

УДК 537.533.35+539.211+539.216.2

©1995

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ МЕТОДОМ ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИОМЕТРИИ

Ю.Я.Томашпольский, Н.В.Садовская

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва

(Поступила в Редакцию 23 сентября 1994 года)

Модель вторично-электронной эмиссии была модифицирована для фазовых переходов в сегнетоэлектриках и сверхпроводниках. Основной особенностью модели является предсказание минимума выхода эмиссии вблизи фазового перехода первого рода или близкого к нему перехода второго рода вследствие взаимодействия между вторичными электронами и флуктуациями (ядрами) новой фазы. Эксперименты, проведенные в модифицированном растровом электронном микроскопе при 75–215, 300–420 К для сегнетоэлектрического BaTiO_3 и при 20–300 К для сверхпроводящей керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, а также при комнатной температуре для сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{11}$, показали хорошее согласие с модельными представлениями.

В последние годы были показаны новые возможности вторично-электронной эмиссии (ВЭЭ) в исследованиях сверхпроводников, сегнетоэлектриков, полупроводников [1–4]. На основе развитых модельных представлений и экспериментов, проводимых в модифицированных растровых электронных микроскопах, были охарактеризованы электрофизические свойства отдельных зерен сверхпроводящей керамики, измерены глубины залегающих донорных уровней в сегнетоэлектриках-полупроводниках, определен с высокой чувствительностью дефицит кислорода в восстановленных оксидных сегнетоэлектриках.

В настоящей работе исследовано поведение выхода ВЭЭ вблизи фазовых переходов, происходящих в сверхпроводниках и сегнетоэлектриках в результате изменений температуры и состава, с интерпретацией экспериментальных данных в рамках модельных представлений [1,4], модифицированных для случая фазового перехода.

Хорошо известно (см., например, [5]), что истинные (с энергией $< 50\text{eV}$) вторичные электроны, генерированные в зоне проводимости, испытывают взаимодействие с фононами и электронами проводимости. Электрон-фононное взаимодействие характерно в случае диэлектриков, сегнетоэлектриков, широкозонных полупроводников, в то

время как для металлов, сверхпроводников, вырожденных полупроводников имеет место преимущественно электрон-электронное взаимодействие. Соответственно длина свободного пробега вторичного электрона L может быть разделена на две части, характеризующие электрон-фононное (L_p) и электрон-электронное (L_e) взаимодействия ($1/L = 1/L_p + 1/L_e$). В области фазового перехода первого рода или близкого к нему переходу второго рода необходимо принять во внимание возникающие флуктуации (зародыши) новой фазы [6]. К примеру, вблизи сегнетоэлектрического перехода первого рода «области Кенцига» [7] могут рассматриваться как флуктуации сегнетоэлектрической фазы в параэлектрической фазе. В высокотемпературных сверхпроводниках вблизи сверхпроводящего перехода рассматривались флуктуации сверхпроводящей фазы (флюксоиды) [8].

Чтобы описать взаимодействие между вторичными электронами и возникающими флуктуациями новой фазы, введем дополнительный терм L_f в выражение для длины свободного пробега вторичного электрона ($1/L = 1/L_p + 1/L_e + 1/L_f$). Температурная зависимость $L_p = C/T$, L_e слабо зависит от температуры [5]. Поскольку рассеяние свободного электрона на примесях описывается выражением $L \sim 1/\alpha N$, где α — поперечное сечение рассеяния электрона, N — концентрация примеси [9], то по аналогии $L_f \sim 1/\alpha_f N_f$, где индекс f обозначает рассеяние вторичных электронов флуктуациями. Температурная зависимость N_f пикообразна вблизи фазового перехода и близка к нулю вдали от него. Поэтому функция L должна иметь минимум вблизи перехода за счет термина L_f на фоне температурных зависимостей L_p и L_e . Поскольку основное выражение для выхода ВЭЭ $\Delta \sim e^{-1/L}$ [1-4], то Δ также должна иметь минимум в области фазового перехода независимо от того, происходит ли переход вследствие температурных или композиционных изменений.

Эксперименты проводились в модифицированных электронных микроскопах, в которых сигнал ВЭЭ с детектора вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли поступал либо на цифровой вольтметр, либо на двухкоординатный самописец. При этом имелась возможность периодического подключения видеотракта для контроля отображения выбранного места исследования. Метод измерения ВЭЭ более подробно описан в [3].

