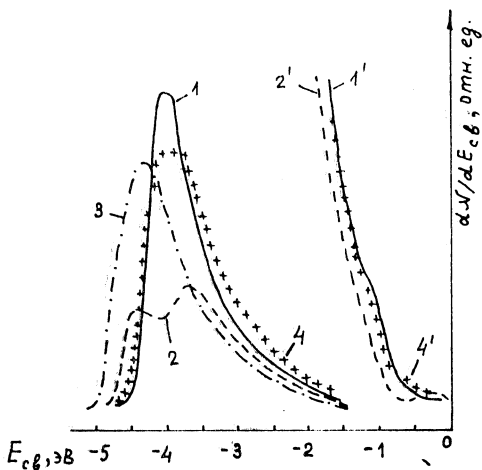
тельно меньшей энергии кванта. Снижение энергии кванта улучшило бы отношение сигнал/шум и позволило более четко зафиксировать границы ФЭ спектра, по которым можно определить величины термоэлектронной работы выхода φ_0 , т.е. положения E_F относительно уровня вакуума и фотоэлектронной работы выхода φ_ϕ . Обычно их определяют в разных опытах.

Цель настоящей работы состояла в измерении плотности заполненных состояний вблизи E_F и величины работы выхода φ_0 и φ_ϕ методом ФЭ-спектроскопии с использованием световых квантов малой энергии.

Схема использованного спектрометра приведена в работе [5]. Для возбуждения эмиссии служила резонансная Хе-лампа с энергией кванта 8.43 эВ. Излучение в области $h\nu > 8.43$ эВ срезано сапфировым светофильтром. Минимально обнаружимая (пороговая) плотность заполненных состояний вблизи E_F составляла $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ от максимального значения в области на 3–5 эВ ниже E_F . Фотоэлектроны анализировали электростатическим анализатором интегрального типа с разрешением не хуже 100 мВ. Наличие сапфирового окна существенно упрощает вакуумирование объема анализатора, т.к. лампа вакуумно изолирована от измерительной камеры. Предельный вакуум в установке составлял $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ Тор. Для градуировки анализатора использовали массивное золото, поверхность которого соскабливали в вакууме непосредственно перед измерением. Через дополнительное окно образец можно было засвечивать спектрально неразложенным светом лампы ДРШ-1000 при плотности мощности светового потока $10^{-4} - 10^{-3}$ Вт/см² в области $h\nu > 5$ эВ. Подсветку использовали для фотоактивации адсорбции и десорбции кислорода.

Исследовали образцы керамики $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ с $T_c = 92$ К и шириной перехода $\Delta T_c = 2.0$ К. Использовали диски диаметром 8 мм и толщиной 1 мм. Кроме оговоренных случаев, спектры снимали при комнатной температуре.

На рисунке приведены экспериментальные энергетические распределения фотоэлектронов $dN/dE(E_{CB})$. Здесь E_{CB} — энергия связи электрона, отсчитанная от уровня Ферми: $E_{CB} = h\nu - \varphi_k - U_3$, где $h\nu = 8.43$ эВ — энергия возбуждающих квантов, φ_k — термоэлектронная работа выхода коллектора, U_3 — разность потенциалов эмиттер-коллектор. Приведенные спектры нормированы по максимуму, типичная величина максимальной интенсивности составляла $\sim (2-4) \cdot 10^4$ имп/с, порог обнаружения — < 5 имп/с определялся статистическим разбросом количества фоновых импульсов. Граница экспериментального ФЭ спектра со стороны минимальных E_{CB} определяется плотностью заполненных состояний, ближайших к уровню Ферми. Для другой границы справедливо $h\nu = E_{CB}^{max} + \varphi_0$, что позволяет определять величину φ_0 . Оцененная по сходимости результатов погрешность $\Delta\varphi_0$ не превосходила ± 0.1 В. Для определения φ_k исследуемый образец без нарушения вакуума заменяли массивным золотом.



Влияние способов обработки на ФЭ спектры керамики $YBa_2Cu_3O_{6.9}$.
 1 - соскабливание в вакууме; 2 - прогрев в вакууме $300^\circ C$ 1 час; 3 - засветка в вакууме 1 час; 4 - засветка в кислороде $p=0.1$ Тор, 1 час.

Кривые 1', 2', 4' - соответствующие кривые 1, 2, 4, умноженные на 32 (кривая 3' сливается с 2').

В качестве исходного взят образец, свежесоскобленный в вакууме (кривая 1). Спектр не имеет выраженной структуры, порог фотоэмиссии наблюдается при $E_{св} \sim 0.5$ эВ ниже уровня Ферми. Величина же φ_0 определяется по второй границе спектра и равна 3.9 эВ. Выдержка в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре приводит к расщеплению ФЭС на две компоненты, смещая границу заполненных состояний на ~ 0.25 эВ в сторону больших $E_{св}$.

Последующая термообработка образцов при $300^\circ C$ в вакууме смещает край спектра, определяемый эмиссией с наиболее глубоких уровней к 4.9 эВ, что означает уменьшение φ_0 образца до 3.5 эВ (кривая 2). Имеющиеся данные по ФЭ спектрам $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ [6, 7] позволяют объяснить сдвиг порога фотоэмиссии. Ближайшие к E_F состояния дают гибридные орбитали $Cu(1)(d_{yz})-O(1)(p_z)-O(4)(p_y)$, причем электронная плотность вблизи E_F сосредоточена преимущественно на кислороде [6]. Показано [7, 8], что поверхность $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ при комнатной температуре неустойчива и теряет кислород. Вплоть до $T < 500^\circ C$ основная потеря кислорода идет за счет состояний $O(1)$ [9], что и вызывает опустошение электронных состояний вблизи E_F . Эти изменения затрагивают лишь поверхностный слой, поскольку последующее соскабливание в вакууме восстанавливает спектр.

