

05.4; 11; 12

© 1991

ПОЛЕВОЕ ИСПАРЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА  
 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ Ю.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

Полевое испарение монокристаллов типа (1:2:3) на основе  $Eu$ ,  $Tb$  и  $Sm$  [1, 2] обнаружило заметное усиление пиков некоторых ионов, происходящих из решетки кристалла, при охлаждении образца от комнатной температуры  $T$  до  $T_c$ , несколько превышающей  $T_c$  жидкого азота. Отметим, что исходя из представлений о полевым испарении металлов [3], следовало ожидать резкого ослабления интенсивности полевого испарения с понижением  $T$ . Представляло интерес исследовать этот эффект на примере другого класса веществ, отличающихся высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП). В данной работе исследовался монокристалл  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  (где  $y \approx 10.5$ ) с  $T_c$  около 85 К.

Эксперименты проводились в широкоугольном атомном зонде, позволявшем, кроме получения масс-спектров, наблюдать изображение поверхности с атомным разрешением. Техника подготовки образца была аналогична описанной в [4], а методика получения единичных и интегральных спектров изложена в [1]. Напомним, что единичный спектр определяется набором ионов, пришедших на детектор в результате воздействия одного испаряющего импульса. Обычно этот набор содержал один, реже два вида ионов. Элементарные пики единичного спектра характеризуются определенным временем пролета  $\tau_i$  и амплитудой сигнала  $A_i$  ( $i$  отвечает виду ионов). Поскольку пики единичных спектров могут соответствовать случайным сигналам и отличаться значительным статистическим разбросом своих параметров, результат того или иного режима полевого испарения достоверно определяется интегральным спектром (рис. 1 и 2). Такой спектр является суммой достаточно большого количества единичных спектров. Иными словами, он должен содержать большое число событий — элементарных пиков, полученных в единичных спектрах. При сложении единичных спектров времена  $\tau_i$  берутся с их погрешностями  $\pm \Delta\tau_i$  (т.е. единичные пики рассматриваются как прямоугольники). Неизбежно большие  $\Delta\tau_i$  приводят к тому, что в интегральных спектрах часть информации теряется (они слишком грубы) и, кроме того, перекрытие ближайших пиков может породить ложные пики. Чтобы избежать ошибок при идентификации ионов, строились также „линейчатые“ интегральные спектры с нарочито уменьшенной погрешностью  $\Delta\tau_i$  (рис. 3), исключавшей перекрытие. Лучшей идентификации способствовало вычисление

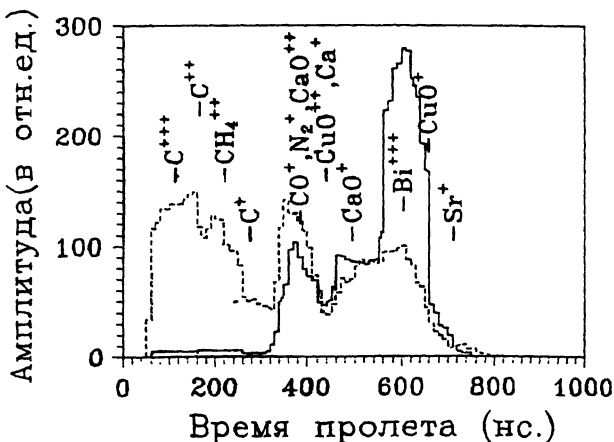


Рис. 1. Интегральные спектры полевого испарения (и полевой десорбции) монокристалла  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.5}$ , полученные при охлаждении образца жидким азотом (пунктир, спектр I) и твердым азотом (сплошная линия, спектр II). В обоих случаях  $V = V_0 + \Delta V = 8.5 + 1.5 = 10$  кВ. Спектры содержат I - 195 и II - 260 событий. Получение спектра I предшествовало получению спектра II.

средних амплитуд  $\bar{A}_i$  в линейчатых спектрах для каждой линии. Поскольку  $A_i$  для отдельного единичного иона определяется числом одновременно пришедших ионов и эффективностью сигнала, вырабатываемого микроканальным детектором,  $A_i$  при достаточной статистике является неплохой вспомогательной характеристикой вида ионов, особенно, если линия в спектре типа рис. 3 набирается из сигналов от ионов одного типа (что нетрудно заметить по примерному постоянству  $\bar{A}_i$  соседних линий). Использование обычных (рис. 1, 2) и линейчатых (рис. 3) интегральных спектров, наряду с анализом „снопков“ ионов [1] (т.е. пар разных ионов, детектируемых одновременно) делало идентификацию ионов более точной и надежной.

