

**Наймушина Екатерина Александровна.**

УДК 538.945

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО  
СТРОЕНИЯ СЛОЖНЫХ МЕДНЫХ ОКСИДОВ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ  
СОСТОЯНИИ**

Специальность 01.04.01. – приборы и методы экспериментальной физики

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в лаборатории электронной спектроскопии Института физики поверхности при Удмуртском государственном университете.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Шабанова И.Н.**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Домашевская Э.П.**

доктор химических наук  
профессор **Кодолов В.И.**

**Ведущая организация:** РНЦ "Курчатовский институт" г.Москва

Защита состоится 24 июня 2004 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.275.03 при Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета.

Автореферат разослан        мая 2004 г.

**Ученый секретарь диссертационного совета**  
кандидат физико-математических наук,  
доцент

Крылов П.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости явилось одним из наиболее ярких событий в физике твердого тела XX века и вызвало огромное число исследований, направленных, как на совершенствование технологии получения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние и изучение их физико-химических характеристик, так и на попытки понять природу и механизм ВТСП. Такое внимание исследователей обусловлено особыми физико-химическими свойствами сложных оксидных соединений и той значительной ролью, которую они могут играть в электронике, электротехнике, при создании новых технических устройств.

Интерес к ВТСП не ослабевает и в настоящее время. Использование новейших методов исследования позволило получить разностороннюю информацию о природе и различных свойствах ВТСП. Большое внимание уделяется изучению электронной структуры этих материалов, так как очевидно, что именно особенностями электронного строения обусловлено столь интересное явление.

Но, несмотря на большое число исследований, работы по изучению электронной структуры ВТСП в сверхпроводящем состоянии встречаются крайне редко. Кроме того, имеются большие разногласия в описании структуры не только сверхпроводящего состояния ВТСП - систем, но и их нормального состояния при температуре выше критической. Тем самым становится очевидной необходимость проведения детального сравнительного исследования электронной структуры в ВТСП сверхпроводящем и не сверхпроводящем состоянии с применением современных экспериментальных методов анализа.

Одним из наиболее мощных прямых методов изучения электронной структуры вещества является фотоэлектронная спектроскопия.

В лаборатории электронной спектроскопии УдГУ совместно с ФТИ УрО РАН разработаны и созданы первые отечественные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры с автоматизированной системой управления по основным параметрам не уступающие лучшим зарубежным электростатическим спектрометрам (аппаратурное разрешение 0.1 эВ, светосила 0.1 %). Преимущество электронного магнитного спектрометра по сравнению с электростатическими спектрометрами, заключается в конструктивном отделении энергоанализатора магнитного типа от вакуумной камеры спектрометра, что, позволяет применять различные способы воздействия на образец в вакууме, непосредственно во время снятия спектров. Т.е. охлаждение образца или механическая чистка поверхности образца от загрязнений не ухудшают разрешение спектрометра.

В связи с выше сказанным целью работы заключалась в развитии метода РЭС для исследования химического строения (электронной структуры, химической связи элементов, ближнего окружения атомов и качественного и

количественного элементного анализа) высокотемпературных сверхпроводников на основе меди в сверхпроводящем состоянии. В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Разработка методики получения спектров высокотемпературных сверхпроводников в сверхпроводящем состоянии:
  - a. создание приспособлений для охлаждения образцов до температуры жидкого азота и отработка методики получения спектров при понижении температуры.
  - b. создание приспособлений и отработка методики механической очистки поверхности образцов от загрязнений в сверхвысоком вакууме при температуре жидкого азота.
  - c. выбор электронных спектров внутренних уровней и режимов их съемки для проведения исследований.
2. Определение параметров рентгеноэлектронных спектров ответственных за переход системы в сверхпроводящее состояние на примере эталонной ВТСП системы Y-Ba-Cu-O по спектрам внутренних уровней Cu3p, Ba3d, Ba4d, O1s, Y3d, и спектрам валентных полос:
  - a. развитие методики идентификации Cu3p-, Ba3d- спектров исследуемых систем с использованием эталонных образцов: Cu, CuO; Cu<sub>2</sub>O; BaO и разложения спектров на составляющие при помощи программы, основанной на методе наименьших квадратов.
  - b. Изучение влияния понижения температуры от комнатной до температуры жидкого азота на химическое строение системы Y-Ba-Cu-O.
  - c. Исследование соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> при различном содержании кислорода x = 6; 6,75; 6,95.
  - d. Исследование соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> для случая замещения части атомов Cu атомами Ag.
  - e. Сравнительное исследование тонких текстурированных пленок и объемных поликристаллических образцов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>
3. Создание модели изменения химического строения при переходе системы в сверхпроводящее состояние на основании полученных закономерностей изменения параметров рентгеноэлектронных спектров.
4. Применение модели перехода в сверхпроводящее состояние в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O для сравнительного исследования сверхпроводящих характеристик (T<sub>c</sub>) в ряду Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, BiSrCaCu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, BiSrCaCu<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub>

Все исследуемые в работе образцы были получены и аттестованы в Воронежском государственном университете.

### **Научная новизна**

Разработана методика применения метода РЭС для исследования ВТСП при температуре жидкого азота с использованием эффективной механической очистки поверхности образцов от загрязнений.

-Впервые в рамках одной работы проведено систематическое исследование химического строения тонких текстурированных пленок и объемных поликристаллических образцов системы Y-Ba-Cu-O с различным содержанием кислорода в кристаллической решетке и допированных серебром, а также образцов системы Bi-Sr-Ca-Cu-O в сверхпроводящем и не сверхпроводящем состояниях.

