

©1994

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (001)

*М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев, Т. Вольф<sup>1</sup>*

Кикучи-дифракция электронов средней энергии привлечена для изучения кристаллического строения ВТСП-материала. При этом пространственные распределения отраженных от  $\text{YBaCuO}$  (001) электронов с энергией 2 keV, измеренные с высоким угловым разрешением (<sup>10</sup>) в широком интервале углов вылета, сопоставлены с результатами модельных расчетов, выполненных в кластерном приближении однократного рассеяния. Обнаруженные в работе максимумы интенсивности отражения электронов свидетельствуют об упорядоченности строения нескольких верхних слоев образца при комнатной температуре и о сходстве их структуры с объемной структурой соединения.

Исследованию объемной кристаллической структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (соединение 123) — одного из важнейших представителей ВТСП-материалов — уделялось исключительное внимание, и к настоящему времени она хорошо изучена [1]. Данных об атомной структуре приповерхностной области, которая, как известно, может отличаться от объемной, в литературе гораздо меньше, и они в значительной мере противоречивы. С одной стороны, в ряде работ, например [2,3], утверждается, что стабильная поверхность кристалла 123 может быть получена только при низкой температуре. Нагрев же кристалла после его скола при гелиевой температуре приводит к разупорядочению поверхности [3]. В то же время, согласно [4], значительная часть поверхности кристалла 123, полученной сколом *in situ* при комнатной температуре, представляет собой атомно-чистую грань (001) с размером плоских участков, превышающим 100 Å.

Цель настоящей работы — изучить кристаллическое строение приповерхностной области монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (001) толщиной в несколько атомных слоев, используя для этого Кикучи-дифракцию на отражение в области средних энергий (~ 1 keV). Последняя, как известно, проявляется в анизотропии пространственных распределений электронов, квазиупругого отраженных кристаллом. В настоящей работе эти распределения измерены с высоким угловым расширением в широком диапазоне углов вылета электронов. Данные эксперимента сопоставлены с результатами модельных расчетов.

<sup>1</sup> Th. Wolf. Institut für Technische Physik, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

## 1. Техника эксперимента

Работа выполнена на вторично-электронном спектрометре с угловым разрешением, сконструированном авторами для исследования поверхности монокристаллов [5]. Отраженные образцом электроны регистрировались электростатическим энергоанализатором типа модифицированного плоского зеркала, на выходе которого был установлен канальный электронный умножитель. Энергетическое разрешение анализатора 0.4%. Угловое разрешение детектирования электронов около 1°. Энергоанализатор имел небольшие размеры ( $\approx 5$ ) см и был установлен на вращающейся подвеске. Вращение анализатора использовалось для варьирования полярного угла регистрации электронов. Спектрометр позволял при нормальном падении первичного пучка измерять пространственные распределения эмитируемых электронов в диапазоне полярных углов  $\theta = 20 \div 90^\circ$  при любых азимутах  $\varphi = 0 \div 360^\circ$ . В данном эксперименте процедура сбора данных состояла в автоматической регистрации серии распределений интенсивности  $I(\varphi)$  по азимутальному углу, производимой простым поворотом образца вокруг нормали к его поверхности. При этом получен комплекс данных с шагом по полярному углу в 1°. Измерение амплитуды пика квазиупруго рассеянных электронов выполнялось методом модуляции тока первичных электронов. Энергия первичных электронов 2 keV, ток пучка 15 nA.

Рост кристаллов  $YBa_2Cu_3O_x$  проводился по методике, описанной в [6]. Смесь 3 атомных %  $Y_2O_3$ , 23%  $BaCO_3$  и 74%  $CuO$  плавилась в течение 50 h при  $T = 1020^\circ C$ . Кристаллизация расплава происходила при его медленном остывании со скоростью 0.7 deg/h до  $926.4^\circ C$ , после чего охлаждение кристаллов до комнатной температуры занимало еще 45 h. Насыщение соединения кислородом проводилось в течение 530 h в атмосфере чистого кислорода при температурах от 600 до  $400^\circ C$ . Выращенные кристаллы практически не содержали примесей (анализ показал лишь менее 0.1% Sn), но были двойниковыми. Температура их фазового перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , измеренная индуктивным методом, составляла  $91.0 \pm 0.5$  K. В работе использовались монокристаллы размером примерно  $2 \times 2 \times 0.5$  mm. Поверхность их очищалась сколом, который производился непосредственно перед загрузкой образцов в вакуум. По данным оже-анализа на поверхности кристаллов имелась тонкая ( $\sim 10$ ) Å пленка углерода, которая снижала контрастность Кикучи-картин. Измерения проводились при комнатной температуре в вакууме  $10^{-10}$  Торг.

