

УДК 537.533

© 1992

РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ МОНОКРИСТАЛЛОМ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

М. В. Гомоюнова, А. К. Григорьев, И. И. Пронин, А. Е. Роднянский

Методом спектроскопии упругорассеянных электронов в диапазоне энергий 0.25—1.5 кэВ исследован элементный состав поверхности монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (001), полученной сколом. На основе сопоставления экспериментальных угловых распределений электронов и распределений, полученных численным моделированием с использованием дифференциальных сечений рассеяния на отдельных атомах, сделан вывод о том, что на поверхность кристалла выходит атомная плоскость BiO . Исследованы спектры характеристических потерь энергии электронов при нормальном и наклонном падении пучка на кристалл.

Анализ характеристик рассеяния электронов твердым телом позволяет получать богатую информацию о его приповерхностной области. В частности, выделение особенностей в угловых распределениях упругоотраженных электронов, обусловленных немонотонностями дифференциальных сечений их рассеяния на отдельных атомах, дает возможность определить в ряде случаев элементный состав верхнего слоя сложных веществ, что бывает затруднительно с использованием оже-спектроскопии. Примером приложения этого метода к исследованию всесторонне изучаемых сейчас ВТСП-материалов может служить публикация [1], в которой анализировалась поверхность Y-керамики, очищенной скрайбированием в вакууме. Настоящая работа является продолжением этого исследования применительно к представителю еще одного важного класса ВТСП-соединений. При этом в отличие от [1] объектом исследования являлся монокристалл $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (001), для которого использованная модель работает лучше, чем для керамики. Помимо данных о пространственных распределениях упругорассеянных электронов для характеристики поверхности привлечены также результаты исследования спектров потерь энергии электронов.

Измерения проведены на вторично-электронном спектрометре с угловым разрешением [2], энергетическое разрешение которого составляло 0.4%, а угловое $\sim 1^\circ$. Энергия первичных электронов менялась в диапазоне 0.25—1.5 кэВ, в котором, согласно [3–5], можно было ожидать наиболее сильных эффектов, вызванных изменениями атомных сечений упругого рассеяния электронов. Углы падения ϑ первичных электронов составляли 0, 45 и 60° относительно нормали к поверхности образца, а углы регистрации θ могли варьироваться в интервале $0\text{—}90^\circ$. Спектры потерь энергии снимались в диапазоне $\Delta E \leq 50$ эВ.

Исследуемые монокристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ характеризовались $T_c = 80$ К. Ось с их решетки была ориентирована перпендикулярно поверхности. Для ее очистки непосредственно перед загрузкой образца в камеру производился скол, а в дальнейшем — прогрев кристалла в сверхвысоком вакууме при температуре 700 К, что, согласно [6], обеспечивало получение атомно-чистой поверхности, однако не давало четкой дифракционной картины. Контроль отсутствия загрязнений производился методом электронной оже-спектроскопии. Вакуум в приборе был не хуже $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Измерения проводились при комнатной температуре образца.

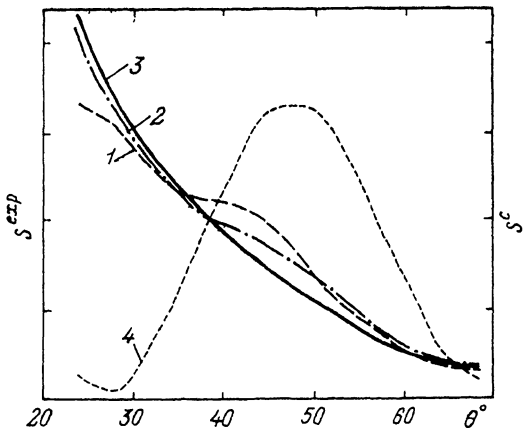


Рис. 1. Угловое распределение упругорассеянных электронов и результаты его моделирования. $E_p = 0.5$ кэВ. 1 — эксперимент, $S^{\text{exp}}(\theta)$; 2, 3 — расчетные кривые $S^c(\theta)$; 4 — $d\sigma(\theta)/d\Omega$ для атомов Bi [3].

1. Так же как и в случае изученной ранее Y-керамики, наиболее подробно пространственные распределения упругоотраженных электронов исследовались в геометрии, соответствующей нормальному падению первичного пучка на поверхность кристалла. Распределения $I(\theta)$ представляли собой монотонно спадающие с ростом θ зависимости. При этом на них обнаруживались характерные участки замедленного спада, по-разному выраженные для различных значений энергии E_p . Для лучшего выявления этих особенностей из измеренных распределений исключалась аппаратная функция спектрометра, что достигалось по аналогии с [1] нормировкой экспериментальных кривых на соответствующие угловые распределения электронов, упругоотраженных от эталонного образца углерода, для которого при данных энергиях рассматриваемая структура в $I(\theta)$ отсутствует. Примером нормированных таким способом распределений $S^{\text{exp}}(\theta)$ является кривая 1 (рис. 1), снятая при $E_p = 0.5$ кэВ. Полученные экспериментальные зависимости мы сравнивали с результатами $S^c(\theta)$ модельных расчетов.

