

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОМИКРОСКОПИИ

А. А. Иванов^{a*}, А. А. Захаров^b, А. П. Менушенков^a,
М. Б. Цетлин^c, М. Н. Михеева^c, И. Линдау^{d**}

^a Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409, Москва, Россия

^b Шведская национальная лаборатория MAX-lab
SE-22100, Лунд, Швеция

^c Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^d Университет г. Лунд
SE-22100, Лунд, Швеция

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследованы изменения электронной структуры поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (NCCO), связанные с изменением содержания кислорода и модификацией кристаллической структуры при травлении ионами Ar^+ . Предложен метод очистки поверхности пленок кислородосодержащих сверхпроводников, который включает поочередно глубокое ионное травление, высокотемпературный отжиг в окислительной среде для восстановления структуры и насыщения ее кислородом, затем непродолжительное ионное травление для удаления адсорбированного слоя, образовавшегося при контакте поверхности с окислителем, и вакуумный отжиг радиационных дефектов. Применение такого метода к пленкам $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ позволило добиться электронной структуры, присущей поверхности монокристаллов, сколотых *in situ* в измерительной камере.

PACS: 79.60.-i, 74.72.-h, 74.78.-w

Отличительной особенностью ВТСП является высокая чувствительность их электрофизических свойств к содержанию кислорода. Наиболее ярко это проявляется в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (NCCO). Даже при оптимальном содержании церия $x = 0.15$ это соединение не обладает сверхпроводимостью без отжига в вакууме. Удаление незначительного количества ($\sim 1\%$) кислорода путем вакуумного отжига приводит к росту проводимости в нормальном состоянии и возникновению сверхпроводящего состояния с $T_C > 23$ К, что свидетельствует о значительной перестройке электронной структуры. В связи с этим большой интерес представляют исследования эволюции электронной структуры в зависимости от содер-

жания кислорода методом фотоэлектронной спектроскопии.

Поскольку структура спектров валентной зоны чувствительна к состоянию поверхности, наиболее надежные данные можно получить, исследуя монокристаллы, сколотые непосредственно в высоком вакууме в измерительной камере. С другой стороны, довольно часто исследуемые соединения проще синтезировать в виде эпитаксиальных пленок, такой способ синтеза к тому же позволяет задавать кристаллографическую ориентацию образцов. Существенный недостаток пленок заключается в большой концентрации дефектов на поверхности, в связи с чем для того, чтобы использовать такие образцы в исследованиях фотоэлектронной спектроскопии, необходимо разработать методы удаления поверхностного дефектного слоя.

*E-mail: ivanov@htsc.mephi.ru

**I. Lindau; P.O. Box 18, SE-22100, Lund, Sweden

В качестве образцов использовались тонкие эпитаксиальные пленки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, полученные импульсным лазерным напылением на подложках SrTiO_3 (100). Концентрация церия определялась его содержанием в исходном материале керамической мишени, изменение концентрации кислорода достигалось отжигом образцов при высокой температуре (около 780°C) в вакууме или окислительной среде. В экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии использовались как предварительно отожженные, так и приготовленные без вакуумного отжига образцы с тем, чтобы исследовать *in situ* изменения фотоэлектронных спектров при обеднении кристаллической структуры NCCO кислородом.

По данным рентгенодифракционных исследований пленки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ были эпитаксиальными, характеризовались ориентацией поверхности (001) (плоскость *ab* параллельна поверхности подложки), разориентация доменов по оси *c* не превышала 0.3° . Толщина образцов определялась методом Резерфордского обратного рассеяния и составляла 300–350 нм.

