

ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ КЕРАМИК $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

*В. В. Бабенко, В. Г. Бутько, М. В. Добротворская, В. Ф. Першин,
Ю. Б. Полторацкий, И. М. Резник*

Обсуждается структура рентгеноэлектронных спектров керамик $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Показано, что некоторые особенности спектра изменяются при рентгеновском и ионном облучении образцов. Это позволило разделить чисто поверхностные и близкие к объемным вклады в спектр.

Исходя из неэмпирических расчетов распределения электронного заряда найдены отличия в энергиях связи остовных оболочек ионов, находящихся в неэквивалентных позициях решетки. Проведено сравнение теории с экспериментом. Показано, что, несмотря на близость расчетных эффективных зарядов ионов меди, различные кристаллических потенциалов в неэквивалентных кристаллографических позициях позволяет объяснить структуру спектра $Cu2p_{3/2}$.

Одним из важных методов исследования электронной структуры материалов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Сверхпроводящие керамики неоднократно изучались этим методом (см., например, [1-3]). РФЭС спектры могут быть интерпретированы в терминах зарядовых состояний ионов, которые используются в ряде феноменологических моделей высокотемпературной сверхпроводимости. Особенно много вопросов возникает в связи с зарядовыми состояниями меди и кислорода. Однако результаты экспериментов в этом отношении противоречивы. Это связано как с технологическими особенностями приготовления образцов и возможными изменениями их свойств в процессе исследования, так и с трудностями интерпретации спектров.

В данной работе получены РФЭС спектры сверхпроводящих керамик $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и исследовано их изменение при различных воздействиях. Кроме того, на основе модифицированного статистического метода [4, 5] были проведены неэмпирические расчеты химических сдвигов рентгеноэлектронных линий, что позволяет более аргументированно интерпретировать результаты эксперимента.

Рентгеноэлектронные спектры получены на спектрометре оригинальной конструкции [6]. Они подвергались математической обработке на ЭВМ, включающей в себя сглаживание, вычитание фона, итерационную развертку с целью удаления уширения линии возбуждающим излучением и разложение сложной линии на составляющие гауссианы. Сверхпроводящие керамики с $T_c = 94$ К готовились методом твердофазного синтеза и, по рентгенодифракционным данным, имели однофазную структуру $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($x \approx 0.8$). Исследования проводились на сколотых поверхностях, подготовленных непосредственно перед установкой в вакуумную камеру. Спектры различных образцов, синтезированных в одинаковых условиях, имели хорошую воспроизводимость. Изучались также их изменения при нагреве образцов в вакууме, ионной бомбардировке и рентгеновском облучении. На рис. 1 показаны нормированные на единицу спектры остовных оболочек $Y3d_{3/2}$, $3/2$, $Va3d_{3/2}$, $O1S$, $Cu2p_{3/2}$ поверхности $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Все они имеют сложную структуру, которую нельзя связать с неоднород-

ной подзарядкой поверхности (линия $C1S$ от углеродных загрязнений поверхности узкая, $\Delta E=1.2$, $E_{об}=285$ эВ).

Расщепление $3d$ -уровня иттрия связано со спин-орбитальным взаимодействием. В формировании структуры спектра $O1S$ оболочки кроме атомов решеточного кислорода участвуют адсорбированные атомы. Они