-На основании исследования эталонных образцов системы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  определены параметры рентгеноэлектронных спектров ответственные за переход в сверхпроводящее состояние:

-Установлено, что в сверхпроводящем состоянии в химической связи атомов меди и кислорода возрастает ковалентная составляющая за счет гибридизации d(Cu)- и p(O)-валентных электронов. О чем свидетельствует изменение формы спектра валентной полосы, отражающего распределение d-электронной плотности атомов меди, и приобретающего основные черты p-электронной плотности атомов кислорода ( $O_z$ ).

-Впервые установлено, что с повышением содержания кислорода при комнатной температуре в ВТСП  $YBa_2Cu_3O_x$  при  $x=6; 6,75; 6,95$  увеличивается количество атомов меди в состоянии  $Cu^{2+}$  за счет уменьшения количества атомов меди в  $Cu^{3+}$  состоянии, что коррелирует с увеличением  $T_c$ .

-Установлено что при переходе в сверхпроводящее состояние основную роль в образовании гибридизированной связи с атомами кислорода выполняют атомы меди в состоянии близком к  $Cu^{2+}$ .

-Установлено, что при переходе в сверхпроводящее состояние растет степень окисления части атомов бария, что вероятно связано с увеличением количества атомов кислорода в ближнем окружении атомов бария.

-Впервые проведено исследование изменения сверхпроводящих характеристик ( $T_c$ ) в ряду  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ,  $BiSrCaCu_3O_8$ ,  $BiSrCaCu_2O_{5,5}$  на основании полученных закономерностей рентгеноэлектронных спектров, характерных для перехода в сверхпроводящее состояние.

### **Научная и практическая значимость работы:**

1. Расширена область применения метода РЭС для изучения систем ВТСП в сверхпроводящем состоянии.
2. Полученные экспериментальные данные позволили создать на основе выявленных закономерностей модель изменения химического строения при переходе системы в сверхпроводящее состояние, которая может быть использована в дальнейшем для объяснения ряда механизмов высокотемпературной сверхпроводимости
3. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля за процессом синтеза новых ВТСП.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработка метода РЭС для исследования систем ВТСП в сверхпроводящем состоянии и определение параметров спектров, характерных для сверхпроводящего состояния на основе исследования эталонных образцов системы Y-Ba-Cu-O
2. Создание модели изменения химического строения ВТСП на основе сложных медных оксидов при переходе в сверхпроводящее состояние на основе параметров рентгеноэлектронных спектров.
3. На основе созданной модели показано уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние в ряду  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5,5}$

**Апробация работы:**

- Шестой международный семинар “High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering”. MSU HTSC-VI, Москва 2001;
- 9<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA’2001, Avignon, France, 2001;
- Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2001;
- Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОМА-2002, Сочи, 2002;
- 15th International Symposium on Superconductivity Yokohama, Japan, 2002;
- 10<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA’03, Berlin, Germany, 2003;
- International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure ICES-9, Uppsala, Sweden, 2003;
- European Vacuum Congress EVC-8, Berlin, Germany, 2003;

**Публикации:** По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 7 тезисов

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, включающего 124 источника. Работа изложена на 164 страницах, содержит 45 рисунков и 13 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение.

В вводной части диссертации отмечается актуальность темы исследования, определена цель работы, сформулированы задачи, решаемые в диссертации. Выделены основные результаты, показана их научная новизна, научная и практическая ценность, приводятся основные положения, защищаемые в работе, излагается структура диссертации.

### Первая глава.

В первой главе приведена классификация ВТСП на основе сложных медных оксидов, представлены данные по структуре, методам получения и исследования атомной и электронной структуры оксидных ВТСП. А также обоснованы цель и задачи настоящей работы.

### Вторая глава.

Во второй главе описываются основные принципы метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), его возможности, преимущества и недостатки. Обосновывается выбор метода РЭС для исследования высокотемпературных сверхпроводников.

Работа проводилась на уникальном в мировой практике автоматизированном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре. Приводится конструкция и принцип действия прибора.

Метод РЭС позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь элементов и определять ближнее окружение атомов и качественный и количественный элементный анализ. Поэтому метод РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра является наиболее подходящим для решения поставленных задач.

Третья глава посвящена развитию метода РЭС для исследования высокотемпературных сверхпроводников в сверхпроводящем состоянии.

Представлены приспособления для охлаждения образцов до температуры жидкого азота и очистки поверхности образца в сверхвысоком вакууме, а также методическая часть по выбору метода очистки поверхности и получения спектров при температуре жидкого азота, режимов съемки рентгеноэлектронных спектров, устранению эффектов зарядки образцов, по обработке и расшифровке спектров.

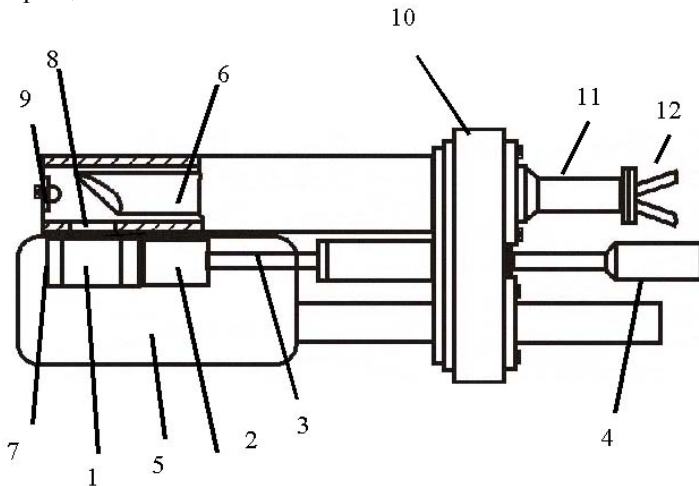
Для исследования охлажденного плоского образца была изготовлена приставка к рентгеновской трубке, которая позволяет охлаждать образцы в вакууме до температуры жидкого азота с одновременной эффективной механической очисткой поверхности образца от загрязнений и регистрацией спектров. На рис.1 показан общий вид рентгеновской трубки с приставкой. Исследуемый образец (1) размером 10-15-2 мм закрепляется в держателе 7. На штоке (3) крепится вольфрамовая щетка (сменный нож) (2). С помощью рукоятки (5), расположенной вне вакуумной камеры, шток передвигается вдоль поверхности образца, и закрепленная на штоке вольфрамовая щетка послойно снимает верхний слой образца. Сосуд для хладагента (13) изготовлен из меди. В качестве хладагента используется жидкий азот. Кроме того возможно

использование других охлаждающих жидкостей: жидкие кислород, водород, воздух, хладон.

