

05;11;12

©1995 г.

## НЕРАВНОВЕСНЫЙ ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ВТСП КРИСТАЛЛА ПРИ ПОЛЕВОМ ИСПАРЕНИИ

*Ю.А.Власов, О.Л.Голубев, Е.Л.Конторович, В.Н.Шредник*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021, Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 марта 1994 г.)

С помощью широкоугольного атомного зонда экспериментально решались две задачи, относящиеся к проблеме неравновесности поверхностных элементарных ячеек ВТСП кристаллов (123) на основе Eu и Tb, разрушающихся в процессе полевого испарения. Выделение в спектрах полевой десорбции Eu (123) одновременно регистрируемых групп ионов (пар, троек) обнаружило скоррелированное испарение различных, особенно медьсодержащих, ионов, например  $\text{CuO}^{++}$  и  $\text{Cu}^+$ . Оценки энергий связи атомов решетки с поверхностью для ВТСП кристаллов (123) на основе Eu и Tb выявили затруднения теории полевого испарения металлов в применении к многокомпонентным проводникам. На основе анализа появления в спектрах полевого испарения иона  $\text{O}_2^+$  высказана гипотеза изменения локальной проводимости поврежденных (обедненных Ва и Eu или Tb) участков поверхности. В этих участках возможно более глубокое проникновение поля, учет которого оправдывает наблюдаемые относительно низкие испаряющие поля таких ионов, как  $\text{O}_2^+$ .

### Введение

Полевое испарение [1] позволяет удалять с поверхности проводника отдельные атомы или их небольшие связанные группы. Покидая поверхность в виде ионов, эти атомы или их ассоциаты могут быть идентифицированы с помощью масс-спектрометрической техники. Мы использовали в описываемых ниже экспериментах методику широкоугольного атомного зонда, которая сочетает полевой ионный микроскоп с времяпролетным масс-спектрометром. Первый дает возможность наблюдать поверхность с атомным разрешением, второй — анализировать испаряемые полем (при низкой температуре) частицы.

В случае полевого испарения современных оксидных материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП), процесс полевого испарения должен протекать сложнее, чем в случае однородных по атомному составу проводников (таких, как, например,

W или Si). В последнем случае удаление одного атома практически не изменяет ситуацию для испарения следующего атома. В случае металлических сплавов приходится учитывать избирательность испарения компонент, однако и в этом случае характер проводимости поверхности в процессе полевого испарения сохраняется. Если же с поверхности ВТСП кристалла удаляется какой-либо атом, то изменяется локальный состав поверхности, могут претерпеть изменения межатомные связи, наконец, локально, в данной элементарной ячейке и ее окрестности, может существенно измениться проводимость. Все это с неизбежностью влияет на ход дальнейшего полевого испарения.

Такого рода соображения явились следствием наших прежних наблюдений и измерений. В частности, применив теорию полевого испарения, развитую для металлов [2,3], мы пытались оценить энергию связи атома (или радикала) с поверхностью в случае Eu (1:2:3) [4] на основе измерений таких параметров, как испаряющее поле  $F_e$ , работа выхода  $\varphi$ . Лишь для некоторых наиболее электроположительных испаряемых компонент (Ba, Eu) опыт дал разумные оценки. Что касается ионов на основе меди (металлических и оксидных), то оценки энергии связи расходились со здравым смыслом, из чего следовала необходимость изменения и совершенствования прежних моделей и теории полевого испарения.

В связи с этим представляется интересным накопление и анализ данных, характеризующих полевое испарение ВТСП кристаллов как неравновесный процесс. Изучение его деталей важно для понимания природы реальной поверхности ВТСП материала, в том числе хорошо очищенной в вакууме, особенно если она может подвергаться воздействию сильных электрических полей. Последнее не исключено в тонкопленочных структурах, в приконтактных областях и т.д.

В данной работе решаются такие задачи: 1) изучение спектров ионов, полученных в широкоугольном атомном зонде с атомно чистой поверхности (123)-кристалла на основе Eu с анализом одновременно регистрируемых ионов ( поиск скоррелированных групп ионов), 2) определение теплоты испарения некоторых атомов и ассоциатов для кристаллов Eu и Tb (123) с целью модифицировать модель полевого испарения таких многокомпонентных и сложных соединений, как материалы ВТСП.

