

05.4; 11

© 1992

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ НЕКОТОРЫХ АТОМОВ
В РЕШЕТКЕ ВТСП-МОНОКРИСТАЛЛОВЮ.А. В л а с о в, О.Л. Г о л у б е в,
Е.Л. К о н т о р о в и ч, В.Н. Ш р е д н и к

При изучении свойств ВТСП-материалов большой интерес представляют сведения об энергиях межатомной связи в решетке кристалла сверхпроводника. Однако получение подобных данных представляет сложную задачу. Легко можно определить энергию связи лишь для свободного цепочечного кислорода, испаряющегося при достаточно низких температурах в случае прогрева ВТСП-материала в вакууме; величина эта составляет $\lambda = 2.0-2.1$ эВ [1].

Для оценки других энергий связи весьма удобным оказывается метод изучения полевого испарения материалов ВТСП с помощью атомного зонда [2]. Этот прибор, представляющий собой комбинацию полевого ионного микроскопа и масс-спектрометра, позволяет наблюдать поверхность материала с атомарным разрешением, очищать поверхность посредством полевого испарения поверхностных слоев и химически идентифицировать атомы (или их ассоциаты), удаляемые с поверхности. Напряженность поля F_e , при котором происходит испарение иона определенной массы и зарядности, определяется следующим соотношением [3]:

$$n^3 e^3 F_e^{1/2} = \lambda + \sum_n I_n - n \cdot \varphi + 1/2(\alpha_\alpha - \alpha_i) \cdot F_e^2, \quad (1)$$

где λ – теплота испарения частицы с поверхности, коррелирующая с энергией связи в решетке; I_n – потенциал ионизации n -кратно заряженного иона; e – заряд электрона; φ – работа выхода поверхности; α_α и α_i – поляризуемости атома и иона соответственно.

Несмотря на то что кристаллы ВТСП – соединения с полярными связями, членом $\Delta = 1/2(\alpha_\alpha - \alpha_i) \cdot F_e^2$, связанным с поляризацией, можно пренебречь вследствие малых значений F_e для ВТСП-материалов по сравнению с металлами. Например, для атомов W на грани $\{110\}$ W величина $\alpha_o = 0.54 \text{ \AA}^3$; $F_e = 5.6 \text{ В/\AA}$ и поляризационный вклад в энергию связи $\Delta = 0.59 \text{ эВ}$, а для более рыхлой грани $\{111\}$ W – $\alpha_o = 1.42 \text{ \AA}^3$, $F_e = 7.45 \text{ В/\AA}$ и $\Delta = 2.72 \text{ эВ}$. Однако F_e для материалов ВТСП лежат, по нашим оценкам, в интервале $F_e = 1.30-1.40 \text{ В/\AA}$, т.е. Δ должна быть меньше в 10–30 раз. Таким образом, даже

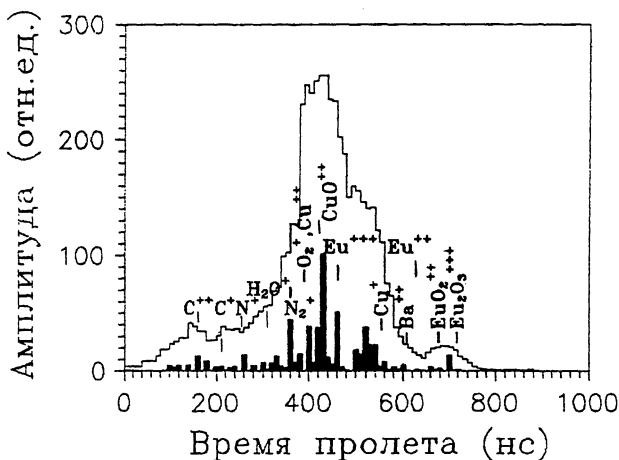


Рис. 1

Интегральный спектр масс, полученный в широкоугольном атомном зонде, сложенный из 380 единичных спектров [5] с их естественными погрешностями $\Delta\tau$ (обычно около 40–50 нс) времени пролета τ . Под ним в виде столбиков изображен линейчатый спектр, где $\Delta\tau$ условно принята равной 5 нс. Линейчатый спектр облегчает расшифровку. Стационарное (базовое) напряжение $U = 10$ кВ, импульсное $U_{имп} = 2$ кВ. Вакуум 10^{-9} Тор. $T = 80$ К.

при заметно больших поляризуемостях последним членом в выражении (1), по-видимому, можно пренебречь. Тогда

$$F \approx \frac{1}{n^3 e^3} \left(\lambda + \sum_n I_n - n\varphi \right)^2, \quad (2)$$

$$\lambda = \sqrt{F_e n^3 e^3} - \sum_n I_n + n\varphi. \quad (3)$$

Таким образом, для определения λ какой-либо частицы необходимо измерить F_e , при которой на масс-спектре появляется ион этой частицы определенной зарядности, а также и работу выхода поверхности. Для поверхности монокристалла $EuBa_2Al_3O_{7-x}$ нами были определены значения $\varphi = 4.1$ эВ и поле наилучшего изображения поверхности кристалла в изображающем газе N_2 : $F_H = 1.32$ В/Å [4]. Зная F_H и напряжение наилучшего изображения $U_H = 12$ кВ, можно было определить полевой множитель $\beta = F_H / U_H = 11000$ 1/см. Величина β дает возможность определить и $F_e = \beta \cdot U_e$ (U_e – напряжение, при котором происходит полевое испарение иона). В экспериментах использовался времяпролетный широкоугольный атомный зонд.

