

02; 05; 07

© 1992

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ЗАПОЛНЕННЫХ
СОСТОЯНИЙ $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (001) ВБЛИЗИ E_F
ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ($h\nu = 8.43$ эВ)
СПЕКТРОСКОПИИ

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

Энергетический спектр заполненных состояний $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$,

как и других купратных ВТСП-материалов, определяется гибри-
дизованными $Cu(3d)O(2p)$ орбиталями [1-4]. Ближайший к E_F пик
плотности состояний характеризуется энергией связи $E_{CB} = 3.5-4$ эВ.
Однако плотность состояний непосредственно на E_F и при $E_{CB} <$
 < 3.5 эВ отражает не только индивидуальные особенности конкрет-
ного материала, но и его ВТСП-характеристик. Так, методом УФ-
фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением в ФЭ-спектрах
 $Bi(2212)$ обнаружены пики при $E_{CB} = 0.3, 0.65, 1.65$ эВ, ин-
терпретация которых остается дискуссионной [5-7]. В ФЭ-спектрах
и спектрах энергетических потерь [8] $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ проявля-
ется слабый пик при $E_{CB} = 2.5$ эВ [8-10]. Резонанса возбуждения
в области $O2s$ не обнаружено [9], хотя он отчетливо проявляется
у $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7+s}$ [11]. Отмечена неустойчивость этого пика
к термообработке в сверхвысоком вакууме [8, 10], воздействию
адсорбции [10] и электронного пучка [8].

Для исследования энергетического спектра заполненных электрон-
ных состояний вблизи E_F разработан специализированный УФ($h\nu =$
 $= 8.43$ эВ) фотоэлектронный спектрометр [14], с помощью которого
выявлена тонкая структура электронных спектров $Y(123)$ и
 $Bi(2212)$ материалов [12, 16]. Целью настоящей работы было
детальное исследование электронной структуры $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$
вблизи E_F и ее изменений под влиянием термо- и фотоактивиро-
ванных процессов на поверхности.

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

Основные особенности специализированного спектрометра [12]
состоят в следующем.

Для возбуждения применен ксеноновый резонансный источник
($h\nu = 8.43$ эВ). Это ограничивает доступный для анализа диапазон
заполненных энергетических состояний $E_{CB} = h\nu - \varphi_T$ величиной $E_{CB} <$
 $< 4-5$ эВ (здесь φ_T - термоэлектронная работа выхода, которая
для исследованного образца изменялась в пределах 4-4.5 эВ).
Вместе с тем появляется возможность использования сапфирового

окна, которое позволило отделить источник от сверхвысоковакуумного объема камеры анализатора, а также снизить фон более коротковолнового излучения Xe до уровня $5 \cdot 10^{-4}$ от линии $h\nu = 8.43 \text{ эВ}$. Излучение падало под углом 60° к нормали, фотоэлектроны регистрировались нормально к поверхности образца. Энергоанализатор интегрального типа с задерживающим полем геометрии „плоскость-цилиндр с дном“ [14] имел разрешающую способность не хуже 80 мэВ. Воспроизводимость спектров по амплитуде была в пределах статистического разброса, по энергии — не хуже 20 мэВ. Типичная скорость счета открытого анализатора была $2 \cdot 10^3$ имп/с при уровне шумов 0.5 имп/с. Высокопроизводительная система откачки (насос „Орбитрон“ со скоростью откачки не менее 200 л/с и рабочим вакуумом $2 \cdot 10^{-10}$ Тор) при объеме спектрометра не более 0.5 л позволяла без прогрева установки получать вакуум $P < 10^{-9}$ Тор через 5–10 минут после начала откачки напущенного в камеру до $P = 0.1$ Тор газа. Использовали кислород высокой (99.99) чистоты. Состав газовой смеси контролировали непрерывно времяпролетным масс-спектрометром [13]. Предусмотрена дополнительная засветка образца (лампа ДРШ-100, плотность мощности $< 0.05 \text{ Вт/см}^2$, $h\nu = 5.3 \text{ эВ}$) непосредственно в камере образца. 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.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследовали монокристаллы $4 \times 3 \times 0.03 \text{ мм}^3 \text{ La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$,