## 1. Скоррелированные группы ионов при полевом испарении ВТСП материалов.

Ниже приведенный анализ был применен к спектру полевого испарения Eu (1:2:3) с температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 95$  К, полученному в широкоугольном атомном зонде при охлаждении образца жидким азотом. Режим испарения был таков, что практически в каждом импульсе регистрировались один, два или три сорта ионов. Тем не менее режим полевого испарения, учитывая площадь сбора, следует считать достаточно мягким. Представление об использованном образце может дать ионное эмиссионное изображение Eu (1:2:3), приведенное на рис. 1, a в работе [5]. Микроканальный детектор принимал ионы с площади в виде круга диаметром 180 Å (16 атомных рядов, отделенных расстоянием 11 Å), т.е. с площади около 102 000 Å, содержащей около 10 000 поверхностных атомов. В итоге

получение спектра с поверхности было удалено не менее 359 ионов, большей частью одноатомных и двухатомных (и лишь редко таких, как  $\text{EuO}_2^{++}$  или  $\text{Eu}_2\text{O}_3^{+++}$ ). Зарегистрированные 359 событий [6], каждое из которых отвечало регистрации одного или нескольких одинаковых ионов, вряд ли могли в сумме соответствовать испарению 10 000 атомов образца. Для этого, если считать, что в среднем ион двухатомный, каждое событие должно было бы насчитывать в среднем 14 ионов, что невероятно. Из соотношения зарегистрированных амплитуд единичных спектров следует их разброс не более чем в 4–5 раз от минимального сигнала до максимального (микрокаанальный детектор был достаточно чувствительным, чтобы зарегистрировать один ион.) Ясно, что удаленное вещество не составило даже одного моноатомного слоя и испарение в этом случае слабо изменило общее среднее электрическое поле над поверхностью. В этом смысле условия в течение всего опыта сохранялись постоянными. Использовалось базовое напряжение 10 кВ и складывающееся с ним импульсное напряжение 2 кВ (с длительностью 10 нс). Напряжение 12 кВ соответствовало испаряющему полю около 1.25 В/Å.

В работах [6,7] описана методика построения интегральных спектров, в том числе линейчатых, где предполагается, что погрешность измеренного времени пролета  $\tau$ :  $\Delta\tau = \pm 5$  нс. Мы представили на рис. 1 полученные интегральные спектры в линейчатом виде. Полный набор единичных результативных спектров (т.е. спектров, зафиксированных в результате действия единственного импульса) распадался на три группы: 1) когда регистрировался один вид ионов, 2) два вида и 3) три вида. Интегральные спектры для этих трех групп построены отдельно и показаны на рис. 1, а–в соответственно. Для удобства сравнения пиков масштаб по оси ординат выбран единым для всех трех спектров. Рис. 1 позволяет сделать ряд выводов о характере выхода определенных ионов в виде групп одного сорта и в виде скоррелированных сигналов от групп ионов разного сорта. Будем называть для простоты группы ионов, представленные на рис. 1, как единицы, двойки и тройки соответственно, помня, что каждый сигнал с определенным  $\tau$  относится к группе ионов данного вида, а не обязательно к единственному иону.

Очевидные наблюдения, следующие из сравнения и анализа спектров на рис. 1, а–в таковы.

1) Львиная доля всех зарегистрированных ионов уходит в виде двоек (в 86 импульсах), тогда как единиц — 49 и троек — 46 импульсов; более того, амплитуды (высоты) пиков в случае рис. 1, б для основных ионов (кроме  $\text{Eu}^{+++}$ ) превышает сумму амплитуд на рис. 1, а, в.

2) В спектрах почти отсутствует весьма вероятный ион  $\text{Ba}^{++}$ .

3) Ион  $\text{Eu}^{+++}$  уходит преимущественно в виде единиц.

4) Ион  $\text{CuO}^{++}$ , наиболее преобладающий, встречается во всех трех спектрах, но преимущественно уходит в виде двоек, где он является первым, наиболее легким ионом.