Измерения фотоэлектронных спектров проводились на линии фотоэлектронной спектроскопии VL31 источника синхротронного излучения Шведской национальной лаборатории MAX-lab. Конструкция станции позволяет снимать спектры в диапазоне энергий фотонов от 15 эВ до 150 эВ. Отличительной особенностью используемой установки является возможность фокусировки монохроматизированного синхротронного излучения в пятно диаметром около 1.5 мкм, что, в отличие от традиционных спектрометров, позволяет исследовать электронную структуру соединения с высоким пространственным разрешением. Кроме того, установка позволяет получать информацию о пространственной однородности электронных свойств соединения в виде так называемого имиджа поверхности, фиксирующего пространственное распределение интенсивности фотоэлектронов при сканировании сфокусированного луча на площади $120 \times 120 \text{ мкм}^2$. Распределение интенсивности фотоэлектронов по поверхности визуализируется в виде цветовой гаммы от белого (максимум интенсивности) до черного (минимум) через оттенки желтого, красного и синего. При этом возможно получение изображения поверхности при разных фиксированных кинетических энергиях фотоэлектронов. В дополнение к сказанному выше спектрометр оснащен системой прогрева образцов в высоком вакууме в измерительной камере и системой ионного травления в предварительной камере, что обеспечило

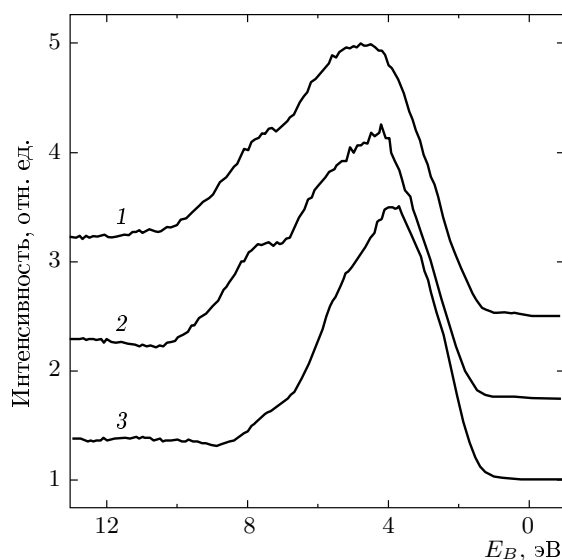


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры валентной зоны пленки NCCO ($x = 0.15$). Максимум, соответствующий плотности состояний валентной зоны, расположен в диапазоне энергий связи $E_B = 0$ –10 эВ: 1 — исходный спектр после обезгаживания образца в вакууме при 380°C ; 2 — тот же образец после высокотемпературного отжига (650°C , 5 ч, 10^{-7} Па), ионного травления не проводилось; 3 — для сравнения приведен спектр валентной зоны монокристалла NCCO ($x = 0.13$)

возможность проведения исследований эволюции электронной структуры NCCO в процессе выхода кислорода *in situ* с предварительной очисткой поверхности пленок ионным травлением.

Как показали эксперименты, после обезгаживания в вакууме при нагреве до 380°C валентная зона исходных пленочных образцов уширена по сравнению с валентной зоной сколотых в вакууме монокристаллов (рис. 1, кривые 1, 3). Кроме того, на спектрах пленок присутствует дополнительная особенность в области энергии связи электронов $E_B \approx 7.5$ эВ (здесь и далее энергия связи электрона отсчитывается от уровня Ферми). Таким образом, электронная структура приповерхностного слоя пленки отлична от структуры внутренних слоев соединения. По-видимому, это связано с несовершенством приповерхностного слоя, формирующегося в процессе роста пленки при лазерном напылении. На свойства приповерхностного слоя могут влиять не только дефекты структуры, но и частичное нарушение стехиометрии за счет реиспарения меди и кислорода. Искривленный приповерхностный слой сохраняется даже после высокотемпературного про-

