

05;11

©1994 г.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВТСП МАТЕРИАЛОВ ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М.В. Логинов, О.Г. Савельев, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021, Санкт-Петербург
(Поступило в Редакцию 1 декабря 1993 г.)

С помощью узкоапертурного времяпролетного атомного зонда получены спектры полевого испарения острий, приготовленных из монокристаллов $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c = 92$ K), $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c = 84$ K), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$ ($T_c = 83$ K). Спектры получены как при комнатной температуре, так и при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Исследованы особенности полевого испарения различных компонент ВТСП образцов. В частности, установлено, что медьсодержащие ионы испаряются при криогенных температурах значительно менее охотно, чем остальные. Этот эффект практически не проявлялся при комнатной температуре образцов. Перераспределение интенсивностей полевого испарения проявлялось сильнее для образцов с более высокой критической температурой (T_c) ($Gd = 123$). Исследована динамика полевого испарения различных компонент острия из $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ как при комнатной, так и при криогенной температурах. Весь комплекс полученных данных позволяет сделать вывод о неравновесном характере изменений поверхности при полевым испарении. При этом имеет место существенное перераспределение межатомных связей, особенно при понижении температуры образца и приближении ее к T_c .

Введение

Детальное изучение поверхности высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) — многокомпонентных, структурно сложных и химически уязвимых материалов, интересно и важно как с чисто научной, так и с прикладной точек зрения. Деградация поверхности ВТСП изменяет, в частности, и их электрические свойства. Знание природы поверхности и ее изменений важно для создания контактов с материалами ВТСП. Наконец, в ряде микроэлектронных применений ВТСП в силу малых размеров и расстояний или в результате образования на поверхности ВТСП крайне тонких диэлектрических пленок [1] возможно наличие сильных электрических полей. Полевые эмиссионные методы [2] (полевая электронная и ионная микроскопия, атомный зонд)

дают возможность изучать поверхность проводника в атомном масштабе и вместе с тем воздействовать на нее сильными электрическими полями.

Методика атомного зонда, всегда сочетающаяся с полевой ионной микроскопией, позволяет определять состояние поверхности проводника как с точки зрения ее структуры, так и состава. При этом исследуется действительно лишь самый верхний поверхностный слой, тогда как полевое испарение образца (при низкой температуре) слой за слоем обеспечивает анализ его толщи.

В серии работ [3-7], выполненных с применением полевой эмиссионной микроскопии и широкоугольного атомного зонда, исследовались различные свойства поверхности монокристаллов ВТСП: (1-2-3) на основе Y, Tb, Eu, Dy и (2-2-2-3) на основе Bi. В частности, были определены основные закономерности полевого испарения таких материалов. Эксперименты, проведенные при комнатной и криогенных температурах, обнаружили заметное различие спектров полевого испарения. Эти отличия, проявившиеся существенным образом при приближении к критической температуре T_c (или при переходе через нее), объяснялись различием в проникновении электрического поля в образец или же изменениями в энергиях межатомных связей [5,6]. Были измерены напряженности электрического поля, необходимые для полевого испарения определенных ионов [5], и оценены энергии некоторых межатомных связей [8]. Последние оценки привели к предположению [8,9] о неравновесности самого процесса полевого испарения многокомпонентного материала, каким является ВТСП, о метастабильности поверхностного слоя при полевом испарении. Данная работа посвящена дальнейшему детальному исследованию испарения ВТСП материалов в сильном поле с применением новой усовершенствованной методики. Нас более всего интересовали слабо изученные проблемы межатомных связей в решетке и их изменение при криогенной температуре.

Методика и условия эксперимента

Эксперименты проводились с помощью узкоапертурного времяпролетного атомного зонда, обеспечивавшего разрешение до 30 [10]. Рабочий вакуум в камере составлял 10^{-9} - 10^{-8} Тор.

