

05; 11

© 1990 г.

ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИЯ С ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТОВ

Ю. А. Власов, О. Л. Голубев, Н. Н. Сюткин,
Е. Ф. Таланцев, В. Н. Шредник

С помощью широкоугольного атомного зонда (комбинации полевого ионного микроскопа с времяпролетным масс-спектрометром) исследовались полевая десорбция и полевое испарение ВТСП-материалов типа $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где $\text{Me}: \text{Y, Tb, Eu}$, $x \approx 0, 1$ с $T_c = 82 \text{ K}$ для Y и 95 K для Tb и Eu . При различных значениях напряженности электрического поля наблюдались как ионы элементов, так и ионы их оксидов и адсорбированных газов. Обнаружено резкое различие спектров, полученных при $T = 80 \text{ K}$ и $T = 300 \text{ K}$. Многие пики, присутствующие на спектре при $T = 80 \text{ K}$, отсутствуют при $T = 300 \text{ K}$, а оставшиеся — в несколько раз уменьшают амплитуду. Подобный эффект объясняется предположительно ослаблением межатомных связей при фазовом переходе.

Введение

С помощью широкоугольного атомного зонда исследовалась полевая десорбция атомных, молекулярных и радикальных частиц из поверхностного слоя монокристаллов перовскитов типа $1 : 2 : 3$ состава $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где $\text{Me} : \text{Y, Eu, Tb}$, а $x \approx 0.1$. Все эти вещества были материалами высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) с T_c около 82 K в первом случае и около 95 K во втором и третьем с интервалом перехода $1-3^\circ$.

Полевая десорбция (когда речь идет об удалении частиц адсорбированного слоя) и полевое испарение (когда удаляются частицы, составляющие сам кристалл) — эффекты, хорошо изученные для металлов [1], по существу не исследованы для материалов ВТСП. Лишь с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, и то главным образом для керамики (краткий обзор см. в [2]), получены некоторые ионные спектры.

До последнего времени [3] не существовало адекватных методов определения напряженности электрического поля E у поверхности материалов ВТСП и, следовательно, не измерялись испаряющие и десорбирующие поля. Вместе с тем полевая десорбция и полевое испарение лежат в основе контролируемых и управляемых методов получения *in situ* атомарно чистой и атомарно гладкой поверхности проводящих кристаллов. Эти же явления обеспечивают послойный анализ состава кристалла на уровне монокристаллических слоев и используются при подготовке образца в полевой ионной микроскопии с визуализацией его поверхности с разрешением отдельных атомов. Нет необходимости далее обосновывать глубокий научный интерес детального изучения этих явлений применительно к материалам ВТСП.

Предварительные результаты по получению спектра полевого испарения монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ описаны в [2]. Там же изложены приемы изготовления образцов-острий из материалов ВТСП и основные особенности измерений с помощью широкоугольного атомного зонда умеренного масс-спектрометрического разрешения (около 25). В настоящей работе такого рода опыты существенно развиты. При подаче на образец рабочего напряжения V , складывавшегося из стационарного базового V_0 и импульсного ΔV (длительностью 20 нс), появлялись (либо не появлялись) ионы. Единичный недифференцированный спектр их времен пролета, регистрируемый микроканальным конвертором

и ФЭУ, фиксировался на экране осциллографа. В данной работе принимались во внимание не выборочные, а все без исключения единичные спектры (включая нулевые, когда ионов обнаружено не было). В результативных, ненулевых, спектрах определялись времена пролета t с погрешностями (обычно от 5 до 15 %) и амплитуды импульсов, отражавшие число одновременно пришедших ионов. Эксперимент по получению интегрального спектра (сложением единич-