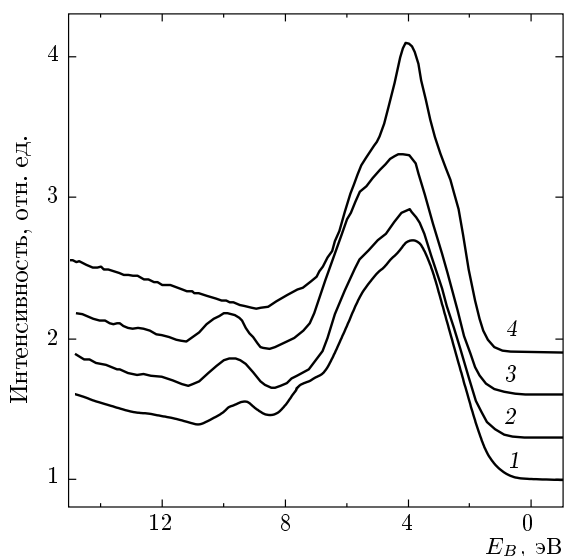


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры пленки NCCO ($x = 0.15$), снятые в ходе поэтапного травления ионами Ar^+ : 1 — Ar^+ , 1000 эВ, 30 мин, $\alpha = 70^\circ$; 2 — Ar^+ , 1000 эВ, 30 мин, $\alpha = 45^\circ$; 3 — Ar^+ , 1000 эВ, 30 мин, $\alpha = 45^\circ$; 4 — Ar^+ , 500 эВ, 5 ч, $\alpha = 45^\circ$ и вакуумный отжиг ($T = 520^\circ\text{C}$). На спектрах, полученных без отжига, отчетливо виден пик в области $E_B = 9.5$ эВ, вызванный внедрением в пленку ионов Ar^+

грева в вакууме ($\sim 600^\circ\text{C}$), приводящего к образованию сверхпроводящей фазы NCCO (рис. 1, кривая 2). Наши исследования показали, что для очистки поверхности пленок с целью ликвидации искаженного слоя необходимо использовать ионное травление (например, ионами аргона).

Вместе с тем, ионное травление приводит к ряду негативных последствий: изменению элементного состава многокомпонентных соединений из-за различия коэффициентов распыления, внедрению бомбардирующих ионов, накоплению радиационных дефектов и аморфизации приповерхностного слоя. В работах [1–3] была детально исследована зависимость измененного слоя в GaAs и Si от параметров травления и было показано, что при травлении ионами Ar^+ с энергией 125–250 эВ и угле падения $\alpha = 80^\circ$ (угол между направлением пучка и нормалью к поверхности) толщина аморфизированного слоя не превышает 2–3 постоянных решетки. Основываясь на этих результатах, мы разработали способ приготовления чистой поверхности для исследования пленок NCCO методом фотоэлектронной спектроскопии, который при определенной модификации применим и к другим кислородосодержащим сверхпроводникам.

В ходе экспериментов травление осуществлялось в несколько этапов с промежуточным отжигом в вакууме либо окислительной атмосфере и регистрацией фотоэлектронных спектров. Целью начального этапа травления было удаление приповерхностного слоя, образовавшегося во время роста пленки NCCO. После трех последовательных сеансов травления ионами Ar^+ ($E = 1000$ эВ, $p = 10^{-2}$ Па, общая продолжительность 90 мин) были получены спектры валентной зоны, характерные для монокристаллических образцов (см. рис. 2, кривые 1–3). В ходе второго этапа травления удалялся искаженный аморфизированный слой, который формируется при жестком ионном травлении. Было проведено два сеанса травления ионами Ar^+ с минимально возможной энергией: $\alpha = 45^\circ$ и $\alpha = 70^\circ$ ($E = 500$ эВ, $p = 10^{-2}$ Па, 5 ч), после каждого сеанса образец отжигался в вакууме при температуре 520°C для устранения радиационных дефектов. Измерения показали наличие неискаженной валентной зоны, характерной для монокристалла (см. рис. 2). Однако после травления и отжига на фотоэлектронных спектрах пленки наблюдалось отсутствие интенсивности выхода фотоэлектронов в области энергии Ферми ($E_B = 0$), что указывает на диэлектризацию поверхностного слоя. В то же время, для получаемых лазерным напылением тонкопленочных образцов NCCO ($x = 0.15$) характерна объемная металлическая зависимость сопротивления при комнатной температуре даже без вакуумного отжига. Кроме того, известно, что для сверхпроводящих купратов ионное травление вызывает диэлектризацию электронного спектра поверхностного слоя из-за выхода атомов кислорода из сверхпроводящей плоскости CuO_2 [4]. С целью устранения диэлектризации приповерхностного слоя мы использовали предварительное травление поверхности образца ионами инертного газа с последующим высокотемпературным отжигом на воздухе, который насыщал структуру кислородом и обеспечивал восстановление металлических свойств приповерхностного слоя после травления.