Острия изготавливались из ВТСП-монокристаллов по методике, описанной в [11]. В данной работе использовались монокристаллы $GdV_2Cu_3O_{7-x}$, $EuV_2Cu_3O_{7-x}$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$ с температурой переходов $T_c = 92, 84$ и 83 К соответственно. Эксперименты проводились как при комнатной температуре острий, так и при температурах, близких к температуре жидкого азота.

Для получения спектров был использован "мягкий" режим испарения, когда на десять или более испаряющих импульсов приходится не более одного зарегистрированного иона. Такой режим обеспечивал практическую неизменность радиуса острия и соответственно условий испарения в течение эксперимента. Это подтверждается практически полной повторяемостью спектров полевого испарения, снятых последовательно.

В большинстве случаев для получения спектров при различных температурах использовались различные острия, изготовленные из одного и того же монокристалла. Конфигурация острий менялась от

образца к образцу, что приводило к необходимости каждый раз подбирать режимы испарения. Испаряющие напряжения подбирались так, чтобы интегральная интенсивность испарения материала примерно сохранялась.

Сравнивая спектры полевого испарения при различных температурах, мы безусловно имели возможность судить о соотношении амплитуд различных пиков и с определенной осторожностью об изменении их абсолютных величин.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры полевого испарения острий из (1–2–3) ВТСП монокристаллов на основе Gd (рис. 1,а) и Eu (рис. 1,б), полученные при комнатной температуре острий. Эти спектры имеют весьма похожую структуру. Редкоземельный элемент представлен небольшим пиком трижды заряженного иона и набором различных оксидных ионов. Во всех спектрах присутствует ион оксида редкоземельного элемента типа $Me_2O_3^{+++}$. Медь представлена одно- и двухзаряженными ионами Cu и CuO. Наблюдается также ион CuO_2^+ . Барий испаряется исключительно в виде дважды ионизованного иона. Кислород представлен в различных оксидных ионах и в виде O_2^+ . Раз-

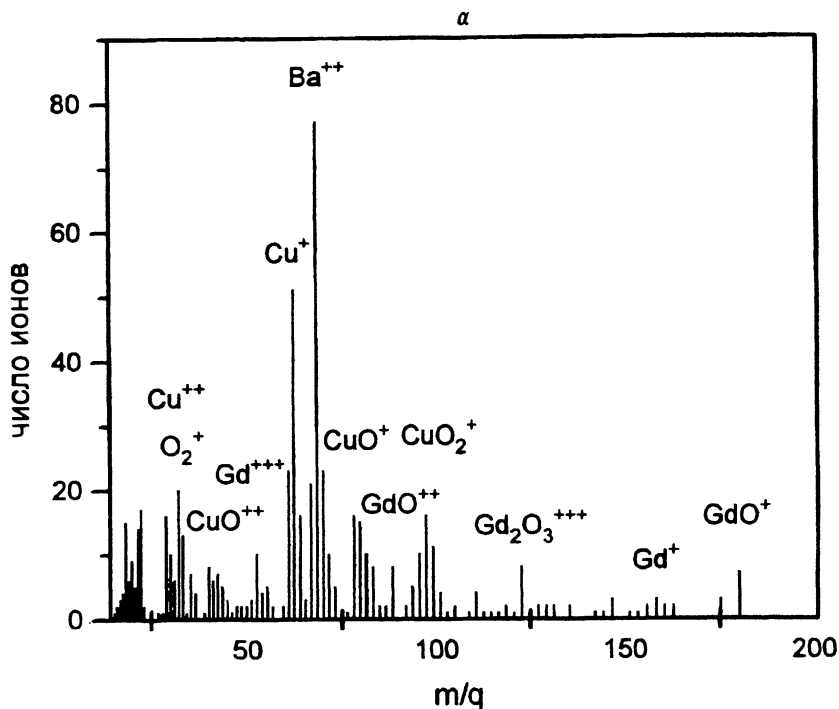


Рис. 1.