## 2. Результаты и их обсуждение

Типичные распределения квазиупругого рассеянных электронов по полярному углу вылета представлены на рис. 1. На нем показаны данные для двух наиболее важных случаев, когда электроны движутся вдоль азимутальных плоскостей (100) и (110). Оба распределения характеризуются общим спадающим ходом, что обусловлено обычным ослаблением эмиссии при удалении направления регистрации электронов от нормали к поверхности образца. На этот общий ход накладывается отчетливо выраженная структура в виде максимумов, положение и интенсивность которых зависят от азимута. Более наглядно она проявляется в азимутальных угловых распределениях (рис. 2).

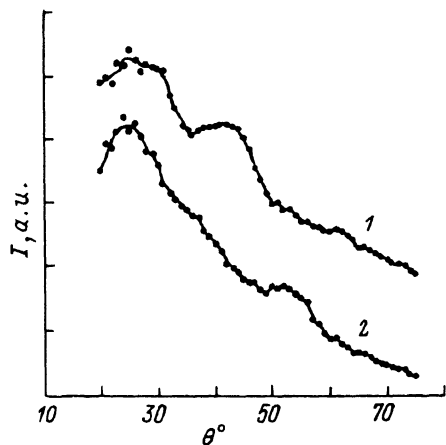


Рис. 1. Полярные угловые распределения  $I(\theta)$  квазиупруго рассеянных электронов для монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (001).

Азимут  $\varphi$  отсчитывается от плоскостей типа (100), полярный угол  $\theta$  — от нормали к поверхности.  $\varphi = 0(1)$ ,  $45^\circ(2)$ .

Наличие структуры на азимутальных распределениях объясняют только кристаллическим строением исследуемого объекта [7,8]. Полученные распределения оказались достаточно симметричными и поэтому на рис. 2 приведены лишь в диапазоне  $45^\circ$ . Видно, что вдоль плоскостей типа (100) и (110) имеются Кикучи-полосы. На их фоне выделяются пятна повышенной эмиссии, соответствующие направлениям плотной упаковки кристалла. Менее интенсивные максимумы видны и в других азимутальных плоскостях.

Механизм формирования дифракционной структуры Кикучи-картин в общих чертах установлен [9]. Первичные электроны, проникая в твердое тело, с большой вероятностью испытывают акты квазиупругого рассеяния на фонах с потерями энергии порядка десятков meV и изменением направления движения на большие углы. В результате в приповерхностной области кристалла возникают внутренние источники расходящихся электронных волн, локализованные вблизи узлов кристаллической решетки. Упругое когерентное рассеяние кристаллом этих волн при распространении к поверхности и формирует наблюдаемые дифракционные картины. В области энергий, составляющих десятки keV и выше, это рассеяние традиционно рассматривается

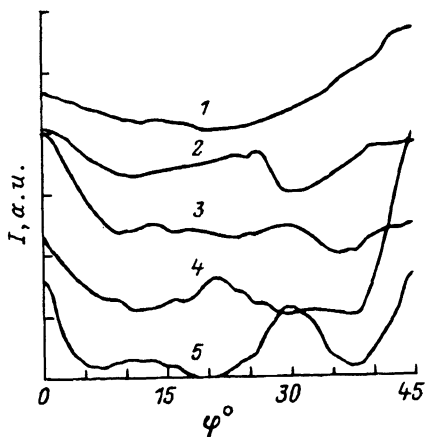


Рис. 2. Азимутальные угловые распределения  $I(\varphi)$  электронов, рассеянных квазиупруго монокристаллом  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (001).

$\theta^\circ$ : 1 — 24, 2 — 33, 3 — 42, 4 — 54, 5 — 63. Из распределений вычтен не зависящий от азимута фон. Анизотропия азимутальных распределений составляет (%) для  $\theta = 24^\circ$  — 27, для  $33^\circ$  — 24, для  $42^\circ$  — 27, для  $54^\circ$  — 30, для  $63^\circ$  — 23.

как дифракция электронов на системах атомных плоскостей кристалла, приводящая к появлению максимумов интенсивности вылетающих электронов вдоль плотноупакованных плоскостей и направлений в кристалле. Заметим, что эти модельные представления не учитывают дискретного характера рассеивающих атомных плоскостей, что действительно может быть несущественным, когда глубина выхода электронов порядка экстинкционной длины и обе они значительно превышают межатомные расстояния. Если же глубина выхода электронов составляет только несколько атомных слоев, использование однородного вдоль рассеивающих плоскостей потенциала может оказаться не достаточно корректным. Хотя данный подход (использовавшийся в ряде работ, например [10]) и позволил объяснить наблюдавшиеся на опыте результаты, в этих условиях целесообразно также проанализировать когерентное упругое рассеяние электронов на отдельных атомах кристалла. Такая модель была развита при рассмотрении процессов выхода из кристалла быстрых оже- и фотоэлектронов. При этом было показано, что решающую роль в формировании их угловых распределений играет упругое когерентное рассеяние вперед на отдельных атомах. Такой подход оказался плодотворным для структурного анализа поверхностных слоев кристаллов [11,12]. Поэтому в данной работе мы модифицировали его для описания Кикучи-дифракции.

