

нент и заметным уширением второй стоксовой компоненты по сравнению с первой. Исследовалось также двухмодовое ОВ в режиме ВКР, когда отсутствовал сопутствующий четырехфотонный параметрический процесс, приводящий к расщеплению линии накачки и стоксовых компонент ВКР. Наблюдавшееся нами в ООВ явление расщепления присутствовало в первой стоксовой полосе ВКР в двухмодовом ОВ длиной 50 м, при этом частотный сдвиг составил около 50 см^{-1} . Причиной наблюдавшегося нами нового явления представляются неоднородности ОВ, которые могут проявляться, в частности, в виде нерегулярностей диаметра сердцевины с малым пространственным периодом [1]. Известно теоретическое рассмотрение вынужденного рассеяния Манделъштама-Бриджюэна в рассеивающих средах большой длины с учетом влияния неоднородностей среды [2], предсказывающее эффект модуляции частоты стоксова излучения. Модуляция частоты проявляется в этом случае в появлении дополнительной частотной составляющей стоксова излучения с частотой, большей частоты накачки на величину, зависящую от пространственного периода изменения поперечного сечения ОВ и характерна лишь для нелинейного режима распространения света в ОВ. Предсказанный эффект позволяет предположить существование модуляции частоты стоксова излучения для ВКР света в ООВ, что наблюдалось нами в эксперименте.

Следует отметить, что обнаруженное явление расщепления стоксовой компоненты ВКР в ОВ может быть использовано для определения периодических неоднородностей в ОВ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] М и д в и н т е р Д.Э. Волоконные световоды для передачи информации. М.: Радио и связь, 1983.
- [2] Б е н е н с о н З.М., Я к о в л е в а Т.В. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 2267.

Ленинградский
политехнический институт
им. М.И. Калинина

Поступило в Редакцию
21 декабря 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 5
02

12 марта 1989 г.

БОМБАРДИРОВКА ИОНАМИ КИСЛОРОДА В РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ОКСИДОВ МЕДИ

Ю.Ю. Л е б е д и н с к и й, В.И. П у т л я е в,
В.И. Т р о я н, Е.В. Ч у б у н о в а

В связи с открытием высокотемпературных сверхпроводников $La-Sr-Cu-O$, $Y-Ba-Cu-O$ [1, 2] в настоящее время вызывает интерес спектроскопия окисных соединений меди. Достаточно акту-

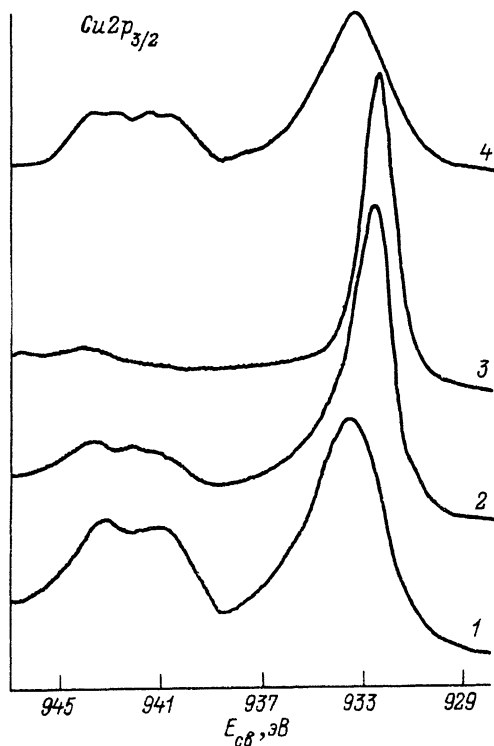


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры $Cu 2p_{3/2}$.

1 - поверхности CuO , 2 - CuO после травления ионами O^+ ,
 3 - CuO после травления Ar^+ , 4 - образца $KCuO_2$.