а — спектр полевого испарения монокристаллического острия из $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c = 92$ К), полученный при комнатной температуре острия; вакуум $5 \cdot 10^{-8}$ Тор, базовое напряжение на острие $U_0 = 12$ кВ, амплитуда приложенных импульсов $U_{имп} = 4$ кВ;
 б — спектр полевого испарения монокристаллического острия из $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c = 84$ К), полученный при комнатной температуре острия, вакуум 10^{-7} Тор, $U_0 = 8$ кВ, $U_{имп} = 3$ кВ.

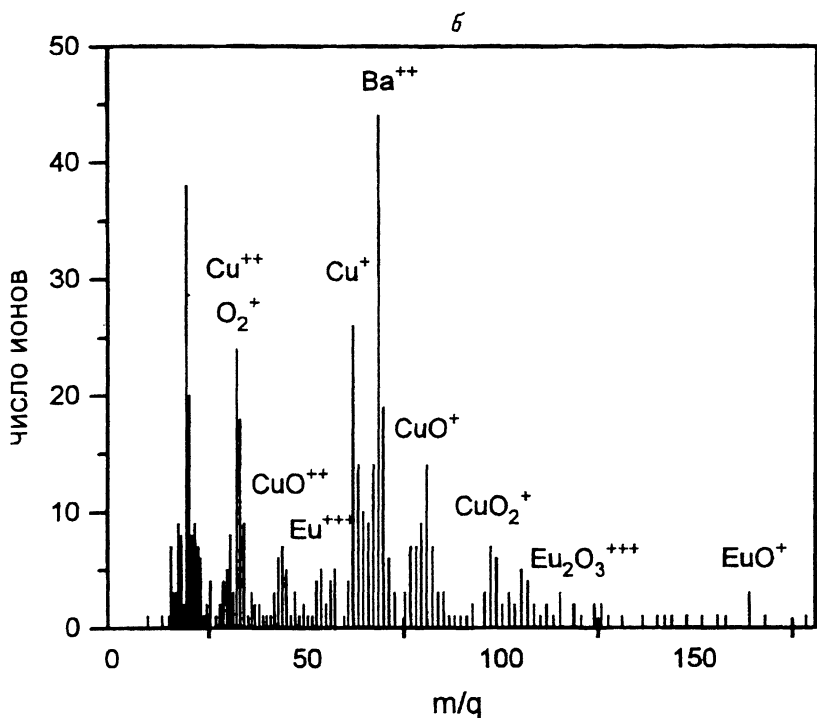


Рис. 1 (продолжение).

решение прибора не позволяет различить дважды ионизованную медь и кислород. Соотношение количеств зарегистрированных ионов каждого металла, рассчитанное без учета пика с $m/e = 32$, практически отражает стехиометрию исследовавшихся образцов. Для образца из Gd(123) оно составило 1-1.9-3.1, для Eu(123) — 1.25-2.0-2.75.

На рис. 2 представлены спектры полевого испарения тех же материалов, полученные при температурах, близких к температуре жидкого азота. Эти спектры значительно отличаются по составу как друг от друга, так и от спектров, полученных при комнатной температуре. Характерной особенностью этих спектров является присутствие в спектрах однозарядного иона бария при относительном уменьшении общей интенсивности испарения бария, резкое снижение относительной интенсивности испарения медьсодержащих ионов и увеличение количества ионов, содержащих редкоземельную компоненту. Это особенно заметно на спектре, представленном на рис. 2,а, на котором наблюдается существенный рост трехзарядного иона гадолиния при практическом исчезновении меди. Состав спектра, рассчитанный без учета кислорода, стал 4-1.7-0.3. Таким образом, получается, что медь, испаряющаяся при комнатной температуре так же охотно, как и остальные компоненты, при криогенной температуре не испаряется и, накапливаясь на поверхности, тормозит испарение острия при использованном режиме испарения. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 3,а, где показана зависимость числа зарегистрированных ионов от количества испаряющих импульсов для различных компонент спек-

тра, представленного на рис. 2,а. Хорошо заметно, что интенсивность испарения значительно уменьшается в течение эксперимента и практически становится равной нулю при испарении примерно трехсот атомов материала. Хотя точно определить радиус кривизны острия было затруднительно, но по приблизительным оценкам глубина испарения составляла не более двух-трех монослоев на регистрируемом участке острия.