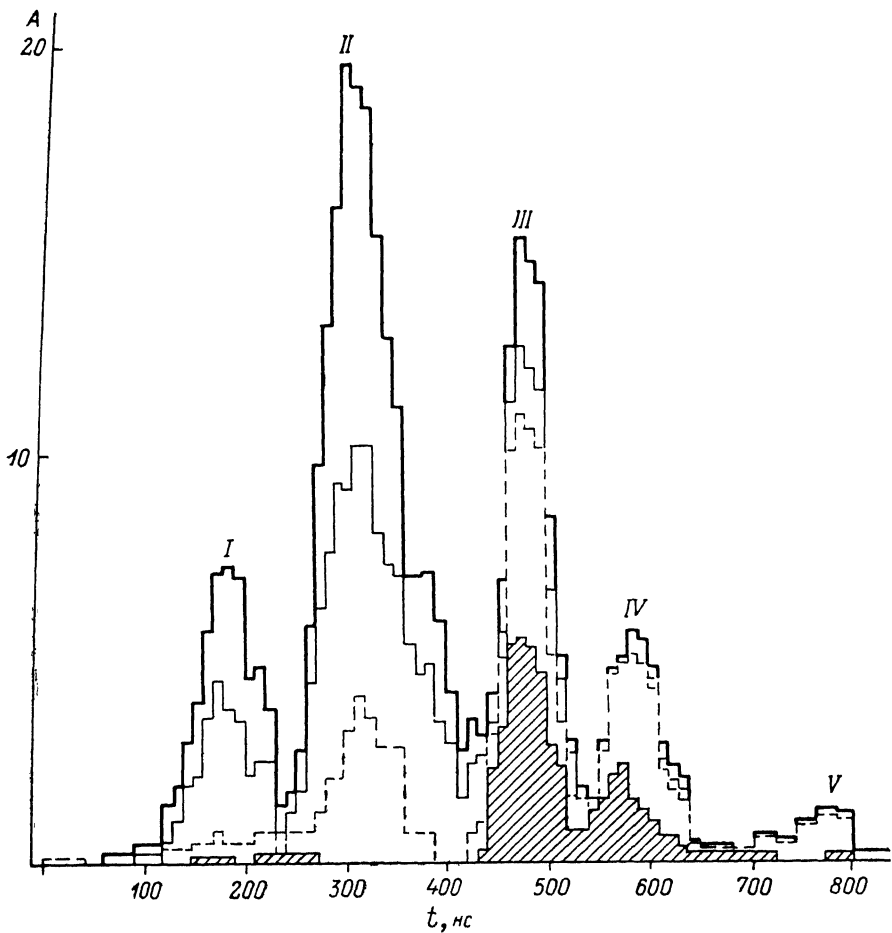


Рис. 1. Спектр ионов полевой десорбции и испарения для образца $TbBa_2Cu_3O_{7-x}$.

$V_0 + \Delta V = 7 \text{ кВ} + 1 \text{ кВ}$, $E = 9.6 \pm 0.4 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. 1 — C^{++} (197 нс) и H_2^+ (114 нс); 2 — O^+ (324 нс), C^+ (278 нс), H_2O^+ (346 нс), в промежутке N_2^+ (427 нс); 3 — O_2^+ , Su^{++} (472 нс) и SuO^{++} (512 нс); 4 — Tb^{+++} (588 нс); 5 — Tb^{++} , SuO^+ (720, 724 нс) и TbO^{++} (756 нс) и TbO_2^+ (790 нс). Опыту предшествовало получение спектров при $E = 1.15 \pm 0.05 \cdot 10^8 \text{ В/см}$. График построен на основе 130 единичных спектров: первые 32 — штриховка, 65 — пунктир, 97 — тонкие линии.

ных спектров с учетом амплитуд импульсов и погрешностей t) (рис. 1) выполнялся при строгом постоянстве условий опыта и установок в регистрирующей схеме. Широкоугольный атомный зонд позволяет легко набирать статистику единичных спектров без существенного затупления острия, т. е. с сохранением рабочего поля E в течение эксперимента. Режимы полевой десорбции и испарения были «мягкими», когда «нулевые» спектры перемежались с испарением в импульсе небольшого числа ионов, так что один интегральный спектр соответствовал удалению не более двух-трех моноатомных слоев. В данной работе электрические поля E оценивались по калибровке через поле наилучшего изображения, а также поля появления и исчезновения ионного изображения [3]. Наиболее подробные данные собраны для трех образцов перовскитов 1 : 2 : 3 — одного на основе Tb и двух на основе Eu. Для них получено более 50 интегральных спектров, включающих каждый от нескольких десятков до (в половине случаев) нескольких сотен событий. Событие — регистрация какого-либо опреде-