Численное моделирование пространственного распределения квазиупругого рассеянных электронов проведено в кластерном приближении однократного рассеяния [13]. При этом была использована структурная модель приповерхностной области монокристалла, исходящая из гипотезы, что взаимное расположение атомов в этих слоях такое же, как и в объеме кристалла [1]. Объем рассматриваемого кластера был ограничен по глубине (вдоль оси  $c$ ) пятью атомными слоями, а в перпендикулярном направлении — двумя постоянными  $a$  элементарной ячейки (рис. 3). Было также учтено, что при сколе образца на его поверхности оказывается с наибольшей вероятностью атомная плоскость, состоящая из атомов Ва и О [3,14]. Далее каждый из атомов

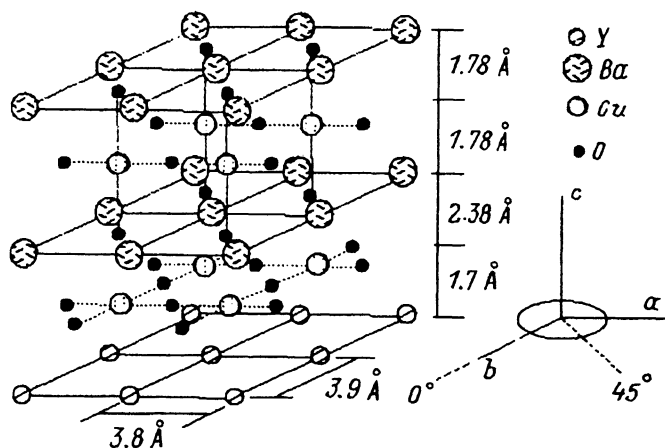


Рис. 3. Структурная модель приповерхностной области монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (001).

указанного кластера рассматривался как источник электронов, квазиупругого рассеянных в обратную полусферу, описываемых расходящейся электронной волной  $s$ -типа. Затухание этих волн в кристалле учитывалось экспоненциальным фактором  $\exp(-L/2\lambda)$ , где  $L$  — расстояние от эмиттера до поверхности в направлении регистрации электронов,  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега электронов до неупругого рассеяния. Величина  $\lambda$  оценивалась по формулам работы [15] и принималась равной 18 Å. Последующее упругое рассеяние  $s$ -волны на других атомах кластера рассматривалось в приближении плоских волн. Необходимые данные по амплитудам рассеяния  $f(\theta)$  и фазовым сдвигам  $\gamma(\theta)$  для атомов Y, Ba, Cu и O были взяты из работ [16–18], в которых они были вычислены для энергии 1.5 keV. Учет интерференции  $s$ -волны, генерируемой  $i$ -м атомом, с волнами, образовавшимися в результате ее однократных рассеяний на соседних атомах, дает следующее выражение для интенсивности в направлении регистрации [11,12]:

$$I_i(\theta, \varphi) \sim \left| \exp(-L/2\lambda) + \sum_j W_j \frac{|f_j(\theta_j)|}{r_j} \exp(-L_j/2\lambda) \exp\left(i\left[kr_j(1 - \cos\theta_j) + \gamma_j(\theta_j)\right]\right) \right|^2 + \sum_j \frac{|f_j(\theta_j)|^2}{r_j^2} (1 - W_j^2) \exp(-L_j/\lambda),$$

где  $L_j$  — длина пути от источника электронов до рассеивателя и далее до поверхности в направлении регистрации;  $r_j$  — координата рассеивающего атома;  $W_j$  — Фактор Дебая-Уоллера. Температура Дебая полагалась равной 500 К.

На последней стадии расчета «парциальные» интенсивности  $I(\theta, \varphi)$  суммировались по всем внутренним источникам  $s$ -волн. При этом мерой интенсивности источников считалась величина дифференциального сечения упругого рассеяния электронов данным атомом на угол 135°.

