

УДК 537.533

© 1993

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ВТСП-МОНОКРИСТАЛЛА Bi-Sr-Ca-Cu-O

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

Исследовано электронно-стимулированное изменение элементного состава чистой и покрытой углеродом поверхности висмутовых ВТСП-монокристаллов в области средних энергий электронов (2—3 кэВ) и диапазоне доз облучения до 10^5 Кл/см². Обнаружено разложение поверхности материала мишени, проявляющееся в уменьшении содержания Bi и увеличении — Sr, Cu и Ca, и предложено объяснение этого процесса.

Исследование закономерностей взаимодействия электронов с ВТСП-материалами представляет значительный научный и прикладной интерес. В области электронно-стимулированных процессов и радиационных дефектов большинство работ выполнено при высоких энергиях пучков (сотни кэВ, единицы МэВ). При средних энергиях (единицы кэВ), где электронному воздействию подвергается только приповерхностный слой образца и возрастает роль самой границы раздела твердое тело—вакуум, электронно-стимулированные эффекты изучены мало. Так, для висмутовых соединений лишь недавно появилась публикация на эту тему [1]. В других работах, наоборот, содержатся отдельные высказывания об устойчивости этих материалов к электронному воздействию. Целью настоящей работы было систематическое исследование воздействия электронов средней энергии на элементный состав приповерхностного слоя монокристаллов фазы 2212 системы Bi-Sr-Ca-Cu-O .

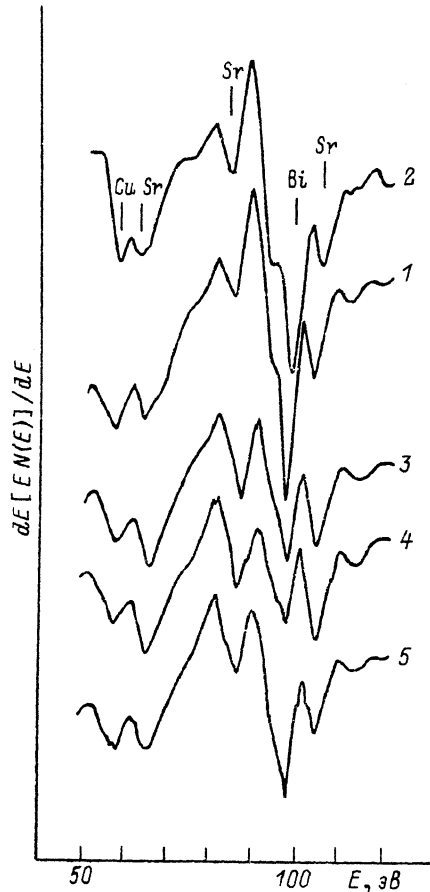
1. Техника эксперимента

Работа выполнена на электронном спектрометре 09 ИОС-3. Энергетическое разрешение анализатора спектрометра составляло 0.3%. Основные измерения проводились при энергии электронов 3 кэВ и токах пучка 0.1—10 мкА. Плотность тока при этом варьировалась в пределах 10^{-5} — 10^{-1} А/см², что достигалось изменением площади поперечного сечения пучка и использованием при определенных условиях растрового режима.

Исследования проводились на различных монокристаллах сверхпроводящей фазы 2212 системы Bi-Sr-Ca-Cu-O , выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора [2]. Однофазность образцов контролировалась методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. В кристаллах, различавшихся стехиометрическим составом на 10—15% по отдельным катионам, все исследованные процессы протекали сходным образом. Приводимые численные результаты относятся к монокристаллам $\text{Bi}_{2.02}\text{Pb}_{0.21}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.93}\text{Cu}_{2.06}\text{O}_{8+\delta}$, которые, по данным измерений магнитной восприимчивости, характеризовались резким переходом в сверхпроводящее состояние, начинавшимся при 84.5 К. Образцы размером до $3 \times 3 \times 1$ мм скалывались на воздухе непосредственно перед загрузкой в шлюзовую камеру спектрометра. Измерения, проводившиеся в без-

Рис. 1. Оже-спектры монокристалла 2212 после электронного облучения ($E_p = 3$ кэВ, $j = 5 \cdot 10^{-2}$ А/см²) разной длительности.