Способ, использованный для определения вероятности $S^c(\theta)$ упругого рассеяния электронов, основывался на суммировании вкладов, обусловленных атомными слоями вещества, ориентированными параллельно поверхности кристалла. Вклад каждого слоя получался суммированием дифференциальных сечений $d\sigma(\theta)/d\Omega$ упругого рассеяния электронов на атомах данного слоя

$$S^c(\theta) = \sum_n \alpha_n(\theta) \sum_i \beta_n^i \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}, \quad (1)$$

где α_n — коэффициент ослабления электронного потока, рассеянного слоем n , вследствие неупругих процессов; β_n^i — число атомов i -элемента в n -м слое элементарной ячейки кристалла.

При описании поглощения электронов длина свободного пробега для неупругого рассеяния рассчитывалась в соответствии с [7]; она составляет 21 \AA для $E_p = 0.5$ кэВ. Величины сечений брались из работ [3-5]. Преломление электронов на границе кристалла с вакуумом учитывалось с помощью внутреннего потенциала, выбранного равным 12 эВ. Формула (1) рассматривает лишь однократные процессы рассеяния электронов. Учет двукратного рассеяния, проведенный по методике, описанной в [8], для ряда наиболее важных случаев, не повлиял на результаты определения состава поверхности кристалла.

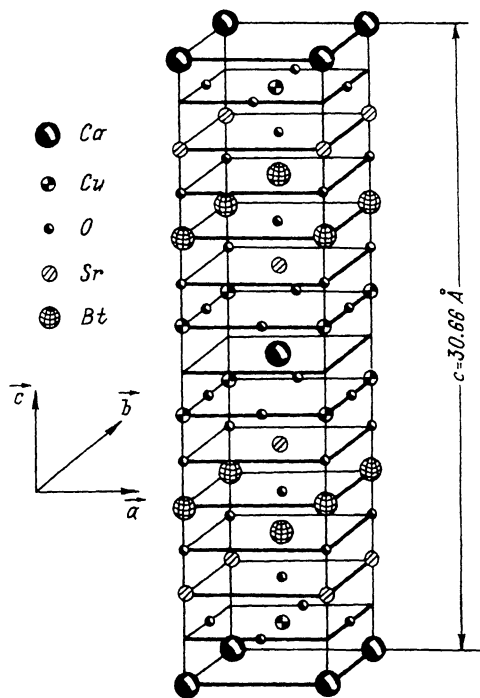


Рис. 2. Строение элементарной ячейки кристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

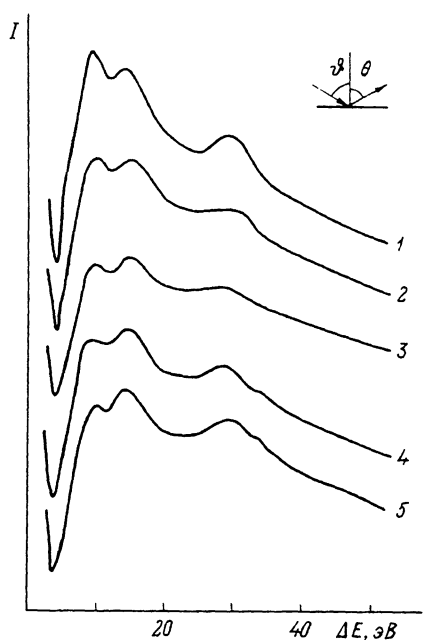


Рис. 3. Спектры характеристических потерь энергии электронов при различных полярных углах θ их регистрации.

θ : 1 — 60° , 2 — 70° , 3 — 80° , 4 — 40° , 5 — 30° . $\phi = 60^\circ$, $E_p = 250$ эВ.

Элементный состав атомных слоев задавался кристаллографической структурой соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (рис. 2) с учетом перпендикулярности поверхности кристалла оси с элементарной ячейки. При этом были перебраны все возможные случаи выхода на поверхность различных атомных слоев, параллельных плоскости (a, b).

Зависимости $S^c(\theta)$ по аналогии с экспериментальными кривыми нормировались на соответствующие сечения для углерода и сопоставлялись с $S^{\text{exp}}(\theta)$ по методу наименьших квадратов. Полученные результаты иллюстрируют кривые 2, 3 (рис. 1). Одна из них (кривая 2) соответствует наилучшему согласию с экспериментом и рассчитана для модели, в которой поверхность кристалла имеет состав BiO , а следующий атомный слой — SrO . В этом случае критерий согласия $\chi^2 = 0.11$. Другая кривая $S^c(\theta)$ соответствует выходу на поверхность плоскости CuO_2 , за которой следует слой атомов Ca ($\chi^2 = 0.21$). Наихудшее согласие дает моделирование поверхностного слоя атомной плоскостью SrO с последующим слоем CuO_2 ($\chi^2 = 0.48$). К аналогичным результатам приводит и анализ данных, полученных при других E_p . Причина, по которой лучше всего с экспериментом согласуется именно указанная выше модель, становится ясной, если сравнить угловое положение наиболее сильной особенности распределения $S^{\text{exp}}(\theta)$ с максимумами зависимостей $d\sigma(\theta)/d\Omega$ для различных химических элементов, входящих в состав соединения. Наиболее близко ей соответствует максимум сечения рассеяния электронов на атомах Bi (кривая 4, рис. 1), наличие которого в верхнем слое кристалла и является необходимым условием согласия расчетной и экспериментальной кривых.