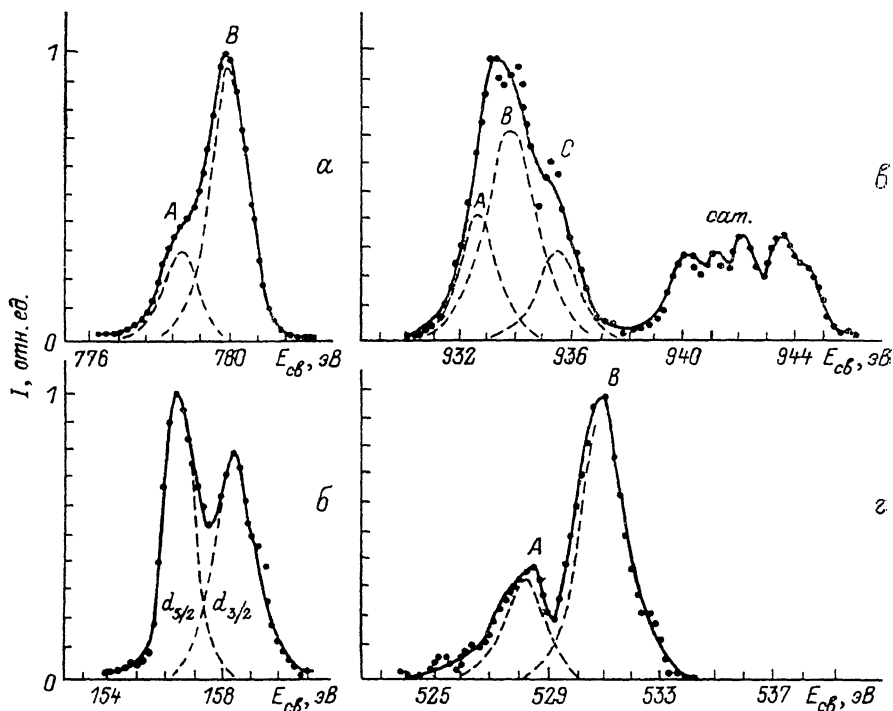


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры основных оболочек с поверхности сверхпроводящих керамик $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (sat. — спутник «shake-up»).

а — Ba $3d_{5/2}$, б — Y $3d$, в — Cu $2p_{3/2}$, г — O $1s$.

должны давать вклад в пик B ($E_{об}=531$ эВ). Обнаружено, что при нагреве образцов в вакууме и ионной бомбардировке интенсивность этого пика падает.

Сопоставление спектра $Cu2p_{3/2}$ с поверхности сверхпроводящих образцов со спектрами образцов, не прошедших окончательной обработки и не обладающих сверхпроводящими свойствами [7], а также со спектрами

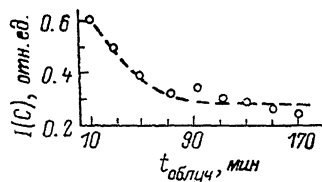


Рис. 2. Зависимость интенсивности пика C от времени облучения возбуждающим AlK_{α} -излучением ($h\nu=1486$ эВ).

Cu_2O ($E_{об}=932.6$ эВ), CuO ($E_{об}=934.0$ эВ), поведение спектра при ионном и рентгеновском облучении, результаты работ [3, 7] приводят к выводу о том, что при разложении сложного спектра в общем случае нельзя ограничиться двумя составляющими. Спектр разделяется на три пика: A и B с энергиями связи, близкими к энергиям связи $Cu2p_{3/2}$ в соединениях Cu_2O и CuO , и пик C, отстоящий от B на 1.6 эВ. Последовательная съемка спектров показала, что облучение образцов возбуждающим AlK_{α} -излучением приводит к уменьшению относительной интенсивности пика C (рис. 2). Уменьшается, хотя и в меньшей степени, относительная интенсивность пика B и спутника.

Сателлит «shake-up», сопровождающий линию $\text{Cu}2p_{3/2}$, также дает информацию о зарядовом состоянии меди в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Он связан с процессом переноса заряда от лиганда в незаполненную $3d$ -оболочку меди в конечном состоянии акта фотоэмиссии и отсутствует в фотоэлектронных спектрах одновалентных соединений меди [8]. Наличие сателлита в спектре керамики говорит о том, что в данном соединении $3d$ -оболочка меди участвует в образовании химической связи.

При ионной бомбардировке поверхности образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ структура спектра $\text{Cu}2p_{3/2}$ сильно меняется. Сателлит практически исчезает, а в главной линии остается один пик А с $E_{\text{св}}=932.6$ эВ. Нагрев образцов в вакууме приводит к такому же эффекту.