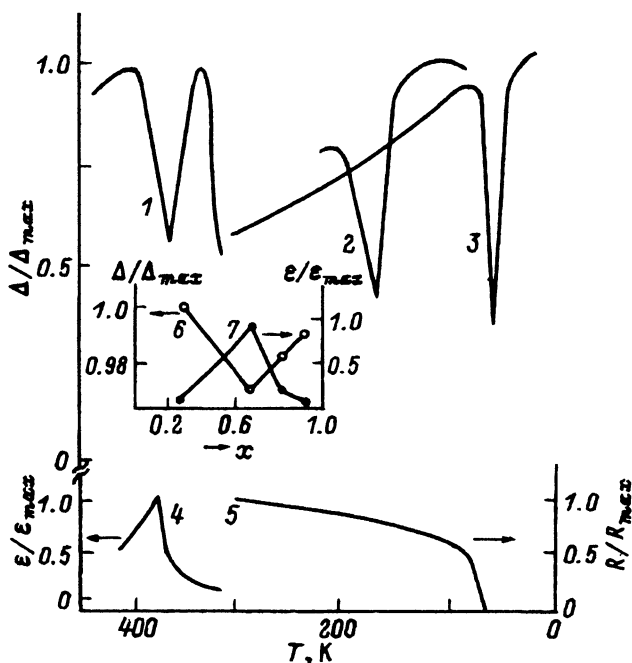
Для проведения температурных исследований были использованы сконструированные приставки к растровым электронным микроскопам на интервалы температур 300–450 [10] и 20–300 К [11]. Точность измерений температуры составляла 3–5 К. Все измерения проводились в режиме медленного нагрева ввиду высокой инерционности высокотемпературной приставки при охлаждении и высокой скорости охлаждения гелиевой приставки.

Сверхпроводящая керамика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и сегнетоэлектрические кристаллы BaTiO_3 и $\text{Pb}_5(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{11}$ были использованы в качестве объектов исследования. Кристаллы были выращены из раствора в расплаве, керамика синтезирована по керамической технологии. Параллельно с измерением выхода ВЭЭ проводились измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ (мостовой метод) для BaTiO_3 и электросопротивления (четырёхзондовый

метод) для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (в интервалах температур соответственно 300–450 и 20–300 К). Для системы $\text{Pb}_5(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{11}$ измерения выхода ВЭЭ и ϵ были выполнены при комнатной температуре в интервале $x = 0.25\text{--}1.0$.

Влияние электронного зонда с энергией 16–35 keV было оценено в [1,11]. Было сделано заключение о том, что доза облучения, приводящая к деградации образцов, должна быть примерно на порядок выше существующей. Проблема зарядки поверхности непроводящих объектов решается главным образом подбором ускоряющего напряжения. Также рассматривался вопрос локального перегрева поверхности образцов электронным зондом. Оценки температуры перегрева для энергии электронного зонда 35 keV дают значение 10–20 К.

На рисунке показана температурная зависимость выхода ВЭЭ для сегнетоэлектрического BaTiO_3 при температурах 75–215, 300–420 К вместе с диэлектрической проницаемостью при 300–420 К. Основной особенностью кривых ВЭЭ являются резкие минимумы при 365 и 170 К. Пик $\epsilon(T)$, идентифицирующий точку Кюри, отвечает температуре 375 К, в то время как переход из ромбической фазы в ромбоэдри-



Температурная зависимость выхода ВЭЭ Δ в относительных единицах для сегнетоэлектрика BaTiO_3 при $T = 300\text{--}400$ (1), 75–215 К (2) и сверхпроводник $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (3) при 20–300 К, а также температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ в относительных единицах для BaTiO_3 при 300–420 К (4) и электросопротивления R в относительных единицах для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{11}$ при 20–300 К (5).

На вставке — выход ВЭЭ (6) и диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре (7) в относительных единицах в зависимости от концентрации германия (кремния) для сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{11}$.

ческую происходит при 185 К [12]. Для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ наблюдается резкий минимум выхода ВЭЭ при 50 К, а сверхпроводящий переход, определенный из температурной зависимости электросопротивления, происходит при 65 К.

Учитывая, что возможный перегрев поверхности образца по сравнению с температурой, показываемой термопарой, составляет 10–20 К, можно утверждать, что выявленные аномалии ВЭЭ (375–385, 180–190, 60–70 К) коррелируют с температурами фазовых переходов (соответственно 375, 185, 65 К).