Таким образом, из полученных данных следует, что при сколе разрыв кристалла происходит между двумя плоскостями BiO , расстояние между которыми вдоль оси c в кристалле наибольшее, а межатомные связи наименьшие. Выход в результате скола на поверхность атомной плоскости BiO подтверждается и данными фотоэлектронной спектроскопии (например, [6]).

2. Процессы неупругого рассеяния электронов исследовались преимущественно при наклонном падении пучка ($\theta = 60^\circ$) на поверхность кристалла. Типичные спектры потерь энергии электронов, полученные в этих условиях, показаны на рис. 3. Приведенные зависимости обнаруживают отчетливые максимумы потерь $\Delta E = 10, 15.5$ и 31 эВ. Кроме того, имеется ряд менее интенсивных потерь, которые можно разрешить методом дифференцирования энергетических спектров. Максимумы спектров 10 и 15.5 эВ трактуются в [9, 10] как возбуждение поверхностных и объемных плазмонов. При такой интерпретации с ростом угла θ следует ожидать в общем случае возрастания интенсивности потери $\Delta E = 10$ эВ. Именно это и наблюдается при сопоставлении кривых 3, 4 и 5 (рис. 3). Однако данная тенденция резко нарушается в диапазоне углов θ , охватывающем зеркальный и прилегающие к нему углы. Это иллюстрируется совокупностью зависимостей 1, 2 и 3 (рис. 3), для которых с ростом полярного угла интенсивность поверхностного плазмона не возрастает, а, наоборот, падает.

Указанная «аномалия» может быть объяснена следующим образом. Как известно, при регистрации электронов в направлении зеркально отраженного пучка резко возрастает интенсивность упругого рассеяния и основной вклад в спектр потерь энергии дают двукратные процессы, в которых неупругий акт взаимодействия следует за упругим. В этом случае дифференциальные сечения неупругого рассеяния электрона с возбуждением объемных и поверхностных плазмонов зависят не только от функций объемных $\text{Im}(-1/\epsilon)$ и поверхностных $\text{Im}(-1/(\epsilon + 1))$ потерь, но и от кинематических факторов ΔE^{-2} и ΔE^{-3} [11], резко возрастающих с уменьшением величины потери энергии, испытываемой электроном. Поэтому в зеркальном направлении потеря 10 эВ усиливается по сравнению с максимумом спектра 15.5 эВ. Приведенные данные показывают необходимость учета при анализе спектров характеристических потерь энергии электронов, снятых с угловым разрешением, кинематического фактора.

Что касается спектров потерь, измеренных при нормальном падении пучка на поверхность кристалла и допускающих непосредственное сравнение с данными [10], полученными нами ранее для керамических образцов этого соединения, то следует отметить большое их сходство. Имеющиеся различия проявляются лишь в меньшей интенсивности потери $\Delta E = 10$ эВ для кристалла, что мы связываем с большей вероятностью возбуждения поверхностного плазмона в керамике за счет шероховатости ее поверхности.

В заключение авторы выражают признательность А. М. Ионову и С. В. Мошкину за предоставление образцов.

Список литературы

- [1] Гомоюнова М. В., Григорьев А. К., Пронин И. И., Роднянский А. Е. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 23. С. 65—69.
- [2] Пронин И. И., Гомоюнова М. В., Бернацкий Д. П., Заславский С. Л. // ПТЭ. 1982. № 1. С. 175—178.
- [3] Fink M., Yates A. C. // Atomic Data. 1970. V. 1, P. 132—207.
- [4] Fink M., Ingram J. // Atomic Data. 1972. V. 4. P. 129—209.
- [5] Gregory D., Fink M. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. N 1. P. 39—87.
- [6] Kishida S., Tokutaka H., Nakanishi S., Nishimori K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 3. P. 1406—1408.

- [7] Seah M. P. // Surf. and Inter. Anal. 1986. V. 9. N 1. P. 85—98.
[8] Петров В. Н., Мамаев Ю. А., Старовойтов С. А. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 3. С. 966—974.
[9] Grazhulis V. A., Ionov A. M. // J. Electr. Spectr. and Rel. Phen. 1990. V. 52. P. 375—383.
[10] Гомоюнова М. В., Григорьев А. К., Микушкин В. М., Пронин И. И. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 6. С. 1163—1169.
[11] Avery N. R. // Surf. Sci. 1981. V. 111. P. 358—380.

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

Поступило в Редакцию
18 октября 1991 г.