5) Примерно так же ведет себя и встречающийся реже ион ( $\text{Cu}^{++}$  или  $\text{O}_2^+$ ), ион 32-й массы. Ионы с отношением массы к заряду  $m/e = 32$   $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{O}_2^+$ , равно как и ионы с  $m/e = 28$   $\text{Na}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ , не могут быть разрешены в нашем широкогольном атомном зонде.

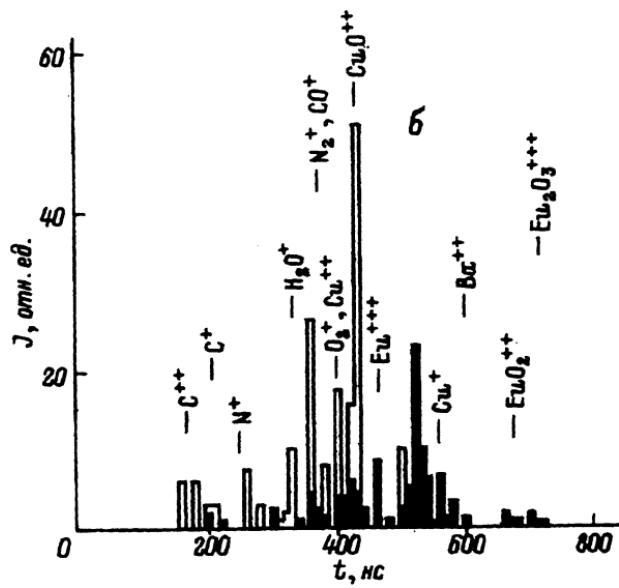
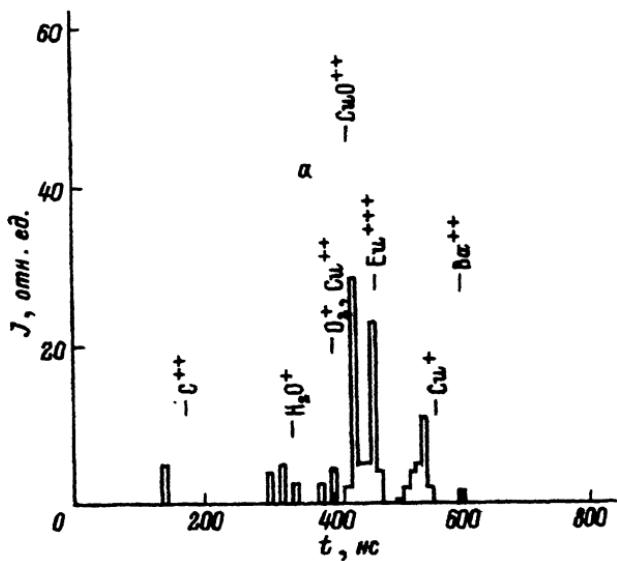


Рис. 1. Спектр полевого испарения  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , полученный в широкоугольном атомном зонде при базовом напряжении  $V_0 = 10$  кВ и импульсном  $V_{\text{имп}} = 2$  кВ. Образец охлаждался жидким азотом. Отдельно скоммированы единичные спектры (полученные от одного импульса), содержащие только одно (а), два (б) или же три (в) события (событие — сигнал от одного вида ионов, со своим временем пролета  $\tau$ ); б, в — пики, скоммивающие вторые и третьи события, выделены соответствующей штриховкой; вторые — плотной, третьи — редкой.