ленного иона в единичном спектре. Получение одного интегрального спектра составляло один опыт. От опыта к опыту плавно изменялось V , иногда при постоянном V варьировалось соотношение V_0 и ΔV . Опыты проведены, таким образом, при изменении E от $4.8 \cdot 10^7$ до $1.6 \cdot 10^8$ В/см. В большинстве опытов образец охлаждался жидким азотом. Однако в 6 случаях (при различных E) опыты были повторены при комнатной температуре T образца. Давление остаточных газов в камере (при откачке электроразрядным и сорбционным насосами) составляло обычно $2 \cdot 10^{-8}$ — $2 \cdot 10^{-9}$ Тор, однако в нескольких случаях оно было повышено до уровня $5 \cdot 10^{-5}$ Тор. ΔV варьировали от 1 до 2.5 кВ на фоне V_0 от 2 до 10 кВ. ΔV составляло от 12.5 до 50 % V_0 .

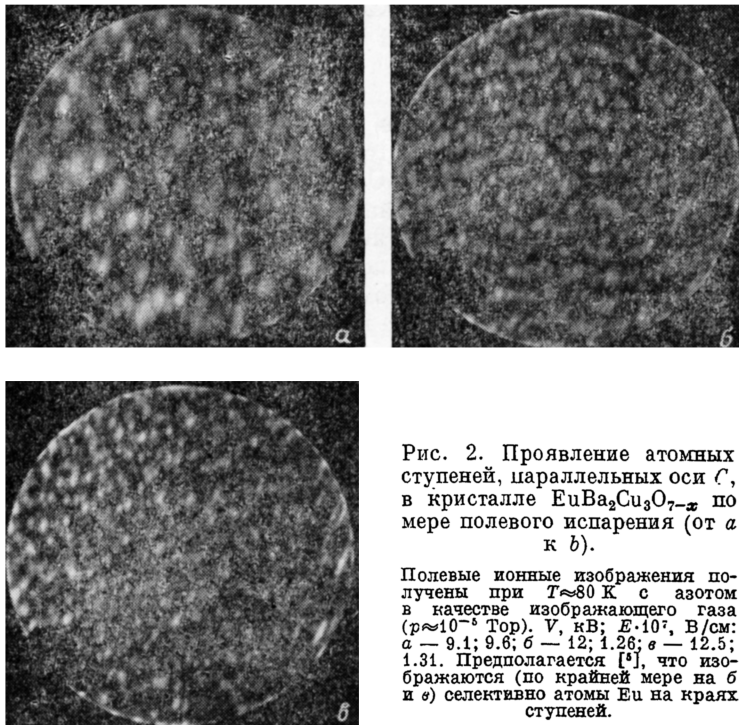


Рис. 2. Проявление атомных ступеней, параллельных оси C , в кристалле $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ по мере полевого испарения (от a к b).

Полевые ионные изображения получены при $T \approx 80$ К с азотом в качестве изображающего газа ($p \approx 10^{-8}$ Тор). V , кВ; $E \cdot 10^7$, В/см: a — 9.1; 9.6; b — 12; 1.26; c — 12.5; 1.31. Предполагается [8], что изображаются (по крайней мере на b и c) селективно атомы Eu на краях ступеней.

Детальный анализ всех спектров составит предмет других работ. Далее перечислим кратко наиболее убедительные и общие результаты. Они будут относиться к образцам, охлаждаемым жидким азотом, если не будет сделано специальных оговорок. Все образцы были ориентированы так, что их оси были перпендикулярны к оси C , как это следовало из полевых ионных изображений рис. 2 (см. также [3]).

1. По мере повышения E от опыта к опыту (E соответствует суммарному V^1) регистрируемые ионы появляются в определенной последовательности. Ранее других в полях 5 — $7 \cdot 10^7$ В/см появляются ионы N_2^+ из адсорбированного слоя и ионы Ba^{++} из материала кристалла. Далее с ростом E регистрируются ионы (O_2^+ , Cu^{++}), Tb^{+++} или Eu^{+++} (при $E > 7 \cdot 10^7$ В/см), затем ионы O^+ (HO^+ , H_3O^+), C^{++} (и C^+).² При максимальных использовавшихся полях (1 — 1.6×10^8 В/см) обнаруживаются ионы Tb^{++} , Eu^{++} и ионы оксидов CuO^{++} , CuO^+ , TbO^{++} , TbO_2^{++} , EuO^{++} , EuO_2^{++} наряду с другими, кроме N_2^+ и Ba^{++} , которые в этом случае удаляются уже базовым напряжением V_0 и потому не регистрируются.

