

02; 05; 07

© 1992

СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА
ЗАПОЛНЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОНОКРИСТАЛЛА
 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ВБЛИЗИ E_F ПО ДАННЫМ
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ($h\nu=8,43$ эВ) СПЕКТРОСКОПИИ

А.М. А п р е л е в, А.М. И о н о в, А.А. Л и с а ч е н к о

Электронная структура монокристалла $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (2212) вблизи E_F определяется гибридованными $Cu(3d)O(2p)$ орбиталями [1-4]. Наряду с основным максимумом при $E_{св}=3.5-3.8$ эВ относительно E_F в спектрах с угловым разрешением наблюдается ряд особенностей, среди которых выделяются пики с $E_{св}=0.3, 0.65, 1.65$ [5, 6]. На основании данных резонансной УФ-фотоэлектронной спектроскопии основную часть электронной плотности в этих пиках связывают с кислородными орбиталями [5] или с особенностями плотности конечных возбужденных состояний [6]. Не исключается возможность артефакта, обусловленного возбуждением уровней $Sr4p$ и $O2s$ при воздействии квантов удвоенной энергии (т. е. спектра второго порядка монохроматора) [7]. Возможен вклад в ФЭ-спектр и фотоэмиссии с поверхностных загрязнений адсорбционного происхождения.

В настоящей работе поставлена задача анализа структуры ФЭ-спектра монокристалла 2212 вблизи E_F ($E_{св} < 4-4.5$ эВ) в условиях как традиционного ($HeI, h\nu=21.2$ эВ), так и предельно „мягкого“ возбуждения – на линии $He(h\nu=8.43$ эВ). При таком „мягком“ возбуждении не затрагиваются более глубокие уровни, обеспечивается высокая монохроматичность и низкий ($2 \cdot 10^{-4}$) уровень излучения с энергией квантов $h\nu > 8.43$ эВ. Предусмотрена возможность анализа влияния газовой фазы на плотность заполненных состояний вблизи E_F .

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я у с т а н о в к а

Эксперименты проводили на специально разработанном фотоэлектронном спектрометре [9] и электронном спектрометре „ESCALAB -5“, использованном ранее в работе [12]. Особенность установки [9] состоит в следующем.

Для возбуждения применена He резонансная лампа ($h\nu=8.43$ эВ) с сапфировым окном, которое позволило отделить ее от сверхвысоковакуумного объема камеры анализатора и снизить фон более коротковолнового излучения ксенона до уровня $5 \cdot 10^{-4}$ от линии $h\nu=8.43$ эВ. Объем камеры не превышал 0,5 л. Подключенный к ней ионно-сорбционный насос типа „Орбитрон“, охлаждаемый жидким азо-

том, со скоростью откачки более 200 л/с и рабочим вакуумом 5×10^{-10} Тор позволял без прогрева установки получать устойчивый вакуум $P < 10^{-9}$ Тор через 5–10 минут после начала откачки напущенного в камеру до $P = 10^{-1}$ Тор газа. Использовали кислород высокой (99.99) чистоты. Образец можно было нагревать с постоянной скоростью 0.1–1 К/с, а также выдерживать при стабилизированной с точностью ± 1 К температуре в диапазоне 300–750 К или при температуре жидкого азота в вакууме или в атмосфере напускаемого газа при $10^{-8} < P < 10^{-1}$ Тор. Состав газовой смеси контролировали непрерывно времяпролетным масс-спектрометром [10]. В камере ФЭ-спектрометра имелось окно для засветки образца лампой ДРШ-100 при плотности мощности ≤ 0.05 Вт/см² в области $h\nu < 5.3$ эВ.