Исследуемый образец (1) находится в непосредственном контакте с хладагентом. Температура образца в установленном режиме соответствует температуре хладагента.

Для отработки методики очистки поверхности образцов при понижении температуры от слоя углеводородов, адсорбированных газов и окисной пленки были исследованы спектры образцов, не содержащих в своем составе кислород (Fe, Fe-Si) и исследуемых в работе ВТСП системы Y-Ba-Cu-O.

**Рис. 1.** Рентгеновская трубка с приставками для механической чистки и охлаждения образца



- |                         |                              |
|-------------------------|------------------------------|
| 1. Образец              | 7. Держатель образца         |
| 2. Вольфрамовая щетка   | 8. Окно рентгеновской трубки |
| 3. Шток                 | 9. Катод                     |
| 4. Рукоятка             | 10. Корпус                   |
| 5. Сосуд для хладагента | 11. Изолятор                 |
| 6. Анод                 | 12. Охлаждение анода         |

Исследуемые образцы представляли собой непроводящие системы, на поверхности которых при воздействии рентгеновского луча возникает положительный заряд. Поэтому, чтобы исключить влияние эффектов зарядки, устанавливалась алюминиевая сетка на пути прохождения рентгеновского излучения между анодом рентгеновской трубки и поверхностью образца, которая позволила избавиться от зарядки, не уменьшая интенсивности спектров. Предлагаемый метод избавления от зарядки образца оказался эффективным, о чем можно было судить по полученным спектрам.



Для того чтобы получить узкие, хорошо разрешенные спектры, необходимо было подобрать оптимальный режим съемки спектров. С одной стороны необходимо было повысить интенсивность спектров, т.е. увеличить режим и устранить эффект зарядки, а с другой стороны – избежать разогрева подложки и образца.

С целью изучения состояния атомов меди в  $YBa_2Cu_3O_{7.6}$  исследовались эталонные образцы Cu,  $Cu_2O$  и  $CuO$ . Исследовались  $Cu2p$  и  $Cu3p$  спектры меди. Спектр  $Cu3p$  имеет более сложную форму, чем  $Cu2p$  спектр из-за спин-орбитального расщепления ( $\sim 2,2$  эВ). Но он более предпочтителен для изучения, т.к. дает информацию о более глубоких слоях исследуемого материала, чем  $Cu2p$  спектр, и загрязнения в меньшей степени отражаются в нем.

На основе полученных данных (табл.1) была отработана методика разложения спектров на составляющие при помощи программы, основанной на методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладываются энергетическое положение, ширина на полувысоте составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществлялось функцией Лоренца с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляет 0,1 эВ. Вычитание интенсивности фона проводилось по стандартной методике, предложенной Д.А. Ширли [1]. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%.

**Таблица 1.**

Параметры составляющих  $Cu2p$  и  $Cu3p$  спектров эталонных образцов

	Cu2p		Cu3p	
	ШПВ, эВ	$\Delta E_{св}$ , эВ	ШПВ, эВ	$\Delta E_{св}$ , эВ
Cu ( $Cu^{0+}$ )	1.1±0.1	-	2,5±0.1	-
$Cu_2O$ ( $Cu^{1+}$ )	1.4±0.1	-	2,5±0.1	-
$CuO$ ( $Cu^{2+}$ )	3.2±0.1	0,8±0.1	3±0.1	1,8±0.1
$Cu^{3+}$ [2]	1.6±0.1	2,1±0.1	2.7±0.1	4±0.1

ШПВ - ширина на полувысоте спектра;  $\Delta E_{св}$  - химический сдвиг;

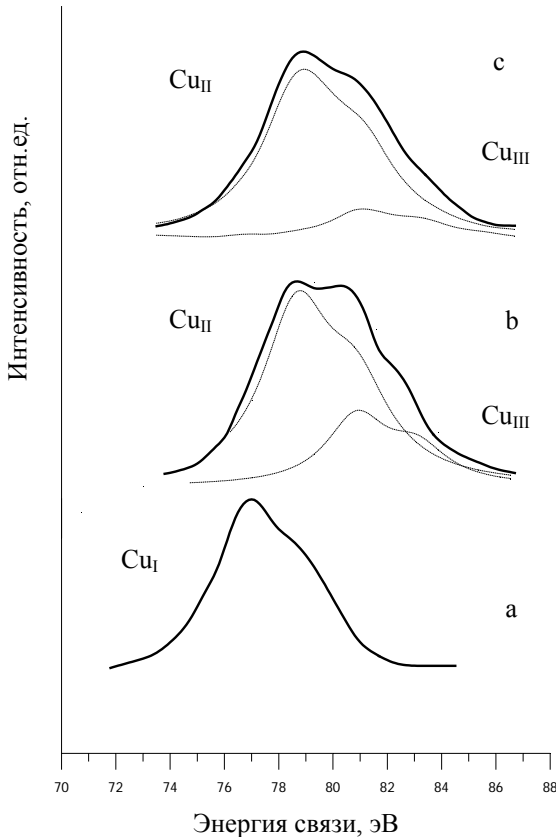
#### ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА.