2. Опыты в режиме слабых полей (когда регистрируются преимущественно два иона N_2^+ и Ba^{++}) с повышением давления p N_2 не менее чем на три порядка

¹ Из-за резкой неоднородности поля у острия ион успевает набрать энергию $V_0 + \Delta V$ за время действия импульса.

² Углерод на поверхности с большей вероятностью связан с адсорбцией остаточных газов, хотя его примесь в объеме кристалла не исключена.

(до $5 \cdot 10^{-5}$ Тор) обнаружили заметное, но не пропорциональное p , увеличение пика N_2^+ при подавлении пика Va^{++} , а также соответственное изменение средних амплитуд \bar{A} в единичных спектрах этих ионов. В некоторых случаях при больших давлениях N_2 наряду с пиком N_2^+ замечается небольшой, но вполне отчетливый димерный пик N_4^+ . Все это подтвердило, что пик массы $M=28$ а. е. отвечает в большей мере молекулярному азоту, чем окиси углерода.

3. Сравнение интегральных спектров, полученных последовательно при охлаждении образца жидким азотом и при комнатной температуре (при $T=80$ и 300 К соответственно), обнаружило резкие различия этих спектров, как качественные, так и количественные. В полях до $9 \cdot 10^7$ В/см, когда при 80 К доминирует или во всяком случае не мал пик N_2^+ (при $p=2-10 \cdot 10^{-8}$ Тор), он практически отсутствует при 300 К. Убывают заметно и все прочие пики, если они были при 80 К. На порядок (не слабее) возрастает число нулевых, нерезультативных импульсов. Иногда вообще наблюдаются лишь «следы» полевой десорбции. Появляются иные ионы, нетипичные при данных V для 80 К, например ионы H_2^+ , C^{++} , O^+ , HO^+ (явно из остаточных газов, надежно вымороженных при 80 К на охлаждаемых азотом поверхностях), а также следы тяжелых оксидных ионов типа EuO_2^+ , TbO_2^+ . Последовательные спектры при 80 и 300 К различаются несколько в зависимости от предыстории. Например, если опытам при относительно низких E (около $8 \cdot 10^7$ В/см) предшествовала основательная очистка поверхности полевом испарением при $1.5 \cdot 10^8$ В/см, то при 300 К наблюдаются в достаточном количестве ионы Tb^{+++} и легкие ионы H^+ , H_2^+ , а после заливки жидкого азота в стеклянную ножку с вводами, к которым прикреплён объект, легкие ионы исчезают, появляется мощный пик N_2^+ , а пик Tb^{+++} увеличивается несильно.

В более сильных полях ($1.1 \cdot 10^8$ В/см) пики (O_2^+ , Cu^{++}) и Eu^{+++} имеются на интегральных спектрах как при 80, так и при 300 К, но в первом случае эти пики в несколько раз выше. Амплитуда \bar{A} возрастает при 80 К для (O_2^+ , Cu^{++}) в 11.4 раз и для Eu^{+++} в 3.1 раза.

Если эффекты в умеренных полях легко объясняются адсорбцией (например, N_2) при 80 К и слабым прилипанием N_2 к поверхности при 300 К, то усиление (причем значительное) полевого испарения материала кристаллов с переходом от 300 к 80 К этим не объяснить. Эффект этот парадоксален, так как сильное снижение T должно ослабить, а не усилить полевое напряжение. Можно предполагать, что при 80 К и том же V у поверхности остряя формируется более сильное поле E . Так могло бы быть, если бы электрическое поле, проникающее в проводник на небольшую глубину [4], выталкивалось бы из него при 80 К после перехода в сверхпроводящее состояние. В [4] утверждается, что сильное электрическое поле разрушает сверхпроводимость на глубине его проникновения. Отметим, что испаряющее поле — поле такого знака, что оно притягивает «дырки» — носители проводимости в перовскитах 1 : 2 : 3 и, следовательно, повышает (причем, вероятно, неслабо) концентрацию носителей в приповерхностном слое. Это может уменьшить радиус экранирования до величин, присутствующих металлам, и воспрепятствовать разрушению сверхпроводимости. Однако увеличение концентрации носителей тока по указанной причине должно иметь место и при $T=300$ К. Существенным для некоторого скачка E у поверхности должен быть именно сам фазовый переход. Гипотезу эту можно будет проверить в дальнейшем, изучив спектры ионов при небольших изменениях T вблизи (выше и ниже) T_c . Не прибегая к изменению E , можно объяснить усиление полевого испарения при $T=80$ К сравнительно с 300 К соответствующим изменением межатомных связей, обусловленных либо охлаждением, либо переходом в сверхпроводящее состояние. При этом связи с поверхностью для частиц Eu (ион Eu^{+++}), Cu (ион Cu^{++}) и др. должны ослабляться при переходе от 300 к 80 К.