Наряду с исследованием температурной зависимости интенсивности полевого испарения в экспериментах с атомным зондом были изучены некоторые иные особенности процессов полевого испарения и полевой десорбции с кристалла  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.5}$ . Опыты начинались с наблюдения полевых ионных изображений при наименьших возможных напряжениях ( $V$ ). После этого изображающий газ (азот) откачивался, и в вакууме ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Тор) переходили к работе в режиме атомного зонда (детали аналогичны [1]). Базовое напряжение  $V_0$  от опыта к опыту повышалось (начиная от 6 кВ до 8,5 кВ через 0,5 кВ), импульсное напряжение  $\Delta V$  составляло всегда 1,5 кВ. В ножку с вводами, к которым крепился образец,

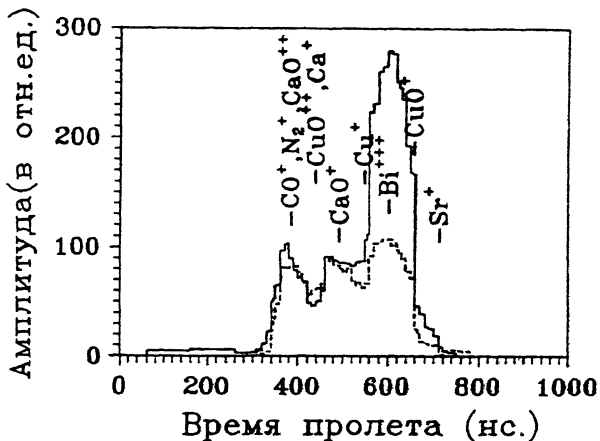


Рис. 2. Спектр II предыдущего рисунка в сравнении со спектром III (пунктир), полученным после перехода азота, охлаждающего образец, из твердого в жидкое состояние.  $V$  - то же. Число событий в спектре III - 151.

заливался жидкий азот. Откачивая азот, можно было перевести его в твердое состояние.

Спектр с наименьшим  $V = V_0 + \Delta V$  (7.5 кВ) обнаружил наряду с ионами адсорбированных загрязнений: воды и ее производных, ионы  $CH_4^{++}$ ,  $Ca^{++}$  и однозарядные ионы  $Ca^+$ ,  $CaO^+$ ,  $Sr^+$ . С повышением  $V$  появились ионы с массой  $m$ , равной 28 ( $CO^+$ ,  $N_2^+$ ,  $CaO^{++}$ ), а также ионы  $Sr^{++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Cu^+$ ,  $CuO^+$ . Нередко в легкой фракции наблюдались массы 4, 6, 12 (возможно:  $C^{+++}$ ,  $C^{++}$ ,  $C^+$ , углерод - весьма вероятная примесь в кристаллах ВТСП). Обычно хорошо обособленный пик  $m=28$  мог служить надежным репером при анализе спектров.

После достаточной очистки острия полевым испарением был проведен опыт (при суммарном  $V=10$  кВ) с изменением  $T$  острия от  $T$  жидкого до  $T$  твердого азота (плюс некоторая  $\Delta T$ , обусловленная нагревом за счет излучения стенок камеры атомного зонда, находящейся при комнатной  $T$ ). Рис. 1 и 2 демонстрируют спектр II (сплошная линия), полученный при твердом азоте в ножке в сравнении со спектрами I и III (пунктир), когда в ножку был залит жидкий азот. При этом спектр I был получен до откачки жидкого азота, а спектр III после перехода азота снова в жидкое состояние. Относительное возрастание пика ионов  $Bi^{+++}$  (возможно с примесью  $Cu^+$  и  $CuO^+$ ) при охлаждении проявляется достаточно убедительно.