альным остается вопрос о существовании смешанной валентности меди в этих соединениях. В большинстве работ по рентгеноэлектронной спектроскопии сверхпроводников исследовалась только поверхность зерен [3, 4]. Валентные состояния элементов в этом случае могут отличаться от объемных из-за наличия поверхностных загрязнений. Известно, что травление ионами инертных газов понижает степень окисления меди в окислах [5] и поэтому не может применяться в РФЭС исследованиях соединений меди. Для очистки поверхности и исследования внутренних слоев зерен сверхпроводящих керамик ранее было предложено применять травление ионами кислорода [6]. Предполагалось, что такое травление не понижает степень окисления меди в этих соединениях. Однако не исключено, что травление химически активными ионами O^+ , как указывалось в [5], приводит к повышению степени меди в окисных соединениях. В

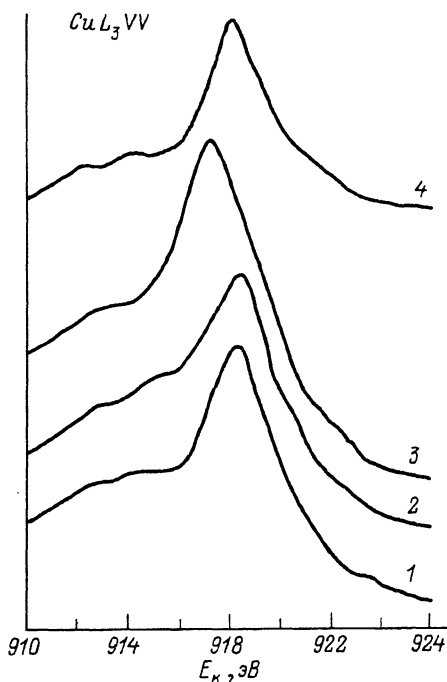


Рис. 2. Оже линия CuL_3VV .

1 - поверхности CuO , 2 - CuO после травления ионами O^+ ,
3 - CuO после травления ионами Ar^+ , 4 - образца $KCuO_2$.

настоящей работе проведены РФЭС исследования образцов Cu_2O , CuO и $KCuO_2$ при бомбардировке ионами кислорода с энергией 3 кэВ. Регистрировались фотоэлектронные линии $Cu2p$, $Cu3p$, $O1s$ и оже-линия CuL_3VV . Исследования проводились на электронном спектрометре XSAM-800 с энергетическим разрешением 1 эВ по линии $Ag3d_{5/2}$ в вакууме 10^{-10} Тор. Спектры возбуждались излучением $MgK\alpha$. Образцы представляли собой порошки исследуемых веществ, впрессованных в фольгу In . Оксокупрат калия $KCuO_2$ синтезирован из $KHCO_3$ и CuO отжигом при $450^\circ C$ в токе кислорода в течение 3-х суток с промежуточным перетиранием шихты. По данным рентгенофазового анализа (РФА) образец однофазен. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматизированного $Co-K\alpha$ излучения. Для идентификации фаз использовались данные картотеки ASTM. Под действием влаги воздуха $KCuO_2$ разлагается с выделением кислорода [7],

Значения энергий связи фотоэлектронных линий и кинетических энергий оже-линий CuL_3VV эталонных образцов (эВ)

	$Cu2p_{3/2}$	$Cu3p$	CuL_3VV	$O1s$
Cu	932.6	74.8	918.8	
Cu_2O	932.6	75.2	917.0	530.2
CuO поверхность	933.7	76.2	918.1	531.5
CuO		75.7	918.3	529.8
$KCuO_2$		76.5	918.2	531.3

поэтому были приняты меры для защиты образца от атмосферной влаги и CO_2 .