Заключительная глава посвящена определению параметров рентгеноэлектронных спектров ответственных за переход системы в сверхпроводящее состояние на основе исследования системы Y-Ba-Cu-O и созданию на основании полученных закономерностей модели изменения химического строения при переходе системы в сверхпроводящее состояние.

Было проведено систематическое исследование электронной структуры тонких текстурированных пленок и объемных поликристаллических образцов эталонной системы Y-Ba-Cu-O с различным содержанием кислорода в

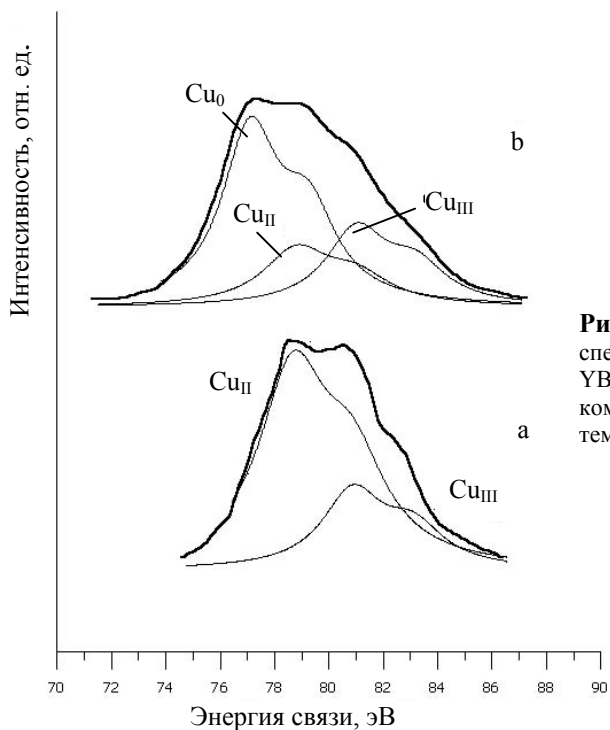
кристаллической решетке и допированных серебром при комнатной температуре и температурах ниже критической.

Было показано, что при комнатной температуре в ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  (рис.2) атомы меди находятся в двух зарядовых состояниях близких к  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}_{\text{II}}$ ) и  $\text{Cu}^{3+}$  ( $\text{Cu}_{\text{III}}$ ). С увеличением содержания кислорода до  $x = 7$ , в  $\text{Cu}3p$  спектре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  уменьшается составляющая  $\text{Cu}^{3+}$  ( $\text{Cu}_{\text{III}}$ ) и растет  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}_{\text{II}}$ ). При  $x$  близком к 7 составляющая  $\text{Cu}_{\text{III}}$  в спектре отсутствует, и спектр  $\text{Cu}3p$  преимущественно состоит из составляющей  $\text{Cu}^{2+}$ . Учитывая, что с ростом  $x$ , увеличивается и  $T_c$ , можно сказать, что, по-видимому, именно состояние меди, близкое к двухвалентному, ответственно за переход в сверхпроводящее состояние.



**Рис. 2.**

Рентгеноэлектронные спектры  $\text{Cu}3p$  линии меди полученные при комнатной температуре для: а)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ; б)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,75}$ ; в)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$



**Рис. 3.** Рентгеноэлектронные спектры Cu3p линии меди для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,75}$  полученные при комнатной температуре (а) и при температуре жидкого азота (b).

В соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , не обладающем высокотемпературной сверхпроводимостью, атомы меди находятся только в одновалентном состоянии (рис.2а), и положение максимума спектра совпадает с максимумом, полученным от  $\text{Cu}_2\text{O}$  (77 эВ).

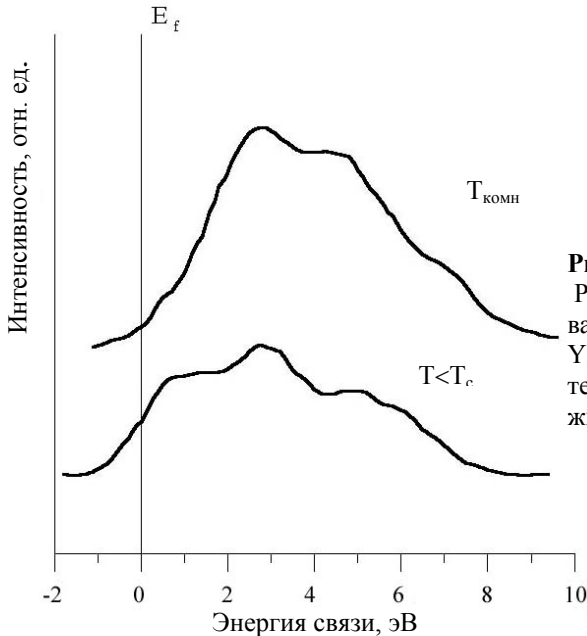
При понижении температуры системы до температуры ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние составляющая спектра Cu3p, соответствующая  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшается и растет составляющая  $\text{Cu}_0$  (рис.3b), совпадающая с положением максимума спектра от чистой меди. Это может быть объяснено или образованием кислородных вакансий около части атомов меди, или появлением гибридных Cu-O связей без переноса заряда между атомами Cu и O. Причем в этой связи участвуют атомы  $\text{Cu}^{2+}$ , так как относительная интенсивность максимума спектра, связанная с  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшается при переходе в сверхпроводящее состояние. Чем выше интенсивность составляющей  $\text{Cu}^{2+}$  при комнатной температуре, тем выше интенсивность составляющей  $\text{Cu}_0$  в сверхпроводящем состоянии (табл.2). Спектр Cu3p соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  остается без изменений.