Возбуждающее фотоэмиссию излучение падало под углом 60° к нормали, фотоэлектроны собирались в конусе с углом при вершине 37° и осью, перпендикулярной к поверхности образца. Энергоанализатор интегрального типа с задерживающим полем геометрии „плоскость–цилиндр с дном“ [11] имел разрешающую способность не хуже 80 мэВ при апертуре 37° . Воспроизводимость спектров по амплитуде была в пределах статистического разброса, по энергии она составила 20 мэВ. Типичная величина скорости счета открытого анализатора составляла $2 \cdot 10^3$ имп/с при уровне шумов 0.5 имп/с. Измерительный комплекс „ESCALAB-5“ и методика проведенных с его помощью исследований подробно описаны ранее [12]. В фотоэлектронных экспериментах использовали источник HeI ($h\nu = 21.2$ эВ). Элементный состав поверхности контролировали методом Оже-спектроскопии (ОЭС), кристаллическую структуру – методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Исследовали монокристаллы 2212, выращенные бестигельной зонной плавкой, с размерами $4 \times 3 \times 0.03$ мм³, $T_c = 85$ К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Снимали ФЭ-спектры образцов 2212, сколотых на воздухе по грани (001) и подвергнутых различным обработкам в вакууме или кислороде при $80 < T < 750$ К. По данным Оже-ЭС, основной примесью на исходных образцах был углерод ($I_C / I_O = 0.2$). Чистую поверхность готовили длительным прогревом образца при $T = 500$ – 700 К в потоке особо чистого (99.99) кислорода при $P = 10^{-1}$ Тор. Подобная методика очистки разработана ранее [13] для получения поверхностей оксидов с содержанием поверхностных загрязнений не более 10^{-6} монослоя. На очищенной поверхности следов углерода не обнаруживалось, а дифракция медленных электронов показывала четкую картину со сверхструктурой 5×1 . В ходе экспериментов снято более 250 ФЭ-спектров. В спектрах, снятых на спектрометре „ESCALAB-5“ в согласии с литературными данными [5, 6], проявляются особенности при $E_{CB} = 0.4, 1.7, 3.4$ эВ и заметная интенсивность спектра на E_F . Значительно более структурны спектры, снятые с использованием линии $h\nu = 8.43$ эВ. Анализ их эволюции в ходе различных обработок позволил выявить наличие максимум-

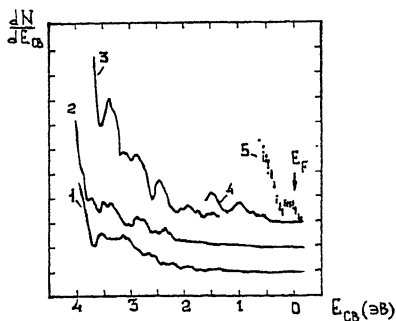


Рис. 1. ФЭ-спектры $Bi(2212)$, снятые после прогрева, 1 - в вакууме при 570 К 30 мин, время накопления в точке t_H - 5 с; 2 - в O_2 при 620 К 30 мин, t_H - 5 с; 3 - в O_2 при 720 К 30 мин, t_H - 5 с; 4 - в O_2 при 720 К 30 мин, t_H - 75 с; 5 - в вакууме при 570 К 30 мин, t_H - 325 с.

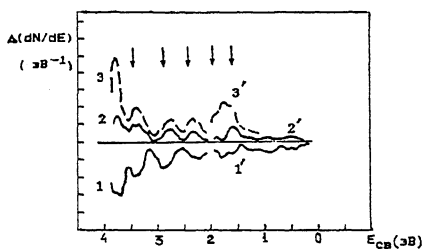


Рис. 2. Влияние условий термообработок на ФЭ-спектры $Bi(2212)$. Приведены разностные спектры: 1 - вакуум, 570 К 30 мин относительно вакуумированного при 300 К образца; 2 - O_2 , 520 К 30 мин; 3 - O_2 , 720 К 30 мин. Спектры 2, 3 сняты относительно спектра 1. 1', 2', 3' - кривые 1, 2, 3, умноженные на 8.

мов при следующих энергиях связи: $E_{св} = 0.15, 0.5, 1.0, 1.7, 2.0, 2.4, 2.9, 3.4$ эВ. Некоторые из них показаны на рис. 1 (кривые 1-5). С увеличением накопления отчетливо выявляется порог на E_F (рис. 1, кривая 5). По количеству пиков и их положению в спектре обнаруженная нами структура отличается от приведенной в работах [5, 8]. По-видимому, пик 0.65 эВ [5] можно рассматривать как результат наложения 0.5 и 1.0 эВ при недостаточном разрешении. Положение максимума свдвоенного пика 0.65 эВ может смещаться при изменении интенсивности составляющих его компонент. Реальность существования пиков проявляется при анализе разностей спектров, снятых до и после различных обработок (рис. 2, 3). Так, прогрев исходного образца в сверхвысоком вакууме при 570 К (30 мин) уменьшает фотоэмиссию из состояний с $E_{св} = 2.0, 2.4, 2.9, 3.4$ эВ (рис. 2, кривая 1). Кроме того, на 0.1 эВ умень-

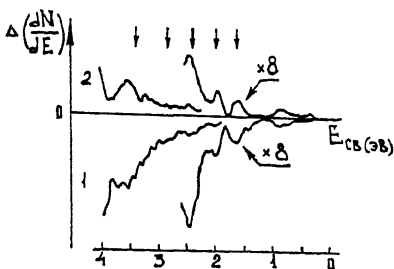


Рис. 3. Влияние условий фотообработок на ФЭ-спектры $Bi(2212)$. Приведены разностные спектры: 1 – засветка в вакууме 1 ч, спектр снят относительно образца, прогретого в O_2 при 520 К 30 мин; 2 – последующая засветка в O_2 0.1 Тор 1 ч, спектр снят относительно спектра 1.