На рис. 3,б представлены зависимости накопления зарегистрированных ионов, подобные рис. 3,а, но для спектра, приведенного на рис. 1,а. Видно, что с ростом числа испаряющих импульсов монотонно растет количество металлических и оксидных ионов, в том числе ионов на основе меди.

Спектр, представленный на рис. 2,б, получен с того же острия, что и спектр рис. 1,б, но при охлаждении острия жидким азотом. Помимо отмеченных выше общих особенностей для него характерно появление в спектре компонент остаточного газа, таких как протонированные полимеры воды и окись углерода. Наблюдается значительный рост пика с $m/e = 32$. Разрешение прибора не позволило разделить ионы меди и кислорода, однако аналогичный рост интенсивности испарения ионов с $m/e = 32$ при охлаждении острия из 1-2-3 ВТСП монокристалла на-

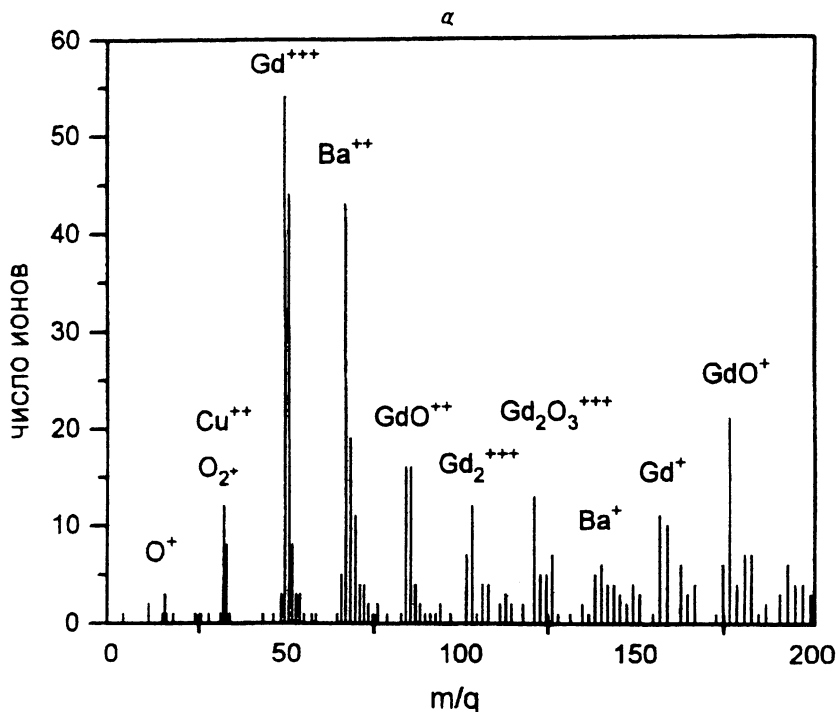


Рис. 2.

а — спектр полевого испарения монокристаллического острия из $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_c = 92$ К), полученный при температуре острия, близкой к температуре жидкого азота, вакуум 10^{-8} Тор, $U_0 = 7$ кВ, $U_{\text{имп}} = 3$ кВ;

б — спектр полевого испарения монокристаллического острия из $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_c = 84$ К), полученный при температуре острия, близкой к температуре жидкого азота, вакуум 10^{-6} Тор, $U_0 = 9$ кВ, $U_{\text{имп}} = 1.8$ кВ.