Для того, чтобы понять природу максимума  $\text{Cu}_0$ , исследовались рентгеноэлектронные спектры валентных полос.

Сравнение спектров РЭС при комнатной температуре и температуре жидкого азота показывает (рис.4), что форма спектров изменилась по существу в области 0-1,5 эВ у уровня Ферми. При температурах ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние интенсивность рентгеноэлектронного спектра в этой области резко возрастает. Сравнивая наши результаты с литературными данными по рентгеновским эмиссионным и рентгеноэлектронным спектрам валентных полос  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [3] и расчетными парциальными плотностями состояний [4] для каждого типа атомов, можно сделать вывод об усилении гибридизации  $d(\text{Cu}1)-p(\text{O}_z)$  электронов меди и кислорода при  $T < T_c$ , т.к. черты, характерные для распределения  $p$ -электронной плотности состояний кислорода  $\text{O}_z$ , проявляют себя в форме спектра валентной полосы, отражающего распределение электронной плотности  $d$ -состояний меди. Сильная гибридизация  $\text{Cu}3d$ - и  $\text{O}2p$ - состояний из-за большего перекрытия  $\text{Cu}3d$ - и  $\text{O}2p$ -орбиталей возможна при сближении атомов меди  $\text{Cu}1$  и кислорода  $\text{O}_z$ .

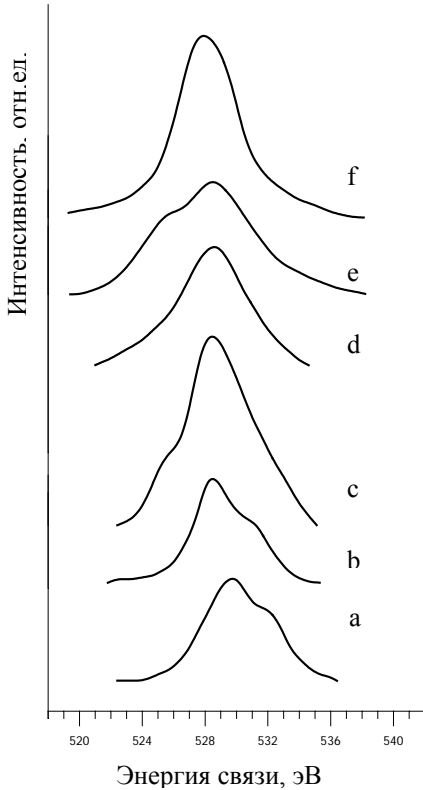
Следовательно появление в сверхпроводящем состоянии  $\text{Cu}_0$  составляющей  $\text{Cu}3p$ -спектра, соответствует атомам меди в ковалентной связи с атомами кислорода.

Увеличение интенсивности рентгеноэлектронного спектра валентной полосы вблизи  $E_f$  в сверхпроводящем состоянии хорошо согласуется с результатами расчетов зонной структуры соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  для случая смещения атома  $\text{O}_z$  ближе к  $\text{Cu}1$  на 0,5% параметра решетки  $c=11.6395 \text{ \AA}$  (или на 3% длины связи  $\text{Cu}1-\text{O}_z$ ) [5].

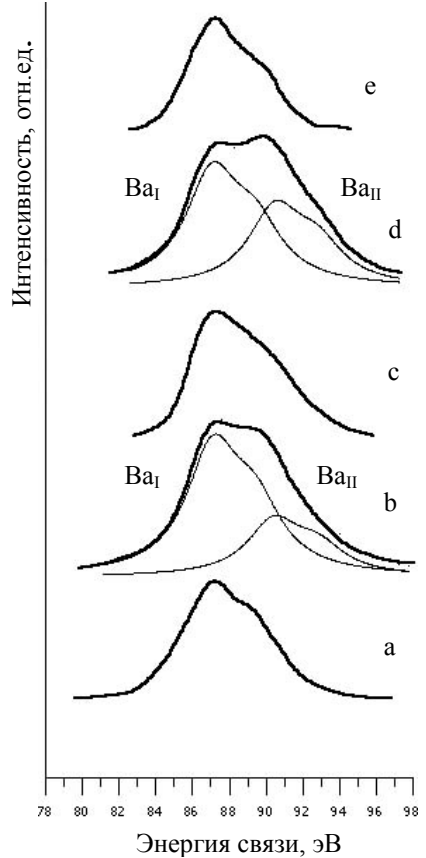


**Рис. 4.** Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,75}$  при комнатной температуре и при температуре жидкого азота

Таким образом, изменения в форме спектра валентной полосы при переходе через  $T_c$  указывают на усиление гибридизации  $d(\text{Cu})-p(\text{O})$  электронов меди и кислорода в сверхпроводящем состоянии из-за сближения атомов кислорода в положении  $\text{O}_z$  с атомами меди в положении  $\text{Cu}1$  и рост за счет этого плотности  $d$ -состояний в области  $E_f$



**Рис. 5.** Рентгеноэлектронные спектры  $\text{O}1s$  линии кислорода для: а)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,75}$  при комнатной температуре без механической чистки, б) после механической чистки, в) при температуре жидкого азота, д)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$  при комнатной температуре, е) при температуре жидкого азота, и ф)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  при комнатной температуре



**Рис. 6.** Рентгеноэлектронные спектры  $\text{Ba}4d$  а)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,75}$  при комнатной температуре, б)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,75}$  при температуре жидкого азота, в)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$  при комнатной температуре, д)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$  при температуре жидкого азота, е)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  при комнатной температуре

Кроме того, было показано, что при температурах ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние в спектрах O1s ВТСП образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (рис.5) кроме основного максимума с энергией 528,5 эВ, появляется особенность со стороны меньших энергий при 526-526,5 эВ, которая вероятно отражает образование гибридной  $Cu3d-O2p$  связи.