выращенные бестигельной зонной плавкой, сколотые на воздухе по грани (001) и подвергнутые различным обработкам в вакууме или кислороде при $80 < T < 750 \text{ К}$. Чистую поверхность готовили длительным прогревом образца при $T = 500\text{--}700 \text{ К}$ в потоке особо чистого (99.99) кислорода при $P = 0.1$ Тор. Подобная методика очистки разработана ранее [15] для получения поверхностей оксидов с содержанием поверхностных загрязнений не более 10^{-6} монослоя. Ранее [8–10] в HeI ФЭ-спектрах и спектрах энергетических потерь обнаружили особенность при $E_{\text{CB}} = 2.4 \text{ эВ}$ и заметную интенсивность спектра на E_F . Значительно более структурны спектры, снятые с использованием линии $h\nu = 8.43 \text{ эВ}$. Анализ их эволюции в ходе обработок позволил выявить наличие максимумов при следующих энергиях связи: $E_{\text{CB}} = 0.3, 1.8, 2.2, 2.75, 3.4 \text{ эВ}$. Некоторые из них показаны на рис. 1 (кривые 1–4). С увеличением накопления отчетливо выявляется порог на E_F (рис. 1, кривая 4). Низкая плотность заполненных состояний на уровне E_F может быть связана с особенностями возбуждения фотоэмиссии при $h\nu = 8.43 \text{ эВ}$. Реальность существования пиков проявляется при анализе разностей спектров, снятых до и после различных обработок (рис. 2 и 3). Так, прогрев при 620 К 20 мин в O_2 ($P = 5 \cdot 10^{-1}$ Тор) образца, обез-

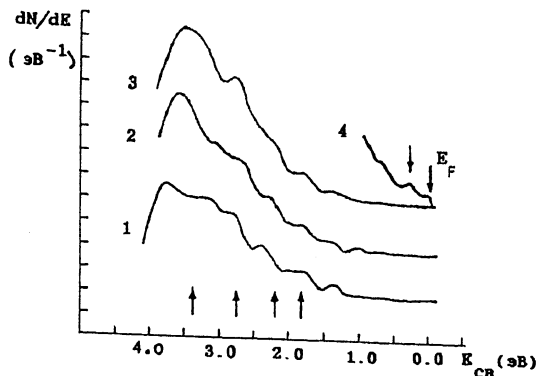


Рис. 1. ФЭ-спектры $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ после прогрева образца.

1 - в вакууме при 720 К 30 мин. Время накопления в точке t_H - 5 с. 2 - в O_2 при 620 К 20 мин, 0.5 Тор, t_H - 5 с; 3 - в O_2 при 720 К 20 мин, 0.5 Тор, t_H - 5 с; 4 - в вакууме при 620 К 30 мин, t_H - 1150 с.

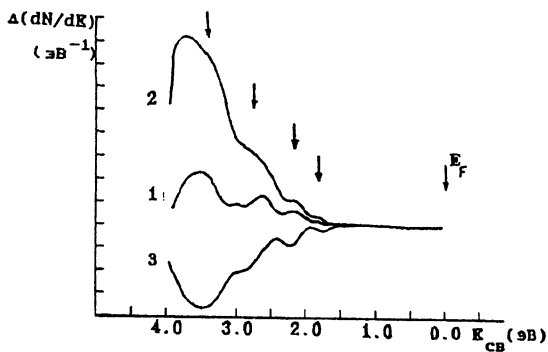


Рис. 2. Влияние условий термообработок на ФЭ-спектры $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

Приведены разностные спектры: 1 - O_2 , 620 К 20 мин, 0.5 Тор; 2 - O_2 , 720 К 20 мин, 0.5 Тор; 3 - вакуум, 720 К 30 мин, снят относительно спектра 2. Спектры 1, 2 сняты относительно спектра образца обезгаженного при 720 К 10 мин.

гаженного в сверхвысоком вакууме (720 К 10 мин), увеличивает фотоэмиссию из состояний с $E_{CB} = 1.8, 2.2, 2.75, 3.4$ эВ (рис. 2, кривая 1). Кроме того, на 0.2 эВ увеличивается термоэлектронная работа выхода ϕ , что обнаруживается по смещению границы спектра со стороны „медленных электронов“. Это изменение естественно связать с термостимулированной адсорбцией кислорода в заряженных

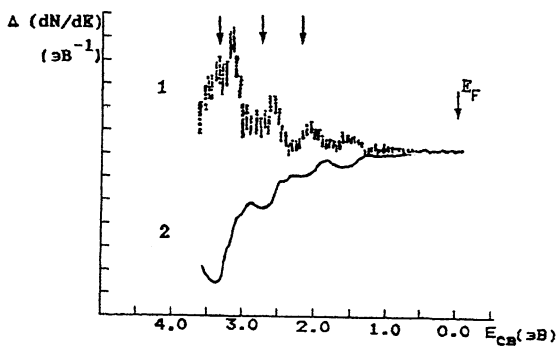


Рис. 3. Влияние условий фотообработок на ФЭ-спектры $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. Приведены разностные спектры: 1 - засветка в

кислороде 25 мин. 0.5 Тор. Спектр снят относительно образца, прогретого в вакууме при 520 К 35 мин. Разброс экспериментальных точек обусловлен статистической погрешностью. 2 - последующая засветка в вакууме 25 мин. Спектр снят относительно спектра 1.