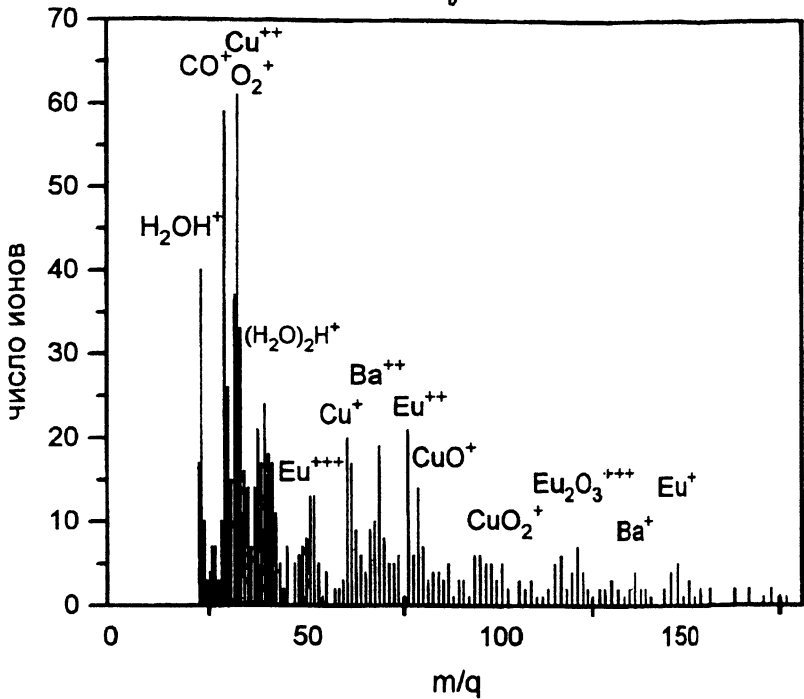


Рис. 2 (продолжение).

блюдался в работе [12]. В этом случае разрешение прибора составляло примерно 200. Это позволило определить, что рост обусловлен молекулярным кислородом, а не медью. Таким образом, состав зарегистрированных ионов, рассчитанный без учета кислорода (пик $m/e = 32$), соответствовал соотношению 2.8–1.2–2.0. Эффект уменьшения интенсивности испарения меди и одновременного роста относительной интенсивности испарения редкоземельного элемента проявляется в этом случае несколько слабее, чем в случае с гадолиниевым образцом.

На рис. 4 представлены спектры полевого испарения острия, изготовленного из монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$, полученные при комнатной температуре (рис. 4,а) и при температуре жидкого азота (рис. 4,б). В этом случае также наблюдается большое различие как в номенклатуре испаряемых ионов, так и в соотношении компонент подложки, зарегистрированных в спектре. При температуре, близкой к температуре жидкого азота, пропадают ионы некоторых оксидов, в частности двухзарядные ионы окиси стронция, ионы BiO_2^+ . Соотношение компонент спектров, рассчитанное без учета кислорода (2–2–1–0.8 — при комнатной и 2–3.4–1–0.4 — при температуре жидкого азота), показывает увеличение дефицита меди с одновременным ростом вклада стронция при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота.

Таким образом, для испарения различных компонент ВТСП материала с одного и того же образца необходимо прикладывать различные напряжения, иными словами, использовать различные поля. При