1 — исходный образец, 2 — расчетный спектр необлученного образца, 3 — 30 мин, 4 — 60 мин, 5 — 60 мин с последующим отжигом 650 К.



масляном вакууме 10^{-9} Торр, начинались через 30 мин после скола. При этом в оже-спектрах образцов помимо линий элементов соединения обычно наблюдался значительный пик углерода 272 эВ. Атомно-чистой поверхность кристаллов получалась после непродолжительного (до нескольких минут) отжига в вакууме при температуре 650 К.

2. Результаты и их обсуждение

Типичный оже-спектр очищенного образца 2212 показан на рис. 1 (кривая 1), и его вид соответствует литературным данным [3-5]. Следует, однако, отметить, что из-за значительного перекрытия оже-линий Bi, Sr и Cu в области энергий 50—120 эВ использование их для количественного анализа затруднено [4]. Вместе с тем данная энергетическая область представляет особый интерес, являясь наиболее информативной для изучения поверхности образца (минимум зависимости длины свободного пробега электронов от энергии). Поэтому в работе было проведено математическое моделирование рас-

считываемого участка на основе эталонных спектров отдельных компонентов соединения [6, 7]. Стандартные низковольтовые линии Cu, Bi и Sr нормировались в соответствии с коэффициентами элементной чувствительности и сдвигались в пределах 2 эВ согласно предполагаемому химическому состоянию атомов в кристалле. Далее проводилось суммирование оже-спектров отдельных элементов по трем верхним слоям (BiO, SrO и CuO₂) с учетом затухания сигналов в зависимости от глубины залегания слоя. Указанный порядок следования окисных слоев опирается на экспериментальный факт, что при сколе кристалла 2212 перпендикулярно оси *c* с наибольшей вероятностью разрываются слабые связи между плоскостями BiO, так что на поверхности оказывается слой BiO [8, 9].

Результат моделирования (рис. 1, кривая 2) хорошо совпадает с экспериментальной кривой. Сопоставление исходных спектров, заложенных в расчет, и суммарного показывает, что наибольшим искажениям в последнем подвергается линия Sr 84 эВ. Оптимальной же для анализа этого элемента является линия 105 эВ. В приводимых в дальнейшем результатах учтены полученные с помощью моделирования оценки искажения интенсивностей линий Bi 98 эВ и Cu 57 эВ.

Влияние воздействия электронного пучка на поверхность кристалла иллюстрируют спектры 3 и 4 (рис. 1), снятые после облучения образца электронами в течение соответственно 30 и 60 мин при плотности тока 0.05 А/см². Отчетливо виден эффект электронно-стимулированного изменения элементного состава поверхности исследованного кристалла. Зависимости интенсивностей оже-линий элементов соединения 2212 от дозы облучения показаны на рис. 2.

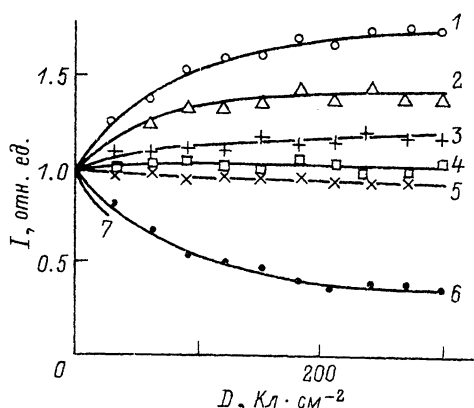


Рис. 2. Зависимости интенсивностей оже-линий монокристалла 2212 от дозы облучения.

1 — Sr 105 эВ, 2 — Cu 57 эВ, 3 — Ca 292 эВ, 4 — Cu 920 эВ, 5 — O 510 эВ, 6 и 7 — Bi 98 эВ. $j = 5 \cdot 10^{-2}$ (1—6), $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² (7).

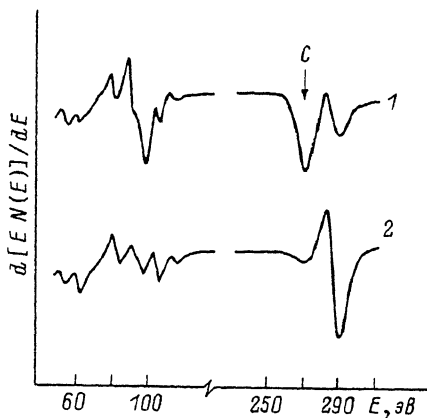


Рис. 3. Оже-спектры образца 2212, содержащего углерод.