Результаты расчетов и их соответствие эксперименту иллюстрируются рис. 4. На нем представлены распределения электронов по азимутальному углу вылета для двух значений угла  $\theta$ , при которых наблюдаются наиболее сильные максимумы отражения. Не смотря на простоту описанной модели, она дает правильное угловое положение наиболее интенсивных максимумов дифракционной картины и позволяет понять их природу. Так, например, сильный максимум при  $\theta = 45^\circ$  и  $\varphi = 0^\circ$  связан с квазиупругим рассеянием первичных электронов на атомах Ba, находящихся в третьем слое кристалла, и последующим упругим когерентным рассеянием вперед этих электронов на атомах Ba верхнего слоя (forward scattering). Расчет дает не только правильное положение главных особенностей распределений, но и близкую к наблюдаемой ширину максимумов. Вместе с тем в ряде случаев (особенно при больших углах  $\theta$ ) имеются и заметные расхождения в структуре

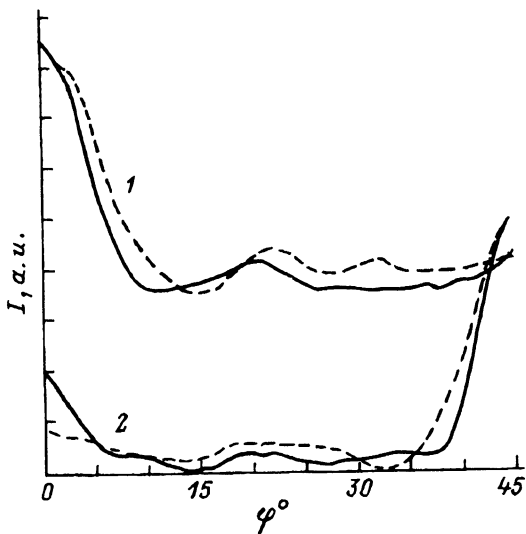


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные кривые) и расчетные (штриховые кривые) угловые распределения  $I(\varphi)$  для полярных углов  $\theta = 44$  (1) и  $53^\circ$  (2).

расчетных и измеренных распределений. Они могут быть вызваны рядом причин, включая недостаточность размера кластера, отсутствие поправок на сферичность волн, многократность рассеяния и т.д.

В заключение отметим, что в настоящей работе впервые кристаллическое строение ВТСП-соединения исследовано с помощью Кикучи-дифракции электронов средней энергии. Дифракционные максимумы, обнаруженные в пространственном распределении отраженных от  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (001) электронов, показывают, что и при комнатной температуре образца его приповерхностная область толщиной примерно 5 атомных слоев не утрачивает упорядоченности структуры. Численное моделирование Кикучи-картины, выполненное в кластерном приближении однократного рассеяния и основанное на предположении о соответствии атомной структуры поверхности структуре объема, достаточно хорошо описывает главные максимумы распределения. Полученные результаты демонстрируют возможность использования развитого подхода для структурного анализа приповерхностных слоев сложных кристаллических материалов.

Работа выполнена в рамках проекта № 91097 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

#### Список литературы

- [1] Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. В. 1. Сб. статей / Под ред. А.А. Киселева, М.: Машиностроение, 1990. С. 204.
- [2] List R.S., Arko A.Y., Fisk Z., Cheong S-W., Conradson S.D., Thompson J.D., Pierce C.B., Peterson D.E., Bartlett R.J., Shinn N.D., Schirber J.E., Veal B.W., Paulikas A.P., Campuzano J.C. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 16. P. 11966-11969.
- [3] Edwards H.L., Markert Y.T., de Lozanne A.L. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 20. P. 2967-2970.
- [4] Прядкин С.Л., Цой В.С. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 49. N 5. С. 268-270.
- [5] Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Бернацкий Д.П., Заславский С.Л. // ПТЭ. 1982. № 1. С. 175-178.
- [6] Wolf Th., Goldacker W., Obst B., Roth G., Fluckiger R. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. N 4. P. 1010-1018.

- [7] Allie G., Blanc E., Dufayard D. // Surf. Sci. 1977. V. 62. N 1. P. 215-232.
- [8] Гомоюнова М.В., Заславский С.Л., Пронин И.И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 5. С. 1586-1589.
- [9] Хирш П., Хови А., Никольсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968.
- [10] Mosser A., Shido S., Adachi Y. // Surf. Sci. 1976. V. 54. N 3. P. 580-592.
- [11] Fadley C.S. // Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science / ed. R.Z. Bacharach. Plenum Press, New York, 1992. P. 421-518.
- [12] Chambers S.A. // Adv. in Phys. 1991. V. 40. N 4. P. 357-415.
- [13] Kono S., Goldberg S.M., Hall N.F.T., Fadley C.S. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. N 26. P. 1831-1835.
- [14] Гомоюнова М.В., Григорьев А.К., Пронин И.И., Роднянский А.Е. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. N 23. С. 65-69.
- [15] Seach M.P., Dench M.A. // Surf. and Interf. Anal. 1979. V. 1. N 1. P. 2-11.
- [16] Fink M., Yates A.C. // Atomic Data. 1970. V. 1. P. 385-443.
- [17] Fink M., Ingram J. // Atomic Data. 1972. V. 4. N 2. P. 129-207.
- [18] Gregory D., Fink M. // Atomic Data and Nucl. Data Tables. 1974. V. 14. N. 1. P. 39-89.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
19 января 1994 г.