При температурах ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние в спектрах Ba3d и Ba4d (рис. 6) ВТСП образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  имеет место появление высокоэнергетической составляющей  $Ba_{II}$  на расстоянии 3,4 эВ от  $Ba_I$  в 4d-спектре и 1,5 эВ в 3d-спектре. Это указывает на изменение в ближнем окружении атомов Ba при переходе системы в сверхпроводящее состояние, возможно связанное с увеличением количества атомов кислорода в ближнем окружении атомов бария.

С увеличением содержания кислорода относительная интенсивность дополнительных пиков в O1s-, Ba3d- и Ba4d- спектрах после перехода системы в сверхпроводящее состояние возрастает, и полностью отсутствует для  $YBa_2Cu_3O_6$ .

В ходе эксперимента с образцами, допированными серебром было показано значительное увеличение составляющей  $Cu_0$  за счет уменьшения составляющей  $Cu^{2+}$  уже при комнатной температуре (табл.2). При температуре жидкого азота еще более заметен рост составляющей  $Cu_0$  и  $Ba_{II}$  по сравнению с недопированным образцом, что связано, по-видимому, с замещением части атомов меди атомами серебра и «сдвигом» части атомов кислорода к атомам бария. Увеличение составляющей  $Cu_0$  указывает на увеличение гибридной связи  $Cu-O_z$ .

**Таблица 2.**

Относительное содержание (в %) составляющих  $Cu_I$ ,  $Cu_0$ ,  $Cu_{II}$ ,  $Cu_{III}$ ,  $Ba_I$ ,  $Ba_{II}$  рентгеноэлектронных спектров образцов системы Y-Ba-Cu-O

Образец	Т, К	Относительное содержание составляющих, $\Delta=5\%$					
		$Cu_I$	$Cu_0$	$Cu_{II}$	$Cu_{III}$	$Ba_I$	$Ba_{II}$
Тонкие текстурированные пленки							
$YBa_2Cu_3O_6$	300 К	100	-	-	-	100	-
$YBa_2Cu_3O_{6,75}$ без механич. чистки	300 К	31	-	60	9	-	-
$YBa_2Cu_3O_{6,75}$	300 К	-	-	75	25	100	-
	80 К	-	57	18	25	70	30
$YBa_2Cu_3O_{6,95}$	300 К	-	-	83	17	100	-
	80 К	-	65	20	15	60	40
$YBa_2Cu_2AgO_x$	300 К	40	-	30	30	-	-
	80 К	-	66	8	26	-	-
Керамика							
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	300 К	27	-	56	17	100	-
	80 К	-	50	40	10	70	30

Сравнительное исследование тонкопленочных и объемных поликристаллических образцов показало, что характерные изменения электронной структуры при переходе образца в сверхпроводящее состояние имеют место, как для тонких пленок, так и керамики.

На основе полученных закономерностей изменения параметров рентгеноэлектронных спектров (табл. 2) была создана модель изменения химического строения при переходе системы в сверхпроводящее состояние, включающая в себя:

- Наличие при комнатной температуре в  $\text{Cu}3p$  спектрах составляющей  $\text{Cu}^{2+}$ , относительная интенсивность которой увеличивается с ростом содержания кислорода ( $x$ ) и  $T_c$ , ответственной за переход системы в сверхпроводящее состояние.
- Образование при температуре сверхпроводимости ковалентной связи между атомами меди и кислорода, за счет атомов меди  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Рост  $d$ -электронной плотности в области  $E_f$ , за счет усиления гибридизации  $d(\text{Cu})-p(\text{O})$  электронов меди и кислорода в сверхпроводящем состоянии из-за сближения атомов кислорода в положении  $\text{O}_z$  с атомами меди в положении  $\text{Cu}1$
- Появление дополнительных максимумов в  $\text{O}1s$ -,  $\text{Ba}3d$ - и  $\text{Ba}4d$ - спектрах после перехода системы в сверхпроводящее состояние, что указывает на изменения в ближнем окружении атомов  $\text{O}$  и  $\text{Ba}$  в этом состоянии, в частности, на появление атомов бария с большей степенью окисления, вероятно, за счет увеличения некоторого количества атомов кислорода в ближнем окружении атомов бария.

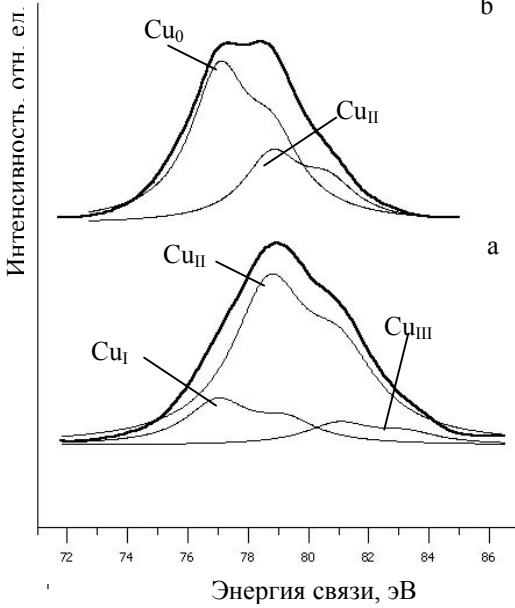
С целью изучения применимости созданной модели для системы ВТСП  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  было проведено сравнительное исследование химического строения в ряду  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5,5}$  методом РЭС.