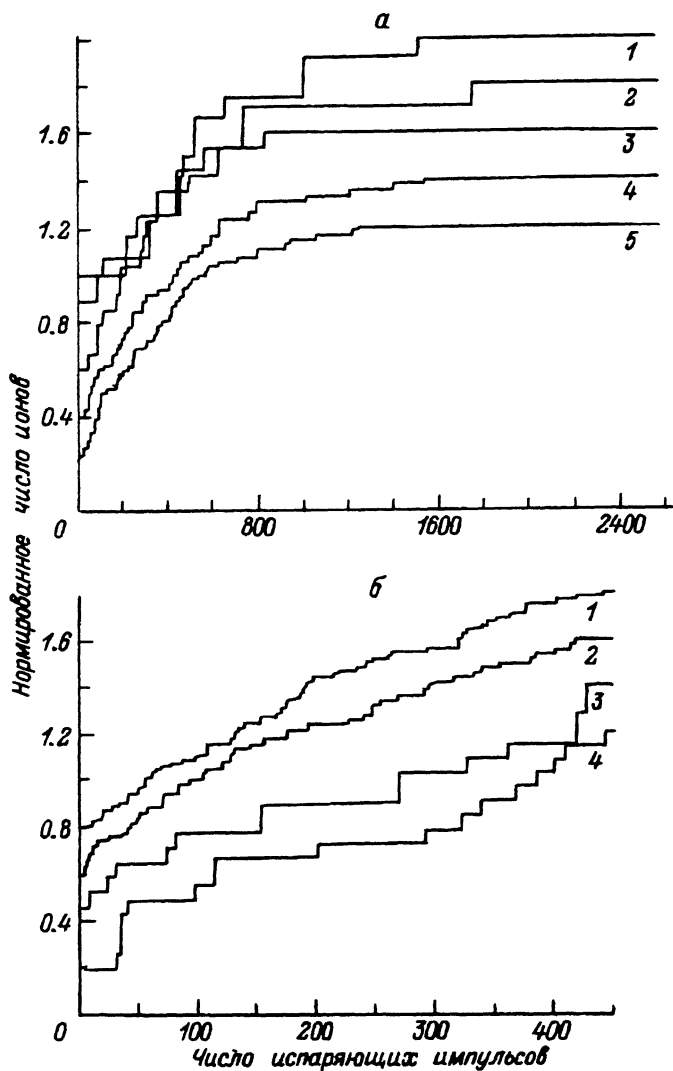


Рис. 3.

a — динамика полевого испарения различных компонент острия из $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при криогенной температуре образца (рис. 2, *a*), амплитуды пиков спектра полевого испарения нормированы к 1, для наглядности кривые смещены относительно друг друга на 0,2, частота следования испаряющих импульсов 2 Гц; 1 — CuO_2^+ , 2 — Gd^+ , 3 — GdO^{++} , 4 — Ba^{++} , 5 — Gd^{+++} ;
b — динамика полевого испарения различных компонент острия из $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при комнатной температуре образца (рис. 1, *a*); 1 — Ba^{++} , 2 — Cu^+ , 3 — CuO^+ , 4 — Cu^{++} и O_2^+ .

комнатной температуре острия это практически не проявляется, однако при температурах, близких к T_c , различие становится явным. Наиболее заметно этот эффект наблюдается для ионов, содержащих медь.

Температура острия при заливке в охлаждаемую ножку жидкого азота, по-видимому, несколько выше температуры жидкого азота. Поэтому утверждать, что наблюдаемый эффект связан с переходом

острия в сверхпроводящее состояние, рискованно. Однако тот факт, что эффект наиболее сильно проявляется на образце из материала, имеющего наибольшую температуру перехода ($Gd(1-2-3) - T_c = 92$), позволяет предположить связь наблюдаемого перераспределения интенсивности полевого испарения различных элементов с процессами, отвечающими за сверхпроводимость.

Обобщая, можно утверждать, что, для всех трех исследованных материалов полевое испарение при криогенной температуре носило более избирательный характер, чем при комнатной. Если в последнем случае все компоненты так или иначе удалялись полем, то в первом испарялись электроположительные металлы, их оксиды и не удалялась медь.

В случаях (123)-кристаллов испарение при наиболее низких полях, в первую очередь ионов бария и редкой земли, согласуется с низкотемпературными измерениями работы [5]. По аналогии с [5,6] можно предположить, что наблюдавшиеся в данной работе эффекты связаны с перераспределением межатомных связей при приближении температуры образца к T_c .

Необходимо обратить внимание на изменение не только интенсивностей полевого испарения различных компонент ВТСП материала, но и на то, в составе каких ионов они представлены при различных