шается термоэлектронная работа выхода φ_T , что обнаруживается по смещению границы спектра со стороны „истинно вторичных электронов“. Это изменение φ_T естественно связать десорбцией адсорбированных молекул. Последующий прогрев при 520 К в течение 30 мин в O_2 при $P=5 \cdot 10^{-1} \text{ Тор}$ дает эффект, обратный термовакуумной обработке: фотоэмиссия из состояний с $E_{св} = 1.7, 2.0, 2.4, 2.9, 3.4 \text{ эВ}$ возрастает (рис. 2, кривая 2). Величина φ_T увеличивается на 0.15 эВ.

Дополнительный прогрев в O_2 при 720 К приводил к росту интенсивности указанных пиков, причем пики при $E_{св} = 1.7$ и 2.0 эВ не разрешаются (рис. 2, кривая 3).

Аналогично прогреву действует и УФ-облучение образца. Так, засветка 1 ч в вакууме образца, предварительно прогретого в кислороде при 520 К, уменьшает интенсивность пиков при $E_{св} = 1.7, 2.0, 2.4, 2.8, 3.4 \text{ эВ}$ (рис. 3, кривая 1) и снижает термоэлектронную работу выхода φ_T на 0.1 эВ. Последующая фотообработка в O_2 при $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ Тор}$ в течение 1 ч дала рост пиков, отмеченных на рис. 3 (кривая 2). Наблюдавшееся при этом увеличение работы выхода свидетельствует о заметной фотостимулированной адсорбции кислорода в заряженных формах. Таким образом, можно считать, что пики ФЭ-спектра при $E_{св} = 1.7, 2.0, 2.4, 2.9, 3.4 \text{ эВ}$, связаны с орбиталями, в значительной степени локализованными на кислороде, а изменение их интенсивности вызвано обеднением или насыщением поверхности кислородом при термо- или фотообработке. Ранее аналогичный эффект наблюдали на керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [9]. Отсутствие большей части пиков в HeI спектрах обусловлено, по-видимому, влиянием структуры широкого энергетического спектра конечных состояний.

Высокая эффективность фотоактивации позволяет регулировать заполнение состояний вблизи E_F , не изменяя температуры образца, что может быть полезно для технологии формирования структур с использованием 2212-пленок.

Авторы благодарны П.О. Артамонову, А.А. Глебовскому, В.Н. Кузнецову за помощь в работе и В.А. Гражулису за обсуждение результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] P i s k e t t W.E. // Reviews of Modern Phys. 1989. V. 61. N 2. P. 433-512.
- [2] K u r m a e v E.Z., F i n k e l s t e i n L.D. // Int. J. Mod. Phys. B. 1991. V. 5. N 8. P. 1097.
- [3] Г у б а н о в В.А., К у р м а е в Э.З. // Журнал структурной химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 134.
- [4] S t e i n e r P., H u f n e r S., J u n g m a n n A. et al. // Z. Phys. B. 1989. V. 74. P. 173.
- [5] Т а к а х а с х и Т., М а т с у я м а Н. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 6636.
- [6] L i s t R.S., A r k o A.J., B a r t l e t t R.J. et al. // Physica C. 1989. V. 159. P. 439.
- [7] F l a v e l l W.R., L a v e r t y J.H., L a w D.S.-L. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 2. P. 878.
- [8] W e l l s B.O., S h e n Z.-X., D e s s a u D.S. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 2. P. 882.
- [9] Г л е б о в с к и й А.А., К л е й м е н о в В.И., Л и с а ч е н к о А.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 9. С. 2031.
- [10] М о к с е е н к о И.Ф., Г л е б о в с к и й А.А., Л и с а ч е н к о А.А. // Поверхность: физика, химия, механика 1987. № 7. С. 116.
- [11] К л е й м е н о в В.И., Г а л л ь Л.Н., М е д ь н с к и й Г.С. // ПТЭ. 1986. № 6. С. 144.
- [12] G r a z h u l i s V.A., E m e l ' s h e n k o G.A., I o n o v A.M. // Physica Scripta. 1990. V. 41. P. 555.
- [13] Л и с а ч е н к о А.А., С к о р н я к о в Ю.Ф. // Поверхность. 1982. № 9. С. 54.

НИИ физики С.-Петербургского
университета

Поступило в Редакцию
7 июля 1992 г.