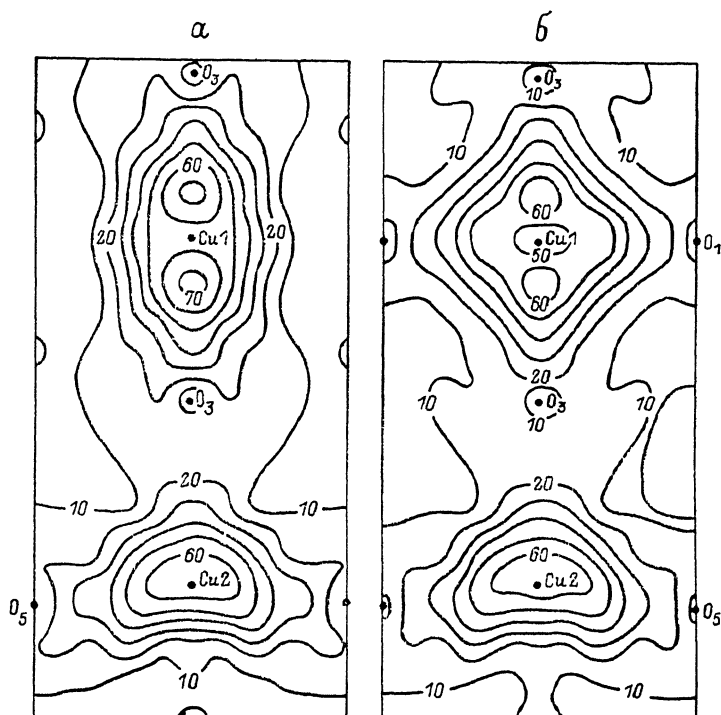


Рис. 3. Деформационная электронная плотность катионов в плоскости кислородного окружения Cu1 и Cu2 для $x=0$ (а) и 1 (б) (в электронах на ячейку).

Известно, что керамики в вакууме могут терять решеточный кислород [9]. Поэтому сколотая поверхность образца обеднена кислородом. После ионной бомбардировки, нагрева в вакууме, рентгеновского облучения увеличивается дефектность по кислороду в слое, из которого фотоэлектроны выходят без потерь энергии. При этом происходит уменьшение энергии связи электронов $2p_{3/2}$ оболочки меди. Подобные эффекты восстановления при облучении наблюдались и в других соединениях двух- и трехвалентной меди [10, 11]. Это позволяет заключить, что пик А связан с «поверхностной», обедненной кислородом, фазой.

И кислород, и медь занимают в элементарной ячейке кристаллографически неэквивалентные позиции [12], что может привести к химическому сдвигу остовных уровней и, следовательно, к расщеплению линий спектра. Благодаря малым размерам остовных оболочек изменением связанного с валентными электронами кристаллического потенциала в их пределах можно пренебречь. Тогда отличие энергий связи электронов глубоких уровней равно разнице самосогласованных потенциалов в соответствующих узлах. Знание распределения заряда валентных электронов [5] позволяет рассчитать потенциал (он складывается из псевдопотенциалов остовов и кулоновской и обменно-корреляционной составляющих межэлектрон-

ного взаимодействия). При $x=0, 0.6$ и 1.0 потенциал в узле Cu1 оказывается на 1.6, 1.3 и 1.7 эВ ниже, чем в узле Cu2, что и обуславливает разницу в энергиях связи остовных электронов соответствующих ионов в объемной фазе. При расчете структур с $x=0$ и $x=1$ полагалось, что вероятности заселения кислородных узлов в базисной плоскости равны 0 и 1 соответственно; при $x=0.6$ вероятности заселения были взяты из нейтронографических данных [12]. Наши результаты, в частности, показывают, что сдвиг уровней чувствителен к особенностям заполнения кислородных узлов.

Энергетическое положение пиков *B* и *C* в спектре $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и поведение спектра, описанное выше, позволяют идентифицировать их как сигналы от атомов меди в узлах решетки Cu2 и Cu1 соответственно. Найденное теоретически расщепление (1.3—1.7 эВ в зависимости от x) очень хорошо согласуется с наблюдаемым в эксперименте 1.6 ± 0.2 эВ.

Обычная интерпретация РФЭ спектров керамики основана на их сравнении со спектрами соединений с известной валентностью элементов. На этом основании пик *A* связывают с одновалентной медью и приписывают ионам заряд $+1$, *B* — двухвалентной (Cu^{2+}), *C* — трехвалентной (Cu^{3+}) [3]. Между тем, так определенное валентное состояние ионов необязательно отражает их эффективные заряды. Рассматриваемое нами соединение демонстрирует пример такого отличия. Расчеты показывают, что если для нахождения электронного заряда ограничиться областью сфер ионных радиусов, то оказывается, что эффективные заряды Cu1 и Cu2 практически равны (например, 1.55 и 1.52 для $x=0.5$). Однако распределения заряда в окрестности Cu1 и Cu2 отличаются существенно. На рис. 3 показана деформационная плотность катионов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (разность между полной электронной плотностью и суперпозицией зарядов нейтральных атомов кислорода, ионов Cu^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} в соответствующих узлах решетки). Эти различия являются естественным следствием неэквивалентности кристаллографических позиций и обуславливают несовпадение кристаллических потенциалов в узлах Cu1 и Cu2.