После отжига на воздухе ($T = 750^\circ\text{C}$, 30 мин) и обезгаживания образца в предварительной камере (прогрев при 300°C) вид фотоэлектронного спектра значительно изменился (рис. 3, кривая 1). Прежде всего, в области энергии Ферми на спектре появилась особенность в плотности состояний, не наблюдавшаяся ранее для этого образца, что указывает на восстановление металлического характера проводимости приповерхностного слоя. В то же время, вновь проявился дополнительный максимум в спек-

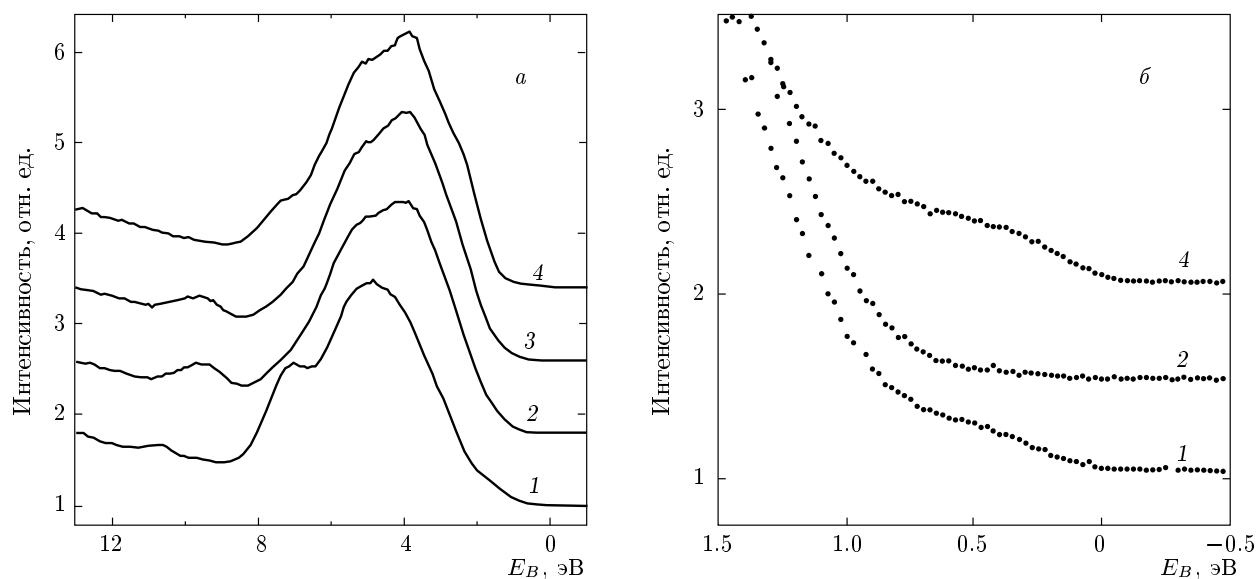


Рис. 3. Эволюция фотоэлектронного спектра пленки NCCO в процессе последовательной обработки: 1 — после отжига на воздухе; 2 — после травления (Ar, 500 эВ, 20 мин, $\alpha = 70^\circ$); 3 — после травления (Ar, 500 эВ, 10 мин, $\alpha = 70^\circ$); 4 — после отжига в вакууме ($T = 560^\circ\text{C}$); *a* — спектры валентной зоны, *б* — спектры в области энергии Ферми