формах. Дополнительный прогрев в O_2 (720 К, 20 мин, $P=0.5$ Тор) приводит к дальнейшему росту указанных пиков (рис. 2, кривая 3). Последующая термообработка в сверхвысоком вакууме при 720 К в течение 25 мин дает обратный эффект: интенсивность пиков $E_{св}=1.8, 2.2, 2.75, 3.4$ эВ падает (рис. 2, кривая 3), величина φ_T уменьшается на 0.2 эВ.

Аналогично прогреву действует и облучение образца УФ-лампой ДРШ-100. Так, засветка 25 мин в кислороде при $P=5 \cdot 10^{-1}$ Тор предварительно вакуумированного образца увеличивает интенсивность пиков при $E_{св}=2.2, 2.75, 3.4$ эВ (рис. 3, кривая 1). При этом увеличение φ_T на 0.1 эВ свидетельствует о заметной фотостимулированной адсорбции кислорода в заряженных формах (O^- , O_2^-). Последующая фотообработка в вакууме привела к уменьшению указанных пиков (рис. 3, кривая 2).

Таким образом, анализ эволюции пиков в ходе термофотоактивированных обработок поверхности позволяет выявить тонкую структуру ФЭ-спектра в области $E_{св} < 4$ эВ. Наряду с наблюдавшейся ранее [8-10] особенностью на 2.4 эВ обнаружены пики с $E_{св}=0.3, 2.0, 2.75, 3.4$ эВ. Возможность их обнаружения обусловлена, по-видимому, более высоким, чем в работах [8-10], разрешением прибора, возможностью создания контролируемых изменений газовой фазы над образцом и, вероятно, особенностями возбуждения электронов при $h\nu=8.43$ эВ. При такой энергии конечные состояния лежат на 4-5 эВ выше E_F , не достигая максимума пика $La4f$. Пик 2.4 эВ практически совпадает с пиком 2.5 эВ, который наблюдали в широком диапазоне энергий возбуждения 18-40 эВ. По этой при-

чине он не может быть связан со структурой зоны конечных состояний или особенностями матричного элемента перехода. Этот пик и вся обнаруженная структура естественно объясняются, если эмиссия идет с уровней, которые в значительной степени обусловлены орбиталями, локализованными на кислороде.

Изменение интенсивности пиков вызвано обеднением или насыщением поверхности кислородом при термо- или фотообработке. Ранее аналогичный эффект наблюдали на керамике $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [12]. Отсутствие большей части пиков в HeI спектрах обусловлено, по-видимому, влиянием структуры широкого энергетического спектра конечных состояний. Обращает внимание высокая эффективность фотоактивированной обработки, что позволяет регулировать заполнение состояний вблизи E_F , не изменяя температуры образца. Это может быть полезно для технологии формирования структур с использованием $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ -пленок.

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

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] P i c k e t t W.E. // Rev. 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, В. 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] T a k a h a s h i T., M a t s u y a m a H. 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. // Phys. 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] G r a z h u l i s V.A., E m e l ' c h e n k o G.A., I o n o v A.M. // Phys. Scripta. 1990. V. 41. P. 555.
- [9] K u r t z R.L., R o b e y S.W., S t o c k - b a u e r R.L. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 7. P. 4768.
- [10] K u r t z R.L., S t o c k b a u e r R.L., M a d e y Th.E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7936.
- [11] L i n d b e r g P.A., S h e n Z.-X., H u a n g J. et al. // Sol. State Comm. 1989. V. 69. N 1. P. 27.

- [12] 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. В. 9. С. 2031.
- [13] М о и 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.
- [14] К л е й м е н о в В.И., Г а л л ь Л.Н., М е д ы н с к и й Г.С., Х а с и н Ю.И. // ПТЭ. 1986. В. 6. С. 144.
- [15] 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.
- [16] А п р е л е в А.М., Л и с а ч е н к о А.А., И о н о в А.М. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 23.

Поступило в Редакцию
8 июля 1992 г.