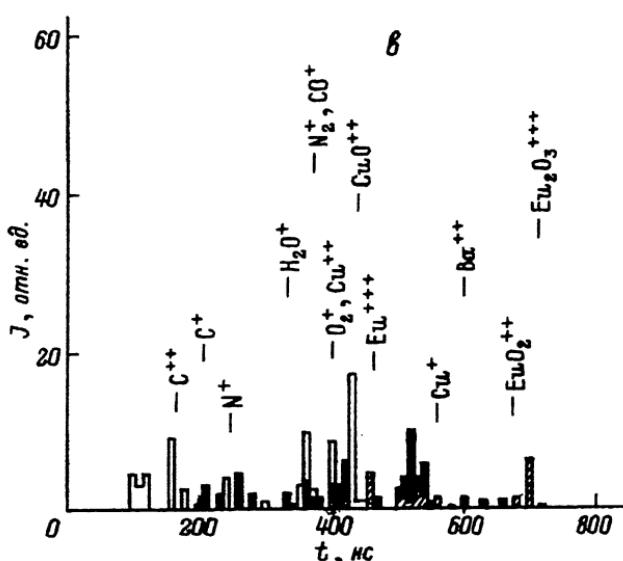


Рис. 1. Продолжение.

6) Ион  $\text{Cu}^+$  всегда с характерным очертанием сигнала у подножия пика встречается во всех трех спектрах, но более всего в двойках, где он бывает вторым (после более легкого), в тройках он также второй (и лишь изредка третий).

7) Тяжелые ионы  $\text{Eu}_2\text{O}_2^{++}$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3^{+++}$  в единицах не встречаются, они уходят в двойках и особенно  $\text{Eu}_2\text{O}_3^{+++}$  в тройках.

8) Пики легких ионов, происходящие от адсорбированных газов и загрязнений, редки в единицах, их более всего в двойках, хотя и в тройках немало.

В табл. 1 суммированы числа событий для основных решеточных ионов, зарегистрированные в единицах и в ассоциатах. Они численно подтверждают качественные наблюдения, изложенные выше, однако с некоторым уточнением.

Табл. 1 хорошо иллюстрирует наблюдения (1), (4), (6), (7), но вызывает вопросы в связи с наблюдениями (3) и (5), основанными на сравнении высот пиков. Из этого следует, что средние амплитуды в "единицах" у ионов  $\text{Eu}^{+++}$  и  $\text{O}_2^+$  ( $\text{Cu}^{++}$ ), да и у других тоже, выше, чем в двойках и тройках. Иными словами, события, связанные с регистрацией сигнала от единственного сорта ионов, чаще соответствует приходу не единственного иона, а большего их числа, чем в случаях регистрации этого иона в двойках и тройках. Выпишем в табл. 2 наиболее часто встречавшиеся двойки и тройки.

Из табл. 2 легко видеть, что наиболее часто встречающиеся двойки (с решеточными ионами) входят в состав часто встречающихся троек. Последние отличаются в этих случаях присоединением тяжелого оксидного иона  $\text{Eu}$  (чаще  $\text{Eu}_2\text{O}_3^{+++}$ , чем  $\text{Eu}_2\text{O}_2^{++}$ ). Это же видно из сравнения рис. 1, б, в. Если спектр рис. 1, в растянуть по вертикали в отношении 86:46, то выделятся пики оксидов  $\text{Eu}$ , а в остальном они будут довольно близки.

**Таблица 1.** Распределение зарегистрированных событий по спектрам, содержащим ионы одного, двух и трех видов для 5 основных решеточных ионов

Вид иона	Число событий			
	в единицах	в двойках	в тройках	всего
$O_2^+(Cu^{++})$	2	9	9	20
$CuO^{++}$	16	50	19	85
$Eu^{+++}$	13	15	11	39
$Cu^+$	12	51	33	96
$Eu_2O_3^{++}$	-	7	16	23

**Таблица 2.** Наиболее часто встречающиеся ассоциаты

Двойки (всего 86)	Тройки (всего 46)
$CuO^{++}-Cu^+ - 34$	$CuO^{++}-Cu^+-Eu_2O_3^{++} - 11$
$(O_2^+, Cu^{++})-Cu^+ - 7$	$CuO^{++}-Cu^+-EuO_2^{++} - 2$
$(N_2^+, CO^+)-Eu^{+++} - 7$	$(O_2^+, Cu^{++})-Cu^+ - Eu_2O_3^{++} - 2$
$(N_2^+, CO^+)-Cu^+ - 4$	
$CuO^{++}-EuO_2^{++} - 4$	
$Eu^{+++}-Cu^+ - 3$	$Eu^{+++}-Cu^+-Eu_2O_3^{++} - 2$
$Eu^{+++}-Eu_2O_3^{++} - 3$	

Как видно из рис. 1 (но не следует из табл. 1 и 2), многочисленные остальные двойки и тройки, встречающиеся по одной-две штуки, нередко включают ионы загрязнений. Этих легких ионов весьма мало в единицах. Следовательно, ионы загрязнений (особенно ион  $N_2^+$ ,  $CO^+$ ), равно как и ионы  $CuO^{++}$  и  $Cu^{++}$ ;  $O_2^{++}$ , выступают как ионы-инициаторы испарения еще одного или второго иона.