тре валентной зоны (при энергиях связи электрона $E_B \approx 7.5$ эВ), который наблюдался до ионного травления. Появление этого максимума, по-видимому, связано с загрязнением поверхности пленки при контакте с воздухом. Мы предположили, что для очистки поверхности достаточно непродолжительного ионного травления в режиме, который не вызовет серьезных структурных искажений. Действительно, после обработки поверхности пленки скольльзящим пучком ионов Ar^+ ($\alpha = 70^\circ$, $E = 500$ эВ, $p = 10^{-2}$ Па, 30 мин) и вакуумного отжига при $T = 560^\circ\text{C}$ исчез максимум в области $E_B \approx 7.5$ эВ. При этом сохранилась особенность вблизи уровня Ферми (рис. 3, кривая 4).

Однородность электронной структуры образца контролировалась сканированием сфокусированного пятна возбуждающего излучения по поверхности пленки с регистрацией изображения поверхности (см. рис. 4). Образец сохранял однородность на всех этапах ионного травления и отжига вплоть до температур, при которых начинается разложение фазы NCCO. Прогрев образца в вакууме до температуры $630\text{--}650^\circ\text{C}$ привел к появлению на имидже областей с пониженной интенсивностью выхода фотоэлектронов — участков разложения фазы. Эти области сохранялись после травления ионами Ar^+ , что свидетельствует об объемном характере процесса разложения (рис. 5).

На рис. 6 для сравнения приведены фотоэлектронные спектры монокристалла NCCO ($x = 0.13$) и пленки ($x = 0.15$) на различных этапах обработки поверхности. Хорошо видно, что жесткое ионное травление, очищая поверхность, вместе с тем подавляет особенность в плотности состояний в области энергии Ферми, которая не восстанавливается при вакуумном отжиге. В то же время дополнительный отжиг в окислительной среде и мягкое травление под скольльзящим углом в сочетании с вакуумным отжигом позволяют восстановить эту особенность (см. рис. 6, кривая 3). Мы полагаем, что таким образом поверхность исследуемых пленок можно очистить до состояния, присущего внутренним слоям соединения NCCO.

Следует также отметить альтернативный подход, предложенный Н. Yamamoto и др. [5, 6]. Для того чтобы свести к минимуму загрязнение поверхности, модуль синтеза пленок был совмещен с измерительным модулем. Пленочные образцы NCCO ($x = 0.15$), синтезированные молекулярно-лучевой эпитаксией, передавались в измерительную камеру при давлении $3 \cdot 10^{-8}$ Па, и поверхность таких образцов после вакуумного отжига классифицировалась авторами работы как «внутренняя», идентичная внутренним слоям структуры NCCO.