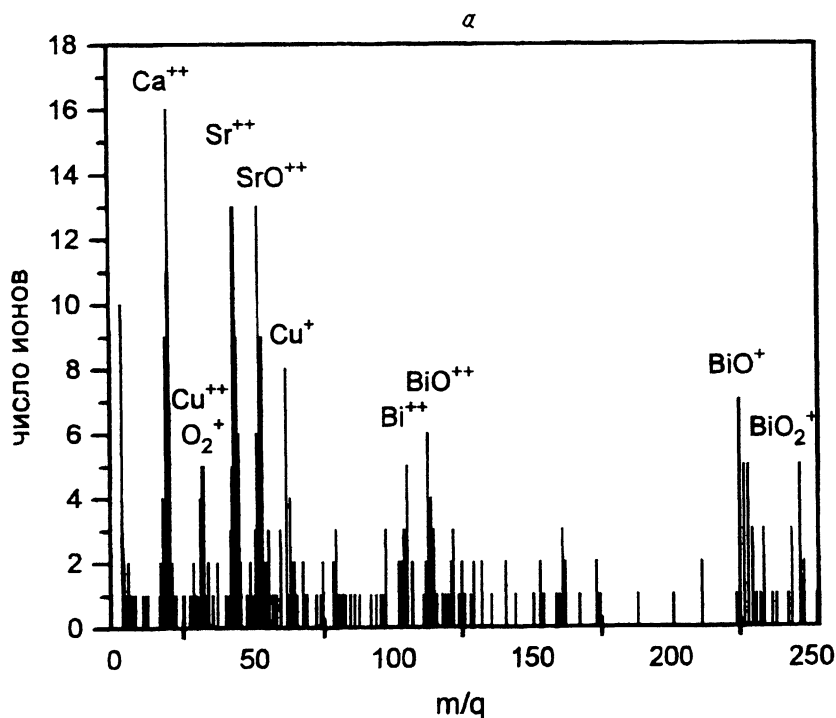


Рис. 4. Спектры полевого испарения монокристаллических острий из $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$ ($T_c = 83$ К), полученные при комнатной температуре (а) и температуре острия, близкой к температуре жидкого азота (б).

а: $U_{имп} = 3$ кВ; б): вакуум $5 \cdot 10^{-10}$ Тор, $U_c = 13$ кВ, $U_{имп} = 4$ кВ.

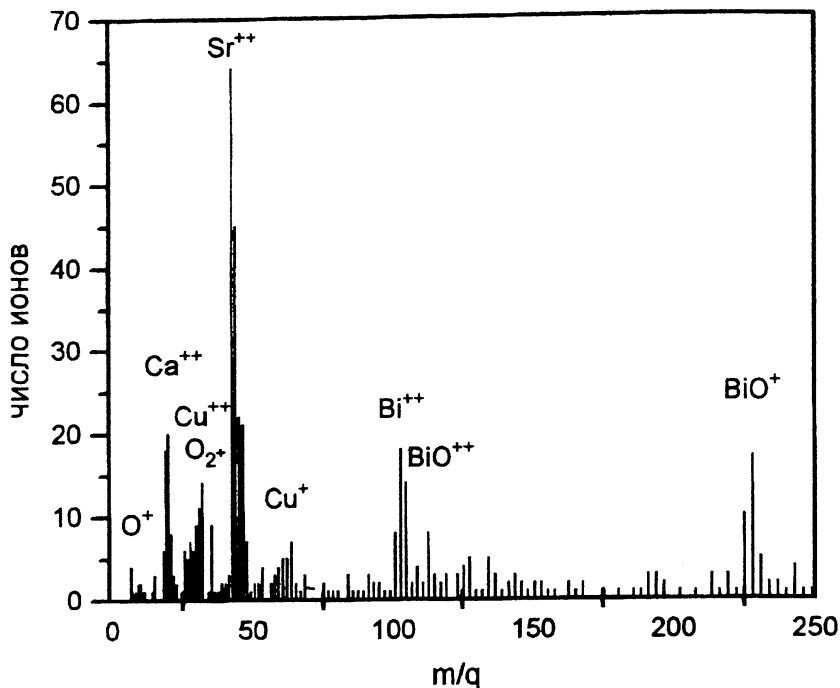


Рис. 4 (продолжение).

температурах. Показательно появление в спектрах, полученных с 1-2-3-материалов при криогенной температуре, однозарядных ионов монооксида редкоземельного элемента, а также однозарядного иона бария. Для спектров, полученных с образца из $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$, наблюдается исчезновение при криогенных температурах ионов SrO^{++} и BiO_2^+ . Этот факт является аргументом в пользу гипотезы о значительной перестройке межатомного взаимодействия в ячейке ВТСП материала при приближении температуры образца к T_c .