Строгий статистический анализ обсуждаемых данных с привлечением теории вероятностей затруднен тем обстоятельством, что наш широкогольный атомный зонд не позволяет надежно определить число ионов в каждом зарегистрированном событии. Тем не менее и без такого анализа видно, что в режиме описываемых экспериментов по полевому испарению по меньшей мере пары  $CuO^{++}-Cu^+$  (34 из 86), особенно учитывая, что в 13 (из 46) тройках эта пара также содержалась, появляются не случайно. В меньшей степени это относится и к парам  $(O_2^+, Cu^{++})-Cu^+$  (7 из 34 и 2 в тройках). Отметим, что в работе [6] на меньшем статистическом материале были отмечены спеки ионов  $(O_2^+, Cu^{++})-Tb^{+++}$  (10 из 40 пар) для материала  $Tb$  (1:2:3).

Режим полевого испарения при получении спектров рис. 1 отвечал уже неуравновешенной поверхности  $Eu(1:2:3)$  с нарушенным составом. Это связано с обеднением поверхности барием, ионы которого наблюдались в ничтожно малом количестве. Известно [6], что барий испаряется в случае (123) материалов одним из первых. В нашем случае

он был или удален в предыдущих опытах (при меньших суммарных напряжениях), или же удалялся базовым напряжением 10 кВ, действовавшим постоянно. Далее мы наблюдали, что поверхность активно генерировала ион  $\text{Eu}^{+++}$ , который уходил в одиночку или же в паре с другим (как правило, более легким) ионом. Оставшаяся поверхность, содержащая избыток меди и кислорода, выбрасывала эти элементы в виде ионов  $\text{CuO}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ , как следует из работы [4], неожиданно легко и чаще всего в виде ассоциированных пар. Испарение иона-инициатора (он мог происходить из адсорбированного материала ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ), который всегда сверху, или же непосредственно из решетки — любые медьсодержащие ионы) влекло за собой такое перераспределение связей, что одновременно с ним из этой же элементарной ячейки удалялся другой ион. Разумеется, оправдан и другой параллельно идущий процесс, когда разные ионы исходят из отдаленных точек зондируемой обширной в атомном масштабе площади. Просто после удаления  $\text{Ba}$  и  $\text{Eu}$  на всей неуравновешенной поверхности много меди и кислорода, ионы  $\text{CuO}^{++}$  и  $\text{Cu}^+$  испаряются примерно с равной вероятностью. Однако исключительное превалирование пар  $\text{CuO}^{++}-\text{Cu}^+$  над другими мыслимыми сочетаниями заставляет отдать предпочтение первой гипотезе. Что касается энергетики полевого испарения, измерения энергии связи и попыток разрешить возникающие здесь проблемы, то этому посвящен следующий раздел работы.

## 2. Оценка энергии связи некоторых атомов на поверхности ВТСП монокристаллов

Эксперименты по полевому испарению монокристаллов ВТСП, выполненные с помощью широкоугольного атомного зонда, позволили оценить энергию связи атомов решетки на поверхности  $\text{Eu}$  (123) [4]. При этом использовалось известное выражение, следующее из теории развитой для металлов [3],

$$\Lambda = \sqrt{F_e n^3 e^3} - \sum_n I_n + n\varphi, \quad (1)$$

где  $\Lambda$  — теплота испарения данного атома с поверхности в нулевом поле;  $F_e$  — напряженность электрического поля, при которой испаряется ион данного сорта;  $I_n$  — потенциал ионизации  $n$ -кратно заряженного иона;  $\varphi$  — работа выхода поверхности;  $e$  — заряд электрона.