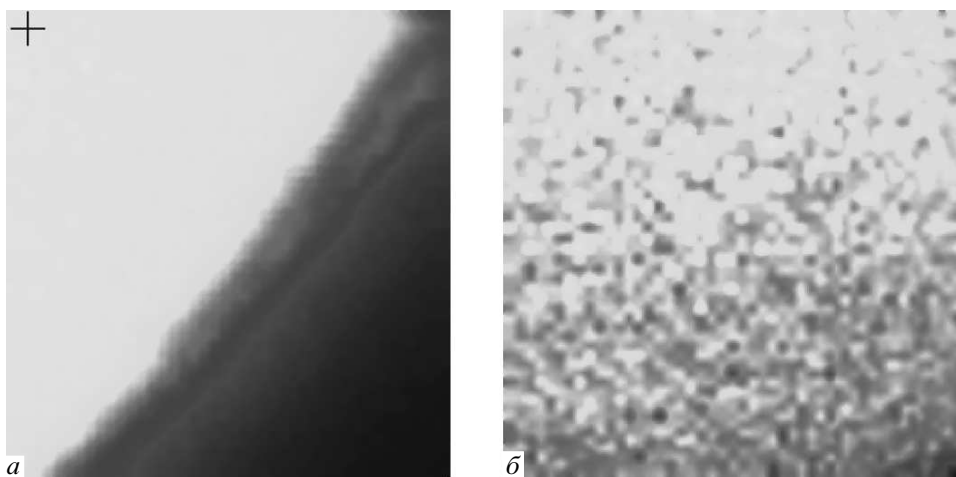


Рис. 4. Изображение поверхности пленки NCCO, полученное при энергии связи электронов, соответствующей максимуму плотности состояний валентной зоны ($E_B = 4.2$ эВ). Размеры области сканирования 120×120 мкм². Цвет определяется интенсивностью выхода фотоэлектронов. Максимум интенсивности соответствует светлому фону, минимум — темному фону; *a* — край образца, по которому проводилась фокусировка пучка; *б* — поверхность пленки вдали от края

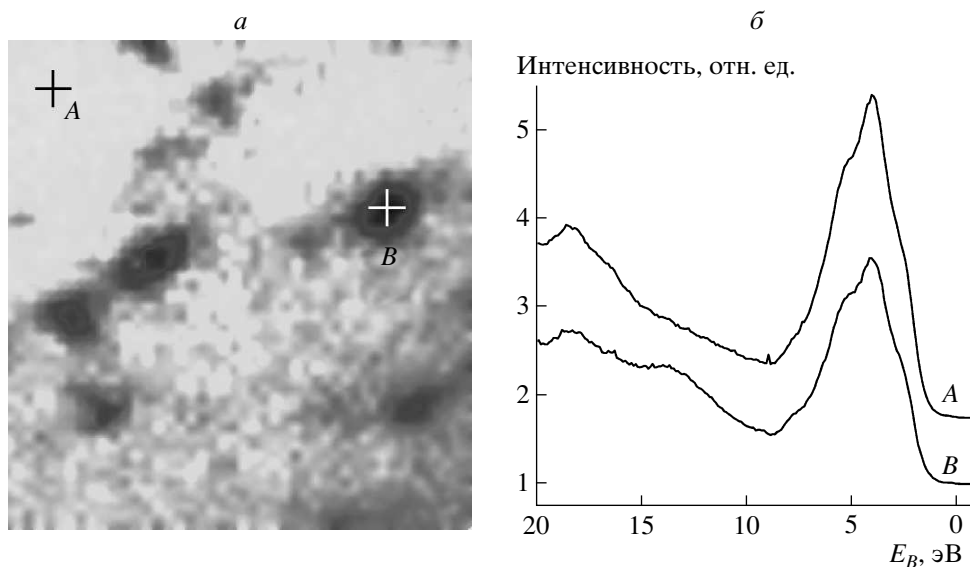


Рис. 5. *a* — изображение поверхности пленки NCCO, соответствующее началу разложения фазы после отжига в вакууме при $T = 650$ °С. Темные пятна соответствуют уменьшению интенсивности выхода фотоэлектронов. *б* — фотоэлектронные спектры, снятые в точках *A* и *B*

ВЫВОДЫ

Предложен метод очистки поверхности пленок кислородосодержащих сверхпроводников, который включает поочередно глубокое ионное травление, высокотемпературный отжиг в окислительной среде для восстановления структуры и насыщения ее кислородом, затем непродолжительное ионное трав-

ление для удаления адсорбированного слоя, образовавшегося при контакте поверхности с окислителем, и вакуумный отжиг радиационных дефектов.