Возможно, что наблюдаемые эффекты могут быть объяснены с точки зрения неравновесности полевого испарения сложных кристаллических образований [8,9]. Удаление одного из атомов или радикалов из равновесной поверхностной ячейки может быть рассмотрено как возникновение сильного поверхностного дефекта. В течение времени релаксации ячейка находится в неравновесном состоянии, что может привести к существенно иной энергетике полевого испарения. Изменения в спектрах полевого испарения, полученных при комнатной и криогенных температурах, в этом случае связаны с сильной зависимостью времени релаксации решетки от температуры. По-видимому, при комнатной температуре острая время релаксации сравнимо с периодом следования испаряющих импульсов, а при криогенной температуре значительно больше.

Возможным механизмом изменения энергетике полевого испарения в этом случае может служить то, что удаление элементов ячейки ВТСП материала приводит к изменению локальной проводимости по-

верхности, сильно ее уменьшая. Поле тотчас же отреагирует на это, изменив глубину проникновения. Большая глубина проникновения поля уменьшит его напряженность. Все это с неизбежностью повлияет на внутреннее распределение межатомных связей.

Обсуждаемые эксперименты показывают, что наиболее прочной и противостоящей разрушению в поле оказывается купратная решетка, образующая "каркас" кристалла ВТСП. Это в равной мере относится как к (123)-кристаллам, так и к (2212).

При интенсивном полевом испарении в достаточно сильном поле процесс останавливается, обнажая поверхность, наиболее устойчивую по отношению к разрушению. Как следует из данных по полевой ионной микроскопии в сочетании с моделированием, на поверхности оказываются в случае (123)-материалов ряды атомов редкой земли [13]. Однако крайне высокая работа выхода такой поверхности [4] заставляет предположить, что атомы редкой земли покрыты прочно с ними связанными атомами кислорода. Надо полагать, что такая же наиболее прочная и уравновешенная поверхность должна образовываться в результате скола в вакууме [7]. Именно ее следует рассматривать как атомно чистую и наименее возмущенную поверхность кристалла (123) ВТСП. Что касается материалов ВТСП на основе Bi, то накопление экспериментальных данных, в частности измерение напряженностей поля и работы выхода, позволит определить энергии межатомной связи как для невозмущенной, так, видимо, и для возмущенной поверхности таких ВТСП кристаллов.

Работа выполнена в рамках государственного проекта по изучению ВТСП № 91097 и договора AZ-438-111-131-0 о совместных исследованиях с институтом им. Фритца Габера (Берлин).

В заключение авторы приносят благодарность Н.Н.Сюткину за предоставление исходных кристаллов для образцов и Т.И.Судаковой за изготовление острий.

Список литературы

- [1] Ernst N., Schmidt W.A., Bozdech G. et al. // Surf. Sci. 1991. Vol. 246. P. 183-188.
- [2] Muller E.W., Tsong T.T. // Prog. Surf. Sci. 1973. Vol. 4. P. 1.
- [3] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Самохвалов Н.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 16. С. 62-67.
- [4] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Самохвалов Н.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 24. С. 59-64.
- [5] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Сюткин Н.Н. и др. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 10. С. 159-163.
- [6] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 24. С. 5-9.
- [7] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 22. С. 1-5.
- [8] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 22. С. 11-14.
- [9] Shrednik V.N. // Prog. Surf. Sci. 1993. Vol. 42. P. 131-142.
- [10] Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н. Полевая десорбция протонированных кластеров воды с поверхности ВТСП материалов. ЖТФ. 1994. В печати.
- [11] Melmed A.J. // J. de Physique. 1988. Т. 49. S. C6-67.
- [12] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 22. С. 30-35.
- [13] Мелья Г.А., Сюткин Н.Н., Иеченко В.А., Таланцев Е.Ф. // ЖТФ. 1988. Vol. 14. С. 1504.