Вид иона	Ba^{++}	Eu^{++}	Eu^{+++}	Cu^+	Cu^{++}	O_2^+	BaO^+	EuO
λ (эВ)	4.73	3.63	-6.48	0.73	-7.47	-3.55	1.95	3.4

На рисунке показан типичный спектр полевого испарения монокристалла $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$ с $T_C=95$ К, полученный при охлаждении образца жидким азотом. Помимо ионов адсорбированных газов (вакуум $\sim 10^{-9}$ Тор) наблюдаются ионы Eu^{+++} , Ba^{++} , O^+ или Cu^{++} , CuO^{++} и др. Необходимо отметить, что появление ионов материала происходит примерно при тех же напряжениях, при которых наблюдалась и ионная картина поверхности с атомарным разрешением [5], т.е. $F_H \approx F_E = 1.32$ В/Å. Пики всех наблюдаемых ионов, составляющих решетку ВТСП, появлялись почти при одном и том же F_E , лишь ионы Ba^{++} появлялись при несколько более низких F_E . Данные по величинам λ для атомов, рассчитанные по F_E для иона определенной зарядности, представлены в таблице.

Значения λ , соответствующие атомам Ba и Eu в двухвалентном состоянии составили 4.7 эВ для Ba и 3.6 эВ для Eu, что близко к соответствующим энергиям связи в оксидах BaO - 5.8 эВ и EuO - 5.71 эВ [6]. При испарении иона Eu^{+++} получается уже отрицательная λ , что конечно нереально. Это означает, что испарение подобного иона в одном элементарном акте требует гораздо большего F_E (см. ф. 3). По-видимому, образование иона Eu^{+++} происходит посредством постионизации иона Eu, который первично испаряется с поверхности. Подобной отрицательной λ обладают также ионы O_2^+ , Cu^{++} . Это и неудивительно, поскольку вследствие высокого значения $I_1 = 12.08$ эВ для иона O_2^+ даже поленое испарение слабосвязанного цепочечного кислорода может происходить лишь при $F_E \approx 7.0$ В/Å, тогда как F_E даже для W составляет 5.7 В/Å, т.е. ионы O_2^+ могут образовываться только при испарении и диссоциации оксидов. Это вполне возможно, поскольку для ионов оксидов BaO^+ и EuO^+ значения λ оказываются небольшими: 1.9 эВ и 3.4 эВ соответственно. При полевом испарении Cu^+ величина λ оказывается весьма малой - 0.7 эВ. Видимо, испарение атомов Ba и Eu разрушает решетку кристалла и ослабляет связи атома меди с решеткой. Двухзарядный ион Cu^{++} так же, как и ион O_2^+ в однократном акте ионизации наблюдаться не может и, видимо, возникает в результате постионизации иона Cu^+ . Приведенные величины λ являются лишь оценками, вследствие чего и не приводятся величины погрешности.

Анализ полученных оценок обнаруживает хорошее соответствие эксперимента с простой теорией [3], основанной на модели идеального металла и сил зеркального изображения, лишь в случаях

ионов электроположительных металлов Ва и Eu . Надо полагать, что когда атомы этих металлов оказываются на поверхности, ситуация, особенно при $T < T_c$ (а она, по-видимому, реализуется), в самом деле мало отличается от адсорбции таких металлов на поверхности другого металла. Что же касается полевого испарения ионов меди и кислорода, составляющих основу решетки оксидного ВТСП-кристалла, то из наших оценок следует плохое соответствие простой модели полевого испарения [3] опыту.

По-видимому, на основе дальнейших экспериментов потребуется модификация этой модели, учитывающая существенную полярность связей, а также перераспределение энергий связей при локальном разрушении решетки (при удалении какого-либо атома). Последнее вообще всегда должно учитываться в случае неоднородных веществ, тем более таких сложных, как оксидные сверхпроводники.

Работа выполнена в рамках проекта № 91097. Государственной Программы „Высокотемпературная сверхпроводимость“.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Байков Ю.М., Дунаева Т.Ю., Крачино Т.В., Митцев М.А., Степанова Ю.П. // ФТТ. 1992 (в печати).
- [2] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980. С. 28.
- [3] Мюллер Э., Цонг Т. Автоионная микроскопия. М.: Metallurgia, 1972. С. 81.
- [4] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Самохвалов Н.А., Сюткин Н.Н., Таланцев Е.Ф., Чеботаев Н.М., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 24. С. 59-64.
- [5] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Сюткин Н.Н., Таланцев Е.Ф., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 10. С. 159-163.
- [6] В кн.: Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 105.

Поступило в Редакцию
28 октября 1992 г.