Мы полагаем, что усовершенствование этого метода (в частности, при окислении необходимо использовать чистый кислород и избежать контакта поверхности пленки с воздухом) позволит добиться состояния поверхности пленок $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$,

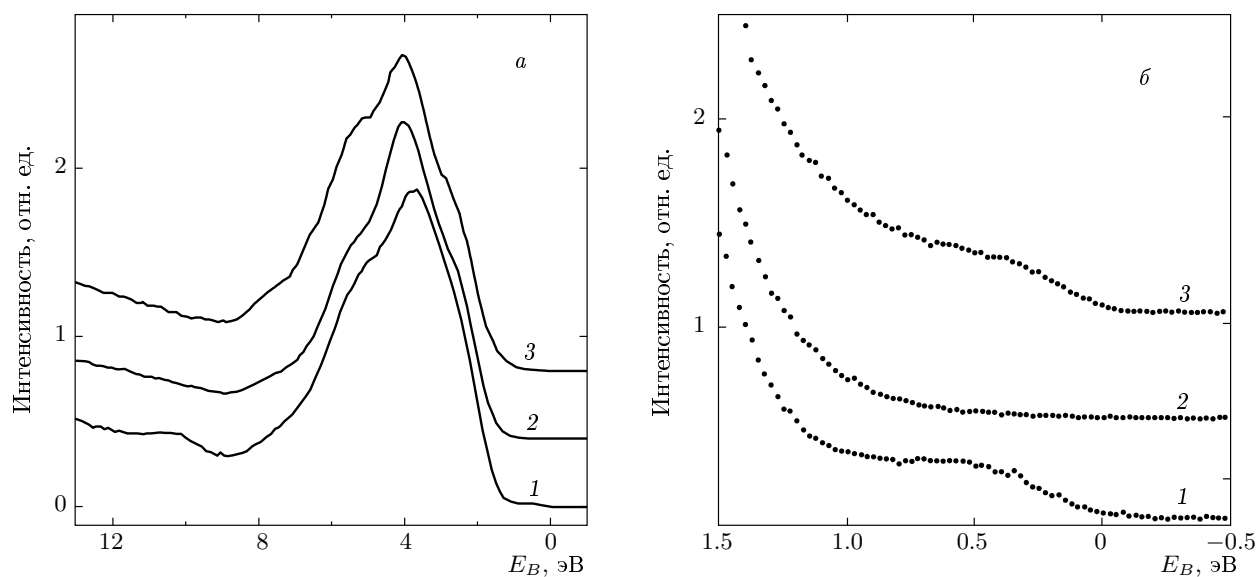


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры пленки NCCO в сравнении со спектром поверхности скола монокристалла NCCO: 1 — монокристалл NCCO ($x = 0.13$); 2 — пленка NCCO ($x = 0.15$) после жесткого ионного травления и отжига в вакууме; 3 — та же пленка после жесткого травления, отжига на воздухе, мягкого травления для снятия адсорбированного слоя и высокотемпературного вакуумного отжига; *a* — спектры валентной зоны, *б* — спектры в области энергии Ферми

присущего поверхности монокристаллов, сколотых *in situ* в измерительной камере. Остается невыясненным до конца происхождение дополнительных максимумов в фотоэлектронных спектрах валентной зоны пленок NCCO, присутствующих до ионного травления поверхности, а также появляющихся после отжига в окислительной среде. Возможно, указанные особенности связаны с частичным разложением основной сверхпроводящей фазы в приповерхностном слое.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-16996-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Barna, V. Pecz, and M. Menyard, *Micron* **30**, 267 (1999).
2. M. Menyard, *Micron* **30**, 255 (1999).
3. A. Barna, V. Pecz, and M. Menyard, *Ultramicroscopy* **70**, 161 (1998).
4. Ю. Ю. Лебединский, В. И. Путляев, В. И. Троян, Е. В. Чубунова, *Письма в ЖТФ* **15** (5), 39 (1989).
5. H. Yamamoto, M. Naito, and H. Sato, *Phys. Rev. B* **56**, 2852 (1997).
6. H. Yamamoto, M. Naito, and H. Sato, *Physica C* **291**, 67 (1997).