Для определения  $\Lambda$  было необходимо получить полевое ионное изображение атомарно чистой поверхности монокристаллов с упорядоченными атомными рядами (в нашем случае с использованием азота в качестве изображающего газа). Зная величину поля наилучшего изображения для  $\text{N}_2$  у поверхности ВТСП монокристалла  $F_i = 1.32 \text{ В}/\text{\AA}$  [5] и измерив величину соответствующего напряжения наилучшего изображения  $V_i$ , можно определить полевой множитель для исследуемого острийного монокристалла  $\beta = F_i/V_i$ . Далее методом характеристик Фаулера-Нордгейма  $1g(I/V^2) = f(1/V)$  определяется работа выхода  $\varphi$  изучаемой поверхности. После этого прибор переводится из режима полевого ионного микроскопа в режим атомного зонда и наблюдается

Таблица 3.

$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$		$\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	
ионы	$\Lambda$	ионы	$\Lambda$
$\text{Ba}^{++}$	4.73	$\text{Ba}^{++}$	3.9
$\text{Eu}^{++}$	3.63	$\text{Tb}^{++}$	4.20
$\text{Eu}^{+++}$	-6.48	$\text{Tb}^{+++}$	-3.10
$\text{Cu}^+$	0.73	$\text{Cu}^+$	0.90
$\text{Cu}^{++}$	-7.47	$\text{Cu}^{++}$	-8.00
$\text{O}_2^+$	-3.55	$\text{O}_2^+$	-3.54
$\text{BaO}^+$	1.95	$\text{BaO}^{++}$	2.55
$\text{EuO}^+$	3.45	$\text{TbO}^{++}$	5.00

масс-спектр полевого испарения исследуемой поверхности при очень плавном повышении испаряющего напряжения. При этом фиксируется напряжение  $V_e$ , при котором на масс-спектре появляется пик иона определенной массы  $m$  и заряда  $n$ .

Величина испаряющего поля для данного иона определяется так:  $F_e = \beta V_e$ . Подобные эксперименты удобно выполнять с помощью широкоугольного зонда, поскольку он позволяет получить статистически надежный масс-спектр, испарив лишь долю монослоя, не изменив множитель  $\beta$ .

В табл. 3 приведены определенные таким образом величины  $\Lambda$  для монокристаллов  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , для которых  $T_c = 95$  К, измеренные  $\varphi = 4.0$  и  $5.1$  эВ [5] и  $\beta = 11\,000$  и  $14\,500$  1/см соответственно. Масс-спектры полевого испарения показывают, что вначале, при самых малых величинах  $V_e$  и  $F_e$ , появляются ионы адсорбированных газов и ион  $\text{Ba}^{++}$  (например,  $V_e = 5$  кВ и  $F_e = 0.725$  В/Å для  $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ), затем при увеличении  $V_e$  до 6–8 кВ, т.е.  $F_e = 0.87$ – $1.17$  В/Å, наблюдаются пики остальных ионов. Энергия связи для атомов Ba, Eu и Tb оказалась близки к энергиям связи этих элементов в их простых оксидах  $\text{BaO}$  — 5.8 эВ,  $\text{EuO}$  — 5.71 эВ и  $\text{TbO}$  — 7.29 эВ. Ионы  $\text{Tb}^{+++}$  и  $\text{Eu}^{+++}$  дают отрицательные величины  $\Lambda$ , что, конечно, не может соответствовать реальной ситуации. Естественно предположить, что ионы  $\text{Tb}^{+++}$  и  $\text{Eu}^{+++}$  получаются посредством постионизации соответствующих двухзарядных ионов, первично испаряющихся с поверхности; равно как и ион  $\text{Cu}^{++}$ , который образуется либо за счет постионизации иона  $\text{Cu}^+$ , либо за счет диссоциации оксидного иона  $\text{CuO}^+$ , который также наблюдается в спектре, однако вычислить соответствующие  $\Lambda$  затруднительно ввиду отсутствия данных о потенциале ионизации оксидов меди. Кроме оксидов меди наблюдаются также и оксидные ионы Ba, Eu и Tb с относительно небольшими  $\Lambda$ . Обращает на себя внимание весьма малая величина  $\Lambda$  для  $\text{Cu}^+$ : -0.73–0.9 эВ.