1 — необлученный кристалл, 2 — после облучения дозой 150 Кл/см².

Бомбардировка образца электронами приводит к значительному уменьшению содержания в приповерхностной области Вi и увеличению — Sr и Cu. В меньшей степени возрастает содержание Са, а изменения интенсивности пика кислорода, как правило, не превышают 10%. При этом следует иметь в виду, что данные по Са 292 эВ и О 510 эВ, для которых изменения выражены слабее, относятся к зондируемому слою большей толщины. В пользу уменьшения эффекта с глубиной говорит и сопоставление зависимостей для оже-линий меди 57 и 920 эВ.

Уменьшение интенсивности оже-пика Вi и увеличение пика Са наблюдались в упомянутой уже работе [1] при электронном облучении висмутовой ВТСП-керамики в сканирующем оже-микроскопе. При этом, однако, исчезали оже-линии Cu 920 эВ и Sr 1648 эВ. Авторы связывают обнаруженный эффект с локальным перегревом образца под пучком, приводящим к появлению каплевидных образований, покрытых слоем СаО. По данным [1], порог мощности указанного процесса равен 10^6 Вт/см². В нашем эксперименте эффект наблюдался при мощности излучения, почти на четыре порядка меньшей (для вышеприведенных данных она составляла $1.5 \cdot 10^2$ Вт/см²). Кроме того, для монокристаллических образцов коэффициент теплопроводности выше, чем у керамики, и локальный разогрев поверхности должен быть ослаблен. В свете сказанного, а также оценок нагрева поверхности под действием электронного пучка [10] мы полагаем, что обнаруженные нами электронно-стимулированные процессы на поверхности 2212 имеют иную, чем в [1], природу. Для того чтобы понять, существенны ли вообще в наших условиях термические процессы, были проведены эксперименты с различными мощностями пучка. В качестве иллюстрации на рис. 2 (кривая 7) показана зависимость интенсивности оже-пика Вi от дозы облучения, полученная при плотности тока электронов, сниженной в 50 раз. Видно, что уменьшение мощности излучения до 3 Вт/см² мало меняет ход кривой. Это позволяет вообще не рассматривать термические эффекты.

Наблюдаемые изменения элементного состава поверхности 2212, по-видимому, обусловлены разложением материала образца под действием электронного облучения. Двигущиеся в твердом теле первичные электроны и электроны обратного потока возбуждают его электронную подсистему, что приводит к разрыву связей между атомами металлов и кислорода. Из обнаруженного уменьшения содержания Вi в приповерхностном слое следует, что важную роль играют процессы разрыва связей между атомами Вi и О верхнего слоя (следующий слой кристалла, со-

держаний Vi , находится на глубине $\sim 15 \text{ \AA}$ и практически не дает вклада в линию 96 эВ). При этом высвобождающийся кислород десорбируется с поверхности, а атомы Vi диффундируют вглубь. В результате такого процесса должны возрасти интенсивности оже-линий атомов металлов из последующих слоев, что мы и видим на эксперименте. Интенсивность же оже-сигнала кислорода значительно меняться не должна, поскольку атомы O в отличие от атомов металлов распределены довольно равномерно по всему объему кристалла.

Предложенное объяснение согласуется с данными, полученными при отжиге образцов, облученных электронами. На рис. 1 (кривая 5) показан типичный спектр, соответствующий этим условиям. Прогрев кристалла в течение 3 мин при температуре 650 К в значительной мере восстанавливает исходный вид оже-спектра. При этом происходит отжиг образованных электронами дефектов и атомы Vi диффундируют обратно к поверхности, занимая термодинамически более устойчивые положения.