В качестве примера на рис. 1 показан интегральный спектр полевого испарения и полевой десорбции монокристалла $TbBa_2Cu_3O_{7-x}$ при E около $1 \cdot 10^8$ В/см ($V_0 + \Delta V = 7$ кВ + 1 кВ). Опыт содержал 247 импульсов, из них 117 не образовали ионов. 130 результативных импульсов породили 184 события: единичные спектры содержали в 81 случае 1 ион, в 44—2 иона и в 5—3 иона. По ходу опыта из ножки испарялся жидкий азот, ее верхние стенки отдавали в вакуум адсорбированные ранее H_2O , CO_2 , CH_4 , а во второй половине опыта, возможно,

стала возрастать и температура острия. Штриховкой и тонкими линиями спектр разбит на 4 последовательных этапа. Видно, что сначала шло испарение исключительно ионов (O_2^+ , Cu^{++}), CuO^{++} , Tb^{+++} , к середине опыта оно дополнилось ростом пика TbO^{++} , Tb^{++} , но начал расти и пик O^+ (или HO^+). Во второй половине опыта рост пиков Tb^{+++} , TbO^{++} почти прекратился, существенно замедлилось полевое испарение (O_2^+ , Cu^{++}) и CuO^+ , но зато стали расти преимущественно пики O^+ и C^{++} (возможно, с участием ионов H_2^+ , C^+ , HO^+), что происходило, по-видимому, от полевой десорбции газовых загрязнений.

Особо интересна статистика и анализ «сцепок» ионов, возникающих одновременно. Предварительное их рассмотрение показывает, что в случае спектра рис. 1 они неслучайны. В первой половине опыта ассоциировались в пары ионы (O_2^+ , Cu^{++}) и Tb^{+++} (10 случаев), во второй половине опыта наблюдались пары C^{++} и O^+ (20 случаев) (напомним, что всего парных сцепок было 44), причем наблюдается корреляция и между амплитудами в парах. Эти «сцепки» естественно связать с разрушением в поле вполне определенных участков решетки кристалла или же с развалом в процессе полевой десорбции адсорбированной молекулы, например CO_2 .

Получение спектров ионов в атомном зонде при различных условиях, определение испаряющих и десорбирующих полей, анализ «хронологии» образования интегральных спектров и статистики «сцепок» ионов — все это (вместе с ионными изображениями атомной структуры) способствует формированию детальных представлений о реальной поверхности монокристаллов материалов ВТСП и об энергетике их межатомных связей.

Авторы приносят благодарность А. А. Самохвалову и Н. М. Чеботаеву за предоставление монокристаллов перовскитов 1 : 2 : 3 и А. Л. Шеланкову за консультацию по вопросам природы поверхности материалов ВТСП.

Список литературы

- [1] Мюллер Э. В., Цонг Т. Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение / Под ред. и с доп. В. Н. Шредника. М.: Наука, 1980.
- [2] Власов Ю. А., Голубев О. Л., Самохвалов А. А. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 16. С. 62—67.
- [3] Власов Ю. А., Голубев О. Л., Самохвалов А. А. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 24. С. 59—64.
- [4] Баренгольц С. А., Литвинов Е. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989. Т. 2. № 8. С. 26—30.
- [5] Таланцев Е. Ф., Ивченко В. А., Сюткин Н. Н. // Тез. Межотраслевого совещания по полевой эмиссионной микроскопии. Харьков. 1989. С. 11.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
22 ноября 1989 г.