Ионы кислорода занимают четыре неэквивалентные позиции в элементарной ячейке. Их эффективные заряды близки к -1 [5]. Расчет разницы химических сдвигов $O1S$ уровней дает значение ≈ 0.8 эВ между позициями кислорода в окрестности иттрия (наименьшее значение энергии связи остовных электронов) и в базисной плоскости (наибольшее значение энергии связи, что отвечает наименьшей электроотрицательности этих ионов кислорода). Разрешение этих состояний экспериментально затруднено, в частности, из-за вклада в пик *B* сигнала от адсорбированного на поверхности кислорода (рис. 1).

В идеальной кристаллической структуре $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ все позиции бария эквивалентны. Поэтому сложную структуру линии $Ba3d_{3/2}$, которая наблюдается в спектре сверхпроводящих керамик, авторы работы [2] связали с наличием на поверхности фазы с большей, чем в объеме, концентрацией вакансий кислорода (пик *B*). При ионной бомбардировке интенсивность пика *B* растет. Однако рассчитанные изменения химических сдвигов линии бария при изменении x в объемной фазе от 0 до 1 не превышают 0.35 эВ. Для Cu1 и Cu2 получается величина такого же порядка. Таким образом, в поверхностной фазе, по-видимому, происходят более глубокие структурные изменения, чем простое уменьшение содержания кислорода в базисной плоскости.

В теоретических расчетах мы исходили из тройной перовскитоподобной ячейки $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Однако недавно было обнаружено упорядочение кислородных вакансий, приводящее к удвоению элементарной ячейки [13]. Это также может быть причиной усложнения структуры спектров. Количественные выводы возможны только после проведения детальных расчетов.

Авторы выражают благодарность В. П. Семиноженко за полезные замечания и постоянное внимание к работе.

- [1] Fujimori A., Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Okai B. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 16. P. 8814—8818; Garcia-Alvorado F., Moran E., Vallet M. et al. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 63. N 6. P. 507—511; Fjellvag H., Karen P., Kjekshus A., Grepstad J. K. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 64. N 6. P. 917—921.
- [2] Steiner P., Kinsinger V., Sander I., Siegwart B., Hüfner S., Politis C. // *Z. Phys. B-Condensed Matter*. 1987. V. 67. N 1. P. 19—23.
- [3] Steiner P., Hüfner S., Kinsinger V., Sander I. et al. // *Z. Phys. B-Condensed Matter*. 1988. V. 69. N 4. P. 449—458.
- [4] Резник И. М. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 11. С. 3496—3498.
- [5] Бабенко В. В., Бутко В. Г., Резник И. М. // *Препринт ДонФТИ АН УССР*. № 88-19. Донецк, 1988. 30 с.
- [6] Грицына В. Т., Першин В. Ф., Сидоренко Ю. В. // *Тез. докл. XII Всес. совещ. по рентгеновской спектроскопии*. Л., 1978. С. 232—233.
- [7] Добротворская М. В., Першин В. Ф., Полторацкий Ю. Б., Пузииков В. М., Семяноженко В. П. // *ДАН УССР, сер. А. Физ.-мат. и техн. науки*. 1988. № 2. С. 52—53.
- [8] Laan G. van d., Westra C., Haas C., Sawatzky G. A. // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. N 9. P. 4369—4380.
- [9] Шульга Ю. М., Рубцов В. И., Бородько Ю. Г., Зварыкина А. В., Лаухин В. Н., Топникой В. Н., Ягубский Э. Б., Хоменко А. Г. // *Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости*. Ч. 1. Свердловск, 1987. С. 134—136.
- [10] Panzner G., Egert V., Schmidt H. P. // *Surface Science*. 1985. V. 151. N 2/3. P. 400—408.
- [11] Steiner P., Kinsinger V., Sander I., Siegwart B., Hüfner S. et al. // *Z. Phys. B-Condensed Matter*. 1987. V. 67. N 4. P. 497—502.
- [12] Katano S., Funahashi S. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 6. P. 1046—1048.
- [13] Claillout C., Alario-Franco M. A. et al. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 65. N 4. P. 283—286.

НПО «Монокристаллреактив»
Харьков

Поступило в Редакцию
11 августа 1988 г.