В работе получены также данные об электронно-стимулированных процессах для образцов 2212, покрытых углеродом. Их исследование в растровом режиме выявило существование на поверхности кристалла участков двух типов, различающихся поведением пика С 272 эВ при термической очистке. Наряду с обычными областями имелись точки, для которых оже-сигнал углерода не исчезал полностью после прогрева до температуры 650 К. Эти места обладали повышенной стабильностью и по отношению к электронному воздействию. Для стандартных участков, не подвергавшихся нагреву, электронно-стимулированное разложение поверхности 2212 протекало примерно с той же скоростью, что и для чистого кристалла. При этом одновременно с данным процессом под действием пучка происходила очистка поверхности от углерода (рис. 3). Полученный результат может быть объяснен, если учесть, что основная часть углерода на свежесколотой поверхности образца образуется путем адсорбции CO (CO_2 , согласно [5], на поверхности 2212 не адсорбируется). В этом случае кислород, высвобождающийся при разрыве $\text{Vi}-\text{O}$ связей в соответствии с предложенным механизмом, способен доокислять молекулы CO до CO_2 , которые десорбируются с поверхности, приводя к ее очистке.

Сформулируем кратко основные выводы настоящей работы.

1. Проведено математическое моделирование оже-спектра исследуемого кристалла в диапазоне 50—120 эВ, наиболее сложном для интерпретации и количественного анализа, что позволило изучать его элементный состав с помощью низковольтных пиков Cu , Vi и Sr .

2. Исследовано влияние электронного облучения при энергии 2—3 кэВ и дозах до 10^3 Кл/см^2 на элементный состав приповерхностной области соединения 2212. Обнаружен электронно-стимулированный эффект, носящий принципиально нетермический характер и объясненный разрывом $\text{Vi}-\text{O}$ связей верхнего слоя атомов, диффузией Vi в глубь кристалла и десорбцией кислорода.

3. Показано, что отжиг облученного кристалла приводит к увеличению содержания висмута в верхних слоях образца и в значительной мере восстанавливает исходный вид оже-спектра.

4. Обнаружен стимулированный электронами уход углерода с поверхности кристалла, не подвергавшегося тепловому воздействию.

Полученные результаты показывают, что, хотя соединение 2212 считается более стабильным, чем ВТСП-материалы на основе Y , по отношению к электронному воздействию оно неустойчиво. Это обстоятельство следует учитывать при анализе данных, получаемых такими широко используемыми методами, как электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, электронная оже-спектроскопия. Дальнейшее изучение электронно-стимулированных эффектов в области медленных электронов (исследование энергетических порогов для разрыва связей) может дать важную информацию об электронных свойствах этих материалов.

Список литературы

- [1] Cota-Araiza L., Galvan D. H., Farias M. H. // *J. Mater. Res.* 1991. V. 6. N 9. P. 1820—1822.
- [2] Мошкин С. В., Власов М. Ю., Кузьмина М. А., Вывенко В. Ф. и др. // *СФХТ.* 1991. Т. 4. № 5. С. 1017—1023.
- [3] Nakanishi S., Fukuoka N., Nakahigashi K., Kogachi M. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989. V. 28. N 1. P. L71—L74.
- [4] Гаспаров В. А., Дите А. Ф., Кондаков С. Ф., Сорокин Н. М. и др. // *СФХТ.* 1990. Т. 3. № 3. С. 408—414.
- [5] Tokutaka H., Kishido S., Fujimoto H., Nishimori K., Ishihara N. I. // *Surf. Sci.* 1991. V. 242. N 1. P. 50—53.
- [6] Протопопов О. Д., Горелик В. А., Барбашова М. Ю., Василевский К. В. и др. Атлас оже-спектров чистых материалов. Рязань, НИТИ, 1984. 101 с.
- [7] Davis L. E., McDonald N. C., Palmberg P. W., Riach G. E., Weber R. E. // *Handbook of Auger electron spectroscopy.* Minnesota, P. E. I. Inc., 1976. 252 p.
- [8] Claessen R., Manzke R., Carstensen H., Burandt B. et al. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 10B. P. 7316—7319.
- [9] Гомоюнова М. В., Григорьев А. К., Пронин И. И., Роднянский А. Е. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. № 3. С. 213—217.
- [10] Протопопов О. Д. // *Электронно-стимулированные эффекты в оже-спектроскопии.* М., ЦНИИ «Электроника», 1982. В. 9 (877). 69 с.

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

Поступило в Редакцию
27 июля 1992 г.