Принято считать, что пик $Cu2p$ различен в CuO и Cu_2O , причем в CuO наблюдается сдвиг пика на 1 эВ относительно Cu_2O и появляется пик „встряски“ [8, 9]. В работах, исследующих CuO , приводятся спектры окисла без какой либо обработки. Анализируемый в этом случае тонкий поверхностный слой ~ 20 Å дает информацию о химическом состоянии атомов меди на поверхности, которое может отличаться от объемного. Применяемое нами травление ионами O^+ позволяет получить новую информацию о линии $Cu2p$ в объеме окиси меди.

На поверхности CuO линия $Cu2p_{3/2}$ имеет $E_{CB}=933.7$ (рис. 1.1), что совпадает с данными работ [8, 9]. Однако при травлении ионами O^+ (рис. 1.2) спектр резко изменяется: пик сужается, сдвигается в сторону меньших энергий связи и его максимум соответствует $E_{CB}=932.8$ эВ. Кроме того изменяется форма и интенсивность пика „встряски“. Такой же результат наблюдается при прогреве образца до $200^\circ C$ в вакууме. Эти изменения нельзя связать с восстановлением CuO до Cu_2O в поверхностном слое, т. к. при травлении ионами O^+ оже-пик CuL_3VV имеет $E_K=918.3$ эВ (рис. 2.2) и на спектре не появляется пик с $E_K=917$, соответствующий Cu_2O . Только при травлении образца CuO ионами Ar^+ (рис. 1.3 и рис. 2.3) или прогреве в вакууме при температурах выше $300^\circ C$ на спектре CuL_3VV появляется пик с $E_K=917$ эВ. Таким образом, можно сделать вывод, что после травления ионами O^+ мы регистрируем спектры меди в CuO , очищенной от поверхностных загрязнений, но не восстановленной до Cu_2O .

Расчеты стехиометрического отношения Cu/O до и после травления CuO подтверждают сделанные выводы.

В качестве эталонного образца, в котором вся медь находится в трехвалентном состоянии, использовался $KCuO_2$. В этом образце линия $Cu2p_{3/2}$ имеет $E_{CB}=933.8$ как на поверхности, так и после травления ионами O^+ . При этом оже-линия CuL_3VV имеет максимум с $E_K=918.2$ эВ.

Значения энергий связи линий $Cu2p_{3/2}$, $Cu3p$, $O1s$ и кинетических энергий CuL_3VV , полученные на эталонных образцах, сведены в таблицу.

Калибровка проводилась по пику $C1s$ с $E_{CB}=285$ эВ. Для калибровки значений E_{CB} и E_K образца $KCuO_2$ использовалась фотоэлектронная линия золота $Au4f_{7/2}$ ($E_{CB}=84$ эВ), напыленного на поверхность образца в камере спектрометра до и после травления ионами O^+ .

Проведенные исследования показали, что травление ионами кислорода не восстанавливает и не доокисляет оксиды меди и может применяться для очистки поверхности при РФЭС исследованиях.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] B e d n o r z J.G., M ü l l e r K.A. // Z. Phys. B. 1986. V. 64. P. 189.
- [2] W u M.K., A s h b u r n J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908.
- [3] S t e i n e r P., K i n s i n g e r V. et al. // Z. Phys. B - Cond. Matt. 1987. V. 67. P. 497; K a c h e l T., S e n P. et al. // Z. Phys. B - Cond. Matt. 1988. V. 70. P. 137.
- [4] B i a n c o n i A., C o n g i u A. et al. // Sol. State. Commun. 1987. V. 63. N 12. P. 1135.
- [5] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой, вып. 2 / Под ред. Р. Бериша, М.: Мир, 1985.
- [6] А л е к с а н д р о в А.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46 (приложение). С. 181.
- [7] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник, вып. 5, Двойные системы. Л.: Наука, 1987.
- [8] M c i n t y r e M.S., R u m m e r y T.E., C o o k M.G., O w e n D. // J. of Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 1165.
- [9] G a a r e n s t r o o m S.W., W i n o g r a d N. // J. of Chem. Phys. 1977. V. 67. N 8. P. 856.

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию
25 октября 1988 г.