Малые положительные, а также несообразные отрицательные значения для  $\Lambda$ , рассчитанные по теории полевого испарения металлов, указывают на неприменимость этой теории без оговорок для многокомпонентных веществ, особенно состоящих из химически сильно раз-

личающихся атомов. Ниже мы предпримем попытку разрешить хотя бы часть возникающих здесь проблем. Обратим внимание на пик полевого испарения  $m/e \cong 32$ , в котором с помощью высокоразрешающей масс-спектрометрической аппаратуры неоднократно был зарегистрирован молекулярный ион кислорода  $O_2^+$  [8,9]. Мы считаем, что и в тех случаях, когда его не удается отличить от  $Cu^{++}$ , он присутствует в спектре наряду с ионом  $Cu^{++}$ . Происхождение иона  $O_2^+$  в масс-спектрах полевого испарения представляет собой сложную задачу. Дело в том, что для слабосвязанного цепочечного кислорода, для которого в решетке типа 1:2:3 была определена  $\Lambda = 2.0 - 2.1$  эВ [10], расчетное поле  $F_e$ , необходимое для получения иона  $O_2^+$ , составляет  $F_e = 7.0$  В/Å для  $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $\varphi = 4.0$  эВ) и  $5.85$  В/Å для  $TbBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $\varphi = 5.1$  эВ). Поля эти аномально велики, они недостижимы при полевом испарении ВТСП соединений (например, для вольфрама  $F_e = 5.5 - 5.7$  В/Å). Даже если предположить нулевую теплоту испарения  $\Lambda = 0$  для кислорода в решетке ВТСП, то и в этом случае обычная теория дает  $F_e = 4.52$  и  $3.47$  В/Å для Eu и Tb (123) соответственно. У нас же ионы с  $m/e = 32$  появляются уже при  $F_e = 0.87$  В/Å для Tb (123).

После удаления за счет полевого испарения ионов Ba и редкой земли, несущих значительный положительный заряд, ионная решетка в данном месте, естественно, не может существовать в прежнем виде. Избыточный кислород нейтрализуется и рекомбинирует. Образовавшиеся молекулы  $O_2$  оказываются адсорбированными на оксидно-медном слое. Связь молекулы  $O_2$  с подложкой может оказаться слабой, на уровне физической адсорбции, и только низкая температура (около 80 К) удерживает адсорбат даже в некотором электрическом поле. Полевую десорбцию такого физадсорбированного кислорода следует рассматривать аналогично полевой десорбции инертных газов с металлов [1,c.57]. В таком случае для поля  $F_d$ , необходимого для десорбции адсорбированного на поверхности атома, применялось выражение

$$F_d = \frac{\Lambda + \sum_n I_n - n\varphi - \frac{3.6n^2}{r_a} + 1/2\alpha_a f_a F_d^2}{n(x_0 + \delta)}, \quad (2)$$

где  $r_a$  — радиус адсорбированного атома;  $\Lambda$  — теплота испарения атома в отсутствие поля;  $f_a$  — коэффициент усиления, связанный с диполь-дипольным взаимодействием;  $\alpha_a$  — поляризуемость атома;  $n$  — кратность ионизации;  $x_0$  — расстояние от центра атома до центра атома подложки;  $\delta$  — имеет смысл глубины проникновения внешнего электрического поля (т.е. расстояния, на котором  $F$  убывает в  $e$  раз).