Уменьшение же величины φ_0 можно связать с уменьшением дипольной составляющей, обусловленной потенциальным барьером

для выхода электрона за счет десорбции O_2 , CO_2 и других электроакцепторных молекул.

Прогрев в кислороде при $350^\circ C$ восстанавливает порог фотоэмиссии, характерный для свежесоскобленного образца, но величина φ_0 достигает 4,1 эВ. Это может быть связано с увеличением дипольной составляющей за счет кислорода, который адсорбируется в заряженных формах $-O^-$, O_2^- , O_2^{2-} и создает дополнительное запирающее поле для выхода эмиттируемого электрона. Величина дипольной составляющей $-0,2-0,8$ эВ характерна для адсорбции кислорода на оксидах-диэлектриках.

Отсутствие обнаруженной плотности поверхностных состояний на уровне E_F означает, что для поверхности исследуемых образцов типичен диэлектрический характер проводимости, который обычно связывают с низким содержанием кислорода в образце. Однако диэлектрические свойства могут быть присущи поверхности даже при ненарушенной стехиометрии ($x \rightarrow 0$) из-за сужения энергетических зон на поверхности, вызванного уменьшением координационных чисел поверхностных атомов [10].

Связав уменьшение дипольной составляющей при термовакуумировании с термодесорбцией кислорода, можно ожидать, что аналогичный эффект будет наблюдаться и при освещении образца. Эффект фотодесорбции кислорода с монокристаллических и керамических образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при освещении импульсами лазера наблюдали в [11]. Действительно, засветка в вакууме полным светом лампы ДРШ уменьшила дипольную составляющую и снизила величину φ_0 до 3,5 эВ (кривая 3). По этому параметру засветка в вакууме подобна термовакуумной обработке при $300-350^\circ C$. Припороговая часть спектра также практически совпадает для фото- и термообработанных в вакууме образцов.

ФЭ спектр образца, засвеченного в атмосфере кислорода (кривая 4), имеет черты как свежесоскобленного в вакууме, так и прогретого в кислороде. У всех трех образцов плотность заполненных состояний слабосвязанных уровней практически совпадает, а по величине $\varphi_0 = 3,8$ эВ „фотоокисленный“ — близок к свежесоскобленному ($\varphi_0 = 3,9$ эВ) образцу.

Таким образом, использование возбуждающих квантов с $h\nu = 8,43$ эВ для ФЭ спектроскопии позволяет получать контрастные спектры заполненных электронных состояний вблизи E_F и находить из них величины как φ_0 , так и φ_φ . Разность $\varphi_\varphi - \varphi_0$ определяет положение границы заполненных состояний относительно уровня Ферми. В работе [12] величину φ_φ для $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ определяли по „красной“ границе фотоэффекта. Значение φ_φ 2,9–3,0 эВ расходится с результатами авторов [13], которые приводят значение $\varphi_\varphi > 5,5$ эВ. Полученные нами величины лежат в пределах от 4,0 (кривая 4) до 4,3 эВ (кривая 2) в зависимости от условий обработки. При всех условиях наших опытов поверхность $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ проявила диэлектрические свойства. Однако положение границы заполненных состояний существенно зависит от способа обработки — потеря поверхностного структурного кислорода

опустошает наивысшие из заполненных состояний. Величина термоэлектрической работы выхода φ_0 может изменяться на $\sim 0,5$ эВ в зависимости от наличия адсорбированного кислорода.

Изменение покрытия поверхности адсорбированным кислородом и стехиометрии поверхностного слоя возможно как при термо-, так и при фотоактивации.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Fujimori A., Takayama-Muramachi E., Uchida Y. // Sol. State Comm. 1987. V. 63. N 9. P. 857.
- [2] Chen H., Callaway J., Misra P.K. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 1. P. 195.
- [3] Mattheiss L.F., Hamann D.R. // Sol. State Comm. 1987. V. 63. N 5. P. 395.
- [4] Chang Y. et al. // Sol. State Comm. 1987. V. 63. N 8. P. 717.
- [5] Клейменов В.И. и др. Методы и средства контроля немагнитных и неэлектропроводных материалов. Тез. докл. М., 1988, с. 48.
- [6] Pickett W.E. // Rev. Mod. Phys. V. 61. N 2. P. 433.
- [7] Arko A.J. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 4. P. 2268.
- [8] Киреев И.Б. и др. // ЖЭТФ, 1989. Т. 95. В. 6. С. 2060.
- [9] Sasaki Teikichi A. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 10. P. L1569.
- [10] Egde R.S., Flavell W.R. // Z. Phys. B. Condens. Matter. 1989. V. 74. N 3. P. 279.
- [11] Моисеенко И.Ф., Лисаченко А.А., Мошкин С.В. // Поверхность. 1990, № 6. В печати.
- [12] Консин П.И. и др. // Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. № 11. С. 24.
- [13] Видула Ю.С. и др. Тез. докл. П Всес. конф. по ВТСП. Киев, 1989, Т. 2. С. 212.

Ленинградский государственный
университет

Поступило в Редакцию
23 апреля 1990 г.