Расшифровка пиков, произведенная с построением линейчатых спектров для всех трех случаев, подтверждают приводимую иденти-

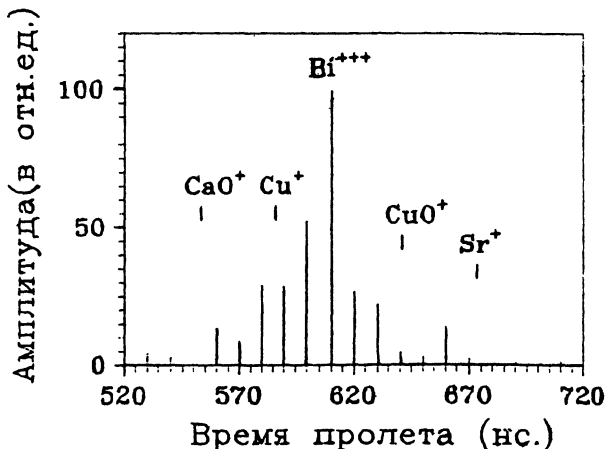


Рис. 3. Участок линейчатого интегрального спектра, соответствующего спектру II предыдущих рисунков.

фикацию. В качестве примера на рис. 3 показана часть линейчатого спектра, соответствующего спектру II.  $\bar{A}$ , отвечающие линиям с  $\tau$ : 580, 590, 600, 610, 620 и 630 нс, соответственно составляют: 2.4, 2.05, 1.8, 2.3, 2.2, 1.6 отн. единиц, из чего следует, что линии от 580 до 610 скорее всего построены из сигналов от ионов преимущественно одного типа ( $Bi^{+++}$ ). Заметим, что  $\bar{A}$  в районе  $m=28$  (от  $\tau$  370 до 410) составляла другой довольно стабильный ряд: 1.6; 1.6; 1.2; 1.6 и 1.5 отн. единиц.

При охлаждении образца твердым азотом T кристалла, по-видимому, оказывалась ниже  $T_C$ . Вполне вероятно, что при жидком азоте в ножке T кристалла была выше  $T_C$ . Вполне вероятно, что при жидком азоте в ножке T кристалла была выше  $T_C$ . ( $T_C \approx 85$  K). Ионы  $Bi^{+++}$  (а также  $Cu^+$ ,  $CuO^+$ ) происходят из решетки кристалла. Анализ спектров ионов показывает, что в спектре II большинство ионов пика 610 нс приходят в одиночку, а в спектрах I и III в паре с более легким ионом. Все это позволяет предположить, что при охлаждении ниже  $T_C$  в кристалле (2223) ослабевают связи атомов  $Bi$  с решеткой, либо заметно увеличивается амплитуда их колебаний (подобно случаю с кислородом, рассмотренному в [2]). Гипотеза активированного полевого испарения, связанного с влиянием адсорбированной примеси, менее вероятна, т. к. уже при охлаждении жидким азотом такая примесь должна присутствовать в достаточном количестве. В равной мере маловероятной представляется идея десорбции в наблюдаемом пике 610 нс полимера воды  $3H_2O \cdot H_3O^+$  с  $m=73$ , близкой к массе  $Bi^{+++}$  - 69.7. В спектрах I-III нет ярко выраженных пиков  $H_3O^+$ ,  $H_2O \cdot H_3O^+$ , и, кроме того, не ясен механизм возрастания такого пика, если бы он присутствовал, с переходом от T жидкого к T твердого азота.

В заключение авторы приносят благодарность М.В. Красиньковой за предоставленный материал (2223) и Т.И. Судаковой за подготовку острий.

Работа выполнена в рамках общесоюзной государственной программы по ВТСП, проект № 349.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] В л а с о в Ю.А., Г о л у б е в О.Л., С ю т к и н Н.Н., Т а л а н ц е в Е.Ф., Ш р е д н и к В.Н. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 10. С. 159-163.
- [2] Б л а ш е н к о в Н.М., Л а в р е н т ь е в Г.Я., Ш р е д н и к В.Н. // Письма в ЖТФ. 1991 (в печати).
- [3] М ю л л е р Э.В., Ц о н г Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980.
- [4] В л а с о в Ю.А., Г о л у б е в О.Л., С а м о х в а л о в Н.А., С ю т к и н Н.Н., Т а л а н ц е в Е.Ф., Ч е б о т а е в Н.М., Ш р е д н и к В.Н. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 16. С. 62-67.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе  
АН СССР,  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
2 декабря 1991 г.