Очевидно, что поляризационным членом  $1/2\alpha_a f_a F_d^2$  в данном случае можно пренебречь. Вследствие малости величины  $F_d$  этот член весьма мал и составляет при  $F_d = 0.87$  В/Å и  $\alpha = 1.6 A^3$  для  $O_2$  величину 0.08 эВ (величина

$$f_a \frac{1 + 2\alpha m^3/d}{1 + 4\alpha a m^3/d^6},$$

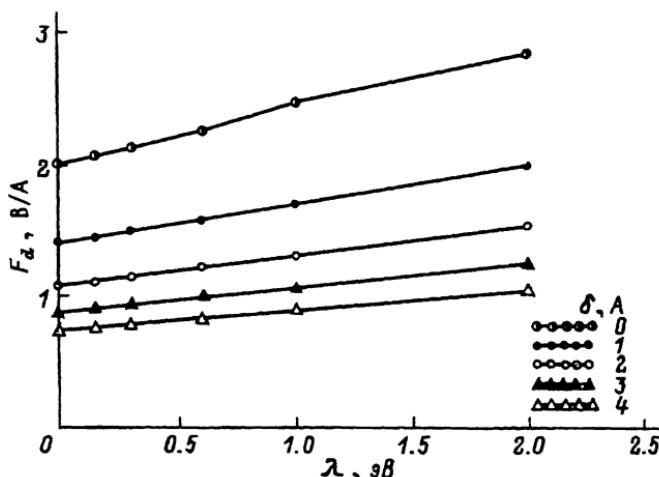


Рис. 2. Зависимость величины десорбирующего поля  $F_d$  от теплоты испарения  $\Lambda$  при различных глубинах проникновения поля  $\delta$ .

где  $\alpha a$  и  $\alpha m$  — поляризуемости адатома и атома подложки соответственно,  $d$  — расстояние между этими атомами, незначительна и составляет  $\cong 1.56$ ). На рис. 2 представлены величины  $F_d$ , рассчитанные по формуле (2) в предположении, что молекула  $O_2$  с эффективным  $r = 1.50 \text{ \AA}$  [2, c. 187] адсорбирована на ионе  $Cu^{++}$  с  $r = 0.84 \text{ \AA}$  при различных величинах  $\Lambda$  и  $\delta$ . Видно, что наиболее близкое совпадение с экспериментальной величиной  $F_d = 0.87 \text{ V/\AA}$  получается при  $\delta = 3 \text{ \AA}$  и  $\Lambda = 0.1 \div 0.3 \text{ eV}$ . Энергии связи для физически адсорбированных адатомов даже на металле малы и составляют величины именно такого порядка.

Что касается проникновения поля, то очевидно, что для сверхпроводящего объекта  $\delta$  близка к нулю, составляя доли Å, как для любого идеального проводника. Однако если кончик острийного монокристалла не достиг  $T_c$  либо, что более вероятно, испарение некоторых атомов снижает сверхпроводимость или понижает  $T_c$  и вследствие радикального изменения решетки превращает в этом месте вещество образца в полупроводник или вообще в плохой проводник, то в таком случае проникновение поля может стать существенно большим. Если радиус экранирования для Cu составляет по Фриделю [2, c. 85] величину  $0.89 \text{ \AA}$ , то для соединений Tb (123) эта величина, определенная вышеуказанным путем, может быть на порядок больше.

Таким образом, представления о локальном изменении проводимости с привлечением модели полевого испарения слабо связанный адсорбированной частицы с учетом локального проникновения поля позволяют объяснить появление иона  $O_2^+$  при относительно невысоких испаряющих полях.

Работа выполнена в рамках проекта № 91097 Государственной программы по ВТСП.

## Список литературы

- [1] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980.
  - [2] Мюллер Э., Цонг Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972.
  - [3] Брандон Д. // Автоионная микроскопия / Под ред. Дж. Рена, С. Ранганатана. М.: Мир, 1971. С. 34–58.
  - [4] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 22. С. 11–14.
  - [5] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Самохвалов Н.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 24. С. 59–64.
  - [6] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Сюткин Н.Н. и др. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 10. С. 159–163.
  - [7] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 22. С. 1–5.
  - [8] Kellogg G.L., Brenner S.S. // J. De. Phys. 1988. Coll. C6. Suppl. au N 11. Т. 49. Р. С6–465–С6–470.
  - [9] Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 22. С. 30–35.
  - [10] Байков Ю.М., Дунаева Т.Ю., Крачино Т.В., Митцев М.А. // ФТГ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1457–1466.
-