Вместе с тем во избежание инструментальных ошибок, связанных с эффектами «оледенения», мы также измерили выход ВЭЭ в интервале температур 20–300 К от образца полированной меди. Никаких аномалий, подобных вышерассмотренным, не обнаружено.

На вставке показана зависимость выхода ВЭЭ от содержания германия (кремния) в системе $\text{Pb}_5(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{11}$ вместе с $\epsilon_{T_{\text{room}}}$, рассчитанной по данным [13]. Как следует из рисунка, имеется минимум на кривой выхода ВЭЭ одновременно с максимумом диэлектрической проницаемости, измеренной при комнатной температуре, при $x = 0.65$ mol. Эта концентрация соответствует морфотропному переходу из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу при T_{room} .

Таким образом, экспериментальные результаты по выходу ВЭЭ показывают, что вблизи фазовых переходов как в сегнетоэлектриках, так и в сверхпроводниках имеются аномалии выхода ВЭЭ (резкий минимум). Если этот минимум вызван фазовым переходом первого рода либо близким к нему переходом второго рода, причины эмиссионного поглощения должны быть идентичными. В рамках нашей модели эта причина заключается во взаимодействии вторичных электронов с флуктуациями (зародышами) новой фазы.

Это объяснимо для сегнетоэлектрических титаната бария и твердых растворов германата-силиката свинца, но не столь очевидно для сверхпроводящего купрата висмута-стронция-кальция. Сверхпроводящий переход, как известно, относят ко второму типу, однако он становится переходом первого рода в слабом магнитном поле [14]. В растровом электронном микроскопе, являющемся основным инструментом экспериментов по ВЭЭ, всегда присутствует слабое магнитное поле от объективной и других линз, составляющее $\sim 1\text{Gs}$ [15], так что это условие выполняется. Более того, высказываются мнения [8], что сверхпроводящий переход в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ имеет признаки перехода первого рода даже при нулевом магнитном поле.

Таким образом полученные результаты показывают новые возможности вторично-электронной эмиссионной метрологии в исследованиях высокотемпературных сверхпроводников и сегнетоэлектриков. Вышеуказанные аномалии на кривых ВЭЭ, возможно, будут использованы для дополнительной характеристики как сверхпроводящих и сегнетоэлектрических, так и фазовых структурных переходов, в том числе и морфотропных. Особенности этого методического подхода заключаются в высокой локальности и чувствительности при отсутствии надобности в электрических контактах.

Авторы приносят благодарность М.А. Севостьянову за помощь в освоении гелиевой приставки к растровому электронному микроскопу и А.К. Кочетову за участие в синтезе сверхпроводящей керамики.

Работа выполнялась в рамках Государственной программы по сверхпроводимости и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, а также фондом Дж. Сороса.

Список литературы

- [1] Tomashpolsky Yu.Ya., Sevostianov M.A., Sadovskaya N.V., Kolganova N.V. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **14**, 213 (1989).
- [2] Томашпольский Ю.Я., Севостьянов М.А., Садовская Н.В., Колганова Н.В., Ширина Н.Г. *ФТТ* **31**, *11*, 26, (1989).
- [3] Tomashpolsky Yu.Ya. *Ferroelectrics* **144**, 231 (1993).
- [4] Tomashpolsky Yu.Ya. *Ferroelectrics*. In press (1994).
- [5] Ковалев В.П. Вторичные электроны. М. (1987), 177 с.
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика*. М. (1964), 300 с.
- [7] Anliker M., Brugger H.R., Kanzig W. *Helv. Phys. Acta* **27**, 99 (1954).
- [8] Butera R.A. *Phys. Rev. B* **37**, 5909 (1988).
- [9] Смит Р.А. *Полупроводники*. М. (1982), 558 с.
- [10] Садовская Н.В. НИФХИ им. Л.Я. Карпова М. (1991), 169 с.
- [11] Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В., Севостьянов М.А., Прутченко С.Г., Нехорошев Н.С., Кочетов А.К. *Завод. лаб.*, *1* (1995).
- [12] Иона Ф., Ширане Д. *Сенгнетоэлектрические кристаллы*. М. (1965), 555 с.
- [13] Сальников В.Д., Пентегова М.В., Томашпольский Ю.Я., Веницев Ю.Н. *Неорганические материалы* **11**, *10*, 1897 (1975).
- [14] Ehrt R., Rinderer L. *J. Low Temp. Phys.* **7**, *15*, 1169 (1972).
- [15] Коханчик Л.С., Никулов А.В., Розенфланц В.Ж. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **55**, *8*, 1543 (1991).