Сравнительное исследование рентгеноэлектронных спектров  $\text{Cu}3p$ -,  $\text{Sr}3d$ -  $\text{O}1s$ - внутренних уровней и валентных полос образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $T_c \approx 93 \text{ K}$ ) при комнатной температуре и температуре жидкого азота показало для данной системы присутствие характерных особенностей, аналогичных полученным для ВТСП системы  $\text{Y-Ba-Cu-O}$ , и подтвердило применимость созданной модели для системы  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ .

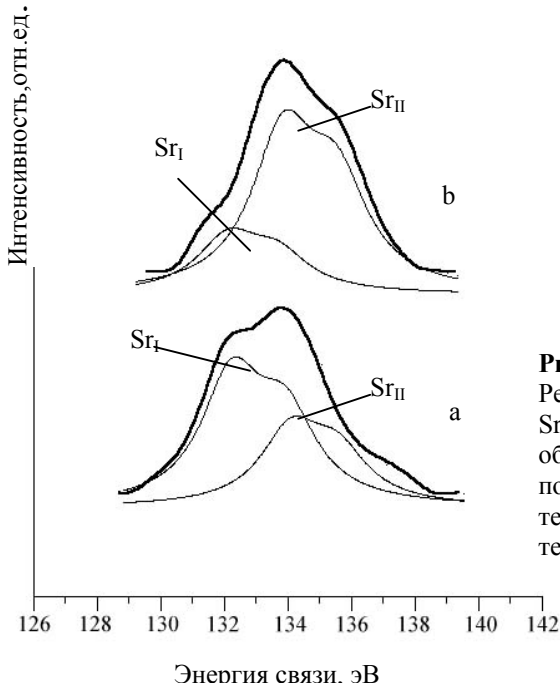
При понижении температуры системы ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние:

- в  $\text{Cu}3p$  спектрах меди (рис. 7) растет вклад от  $\text{Cu}_0$  составляющей, отражающей атомы меди в гибридизированной связи с атомами кислорода;
- отмечается рост плотности  $d$ -состояний в области Ферми в спектрах валентных полос;

b

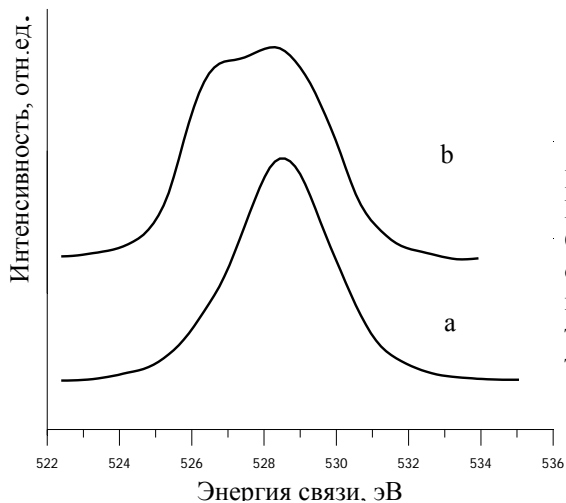
**Рис. 7.**

Рентгеноэлектронные спектры  $\text{Cu}3p$  линии меди ВТСП образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  полученные при комнатной температуре (а) и при температуре жидкого азота (б).

**Рис. 8.**

Рентгеноэлектронные спектры  $\text{Sr}3d$  линии стронция ВТСП образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  полученные при комнатной температуре (а) и при температуре жидкого азота (б).



**Рис. 9.**

Рентгеноэлектронные спектры O1s линии кислорода ВТСП образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  полученные при комнатной температуре (а) и при температуре жидкого азота (б).

- в Sr3d спектрах стронция (рис. 8) появляется дополнительный максимум со стороны больших энергий, соответствующий атомам стронция с большим содержанием кислорода в окружении;
- в O1s спектрах кислорода (рис.9) появляется дополнительный максимум со стороны меньшей энергии связи;

Проведено изучение изменений сверхпроводящих характеристик в ряду  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5,5}$  на основании полученных результатов и сделан вывод об уменьшении  $T_c$  в ряду  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5,5}$ .

**Таблица 3.**

Относительное содержание (в %) составляющих CuI, Cu0, CuII, CuIII, SrI, SrII рентгеноэлектронных спектров образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5,5}$ ,  $\text{BiSrCaCu}_3\text{O}_8$

Образец	Т, К	Относительное содержание составляющих, Δ=5%					
		CuI	Cu0	CuII	CuIII	SrI	SrII
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	300 К	40	-	50	10	60	40
	80 К	-	70	30	-	25	75
$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5,5}$	300 К	-	-	-	-	100	-
	80 К	-	-	-	-	50	50
$\text{BiSrCaCu}_3\text{O}_8$	300 К	32	-	45	23	80	20
	80 К	-	60	40	-	60	40

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Расширена область применения метода РЭС для исследований высокотемпературных сверхпроводников на основе меди в сверхпроводящем состоянии.

При этом были разработаны:

- приставка к рентгеноэлектронному магнитному спектрометру для охлаждения образцов до температуры жидкого азота и очистки поверхности образца в сверхвысоком вакууме;
  - способ получения чистой поверхности образца в вакууме при понижении температуры до температуры жидкого азота;
  - способ устранения эффектов зарядки поверхности;
  - определены оптимальные режимы съемки спектров, сделан выбор спектров внутренних уровней наиболее подходящих для исследования;
  - отработана методика идентификации  $\text{Cu}3\text{p}$ -спектров исследуемых систем с использованием спектров эталонных образцов;
  - отработана методика разложения спектров на составляющие при помощи программы, основанной на методе наименьших квадратов.
2. Найденны параметры рентгеноэлектронных спектров ВТСП соединений  $\text{Y-Ba-Cu-O}$ , чувствительные к переходу системы в сверхпроводящее состояние:
    - Наличие при комнатной температуре в  $\text{Cu}3\text{p}$  спектрах составляющей  $\text{Cu}^{2+}$ , относительная интенсивность которой увеличивается с ростом содержания кислорода ( $x$ ) и  $T_c$ , ответственной за переход системы в сверхпроводящее состояние;
    - Образование при температуре сверхпроводимости ковалентной связи между атомами меди и кислорода, за счет атомов меди  $\text{Cu}^{2+}$ ;
    - Рост  $d$ -электронной плотности в области  $E_f$ , за счет усиления гибридизации  $d(\text{Cu})\text{-}p(\text{O})$  электронов меди и кислорода в сверхпроводящем состоянии из-за сближения атомов кислорода в положении  $\text{O}_z$  с атомами меди в положении  $\text{Cu}1$ ;
    - Появление дополнительных максимумов в  $\text{O}1s$ -,  $\text{Ba}3d$ - и  $\text{Ba}4d$ -спектрах после перехода системы в сверхпроводящее состояние, что указывает на изменения в ближнем окружении атомов  $\text{O}$  и  $\text{Ba}$  в этом состоянии, в частности, на появление атомов бария с большей степенью окисления, вероятно, за счет увеличения некоторого количества атомов кислорода в ближнем окружении атомов бария.
  3. Создана модель изменения химического строения при переходе системы в сверхпроводящее состояние на основании полученных

закономерностей изменения параметров рентгеноэлектронных спектров, в зависимости от состава, температуры и допирования.

4. На основе созданной модели показано уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние в ряду  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5.5}$ .

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ**

1. Shabanova I.N., Naimushina E.A., Terebova N.S. Dependence of the electron structure Y-Ba-Cu-O HTSC ceramics on their composition and temperature // Book of Abstracts, 9<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'2001. – Avignon, France, 2001, - p.304.
2. Шабанова И.Н., Наймушина Е.А., Теребова Н.С. Зависимость электронной структуры Y-Ba-Cu-O ВТСП керамик от состава и температуры // Сб. тезисов докладов Конференции молодых ученых Физико-технического института УрО РАН. - Ижевск, 2001. - с.34.
3. Шабанова И.Н., Теребова Н.С., Наймушина Е.А. Зависимость электронной структуры Y-Ba-Cu-O ВТСП керамик от состава и температуры // Химическая физика и мезоскопия. – 2002. - т.4. - №1. - с.90-98.
4. Naimushina Ye.A., Shabanova I.N., Chirkov A.G. The study of the electronic structure of the system Y-Ba-Cu-O depending on the content of oxygen and temperature. // Program and Abstract. The 15th International Symposium on Superconductivity (ISS-2002) - Yokohama, Japan, 2002, - p.182.
5. Shabanova I.N., Terebova N.S., Naimushina Ye.A. Composition and temperature dependence of Y-Ba-Cu-O HTSC electronic structure// Supercond. Sci.Tech. – 2002. – v.15. – p.1030-1033.
6. Naimushina Ye.A., Shabanova I.N., Chirkov A.G. The study of the electronic structure of the system Y-Ba-Cu-O depending on the content of oxygen and temperature. // Abstract Book, Neutron and Synchrotron X-Ray Scattering in Condensed-Matter Research NSCmr2002. – Villigen, Switzerland, 2002. – p.173.
7. Наймушина Е.А., Теребова Н.С., Чирков А.Г. Рентгеноэлектронное изучение электронной структуры систем Y-Ba-Cu-O в зависимости от состава и температуры. // Сб. докладов ОМА-2002. - Сочи 2002г. – часть II. – с.32.
8. Наймушина Е.А., Теребова Н.С., Чирков А.Г., И.Н.Шабанова Рентгеноэлектронное изучение электронной структуры систем Y-Ba-Cu-O в зависимости от состава и температуры // Известия РАН, Серия физическая. – 2003. - т.67. - №7. - с.948-950.
9. Naimushina Ye.A., Shabanova I.N. Composition and temperature dependence of Y-Ba-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O // Abstract Book, EVC-8. - Berlin, Germany, 2003. - p. 135.
10. Naimushina Ye.A., Shabanova I.N., Chirkov A.G. "The electronic structure of the compound copper oxides". // Abstract Book, ICES-9. - Uppsala, Sweden, 2003. - p.174.

11. Наймушина Е.А., Шабанова И.Н., Кукуев В.И. Сравнительное рентгеноэлектронное исследование электронной структуры тонкопленочных и поликристаллических объемных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // Химическая физика и мезоскопия. – 2003. - т.5. - №2. - с.203-211.
12. Naimushina Ye.A., Shabanova I.N., Chirkov A.G. The electronic structure of the compound copper oxides // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2004 .-v.137-140C. – p.535-539.

### Литература

1. Анализ поверхности методами оже-и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: пер. с англ./ Под ред. Бриггс Д., Сих М.П.-М.: Мир, 1887. – 600с.
2. Hüfner St. Photoelectron Spectroscopy. – Berlin: Springer-Verlag, 1995. - p.205-228.
3. Thullier M.R., Benbow R.L., Hurych Z.. Resonant photo- and Auger emission at the 3d threshold of Cu, Cu<sub>2</sub>O and CuO // Phis. Rev. B. – 1982. – v.26. - №9. – p.669-674.
4. Дубровский О.И., Курганский С.И., Домашевская Э.П. Влияние содержания кислорода на электронную структуру тонких пленок Y-Ba-Cu-O // СФХТ. – 1993. – 6. - №3. – с.522-526.
5. Кормилец В.И. Сравнительное исследование электронной структуры и переноса заряда в изоструктурных купратах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> // ФММ. – 1997. – 83. - №7. – с.5-13.