Письма в ЖТФ, том 18, вып. 18 26 сентября 1992 г.

05.4; 11; 12

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ГРАНИЦ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Е.В. Благов, Ю.Н. Моисеев, В.М. Мостепаненко, В.И. Панов, И.Ю. Соколов

Данная работа является развитием работы авторов [1]. Примененная в [1] методика восстановления рельефа поверхности в области стыка двух кристаллитов одинаковой конфигурации обобщена на случай кристаллитов различной конфигурации. Рассчитана сила взаимодействия острия АСМ с подобным образцом. Как показано ниже, сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными позволяет получить информацию о конфигурации стыка, диэлектрических свойствах приповерхностного слоя и о глубине его залегания.

Рассчитаем поверхности постоянной силы в области стыка кристаллитов различной конфигурации. В настоящей работе использовались характерные геометрические параметры ВТСП керамик, которые наиболее часто наблюдались в эксперименте [2]. Характерный размер кристаллитов ВТСП-керамики ~ 1 мкм, тогда как размер переходной области 100 Å. Это позволяет моделировать стык двух кристаллитов щелью, заполненной материалом с диэлектрической проницаемостью ε_2 и расположенной между двумя полубесконечными параллелепипедами из материала с диэлектрической проницаемостью ε_0 (высоты поверхностей кристаллитов над заполненной щелью обозначены H_1 и H_2).

Острие АСМ моделируется параболоидом вращения с радиусом кривизны R, находящимся на расстоянии d от поверхности первого кристаллита (рис. 1). Диэлектрическая проницаемость материала острия задана и имеет величину ε_1.

Полная сила взаимодействия между острием АСМ и поверхностью складывается из обменных сил отталкивания ($F_{от} > 0$) и ван-дер-ваальсовых сил притяжения ($F_{пр} < 0$):

$$F = |F_{от}| - |F_{пр}|. \qquad (1)$$

Расчет сил отталкивания упрощается тем обстоятельством, что обменная сила весьма быстро спадает с расстоянием $\sim e^{-r/r_0}$, где r – расстояние между атомами, r_0 =(1–2) Å. Поэтому вклад в силу отталкивания вносят практически только ближайшие атомы, расположенные на расстояниях < 2 Å. На указанных расстояниях

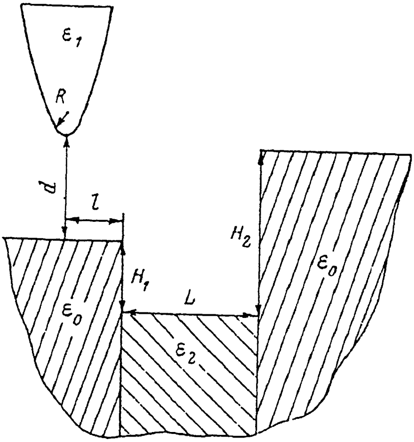


Рис. 1. Конфигурация „острие АСМ – стык двух кристаллитов."

потенциал сил отталкивания хорошо аппроксимируется выражением $v(r) \sim r^{-12}$ [1]. Следовательно, полагая, что на окончании острия находятся N атомов, получим для силы отталкивания острия от плоской поверхности:

$$F_{от} = \frac{\alpha N}{h^{13}}, \tag{2}$$

где α – константа межатомного обменного взаимодействия, h – расстояние от острия до поверхности монокристалла.

В случае поликристаллических керамик эта формула, очевидно, применима только тогда, когда острие находится над поверхностью одного из кристаллитов. При этом $h=d$, если оно находится над левым кристаллитом (см. рис. 1) и $h=d-H_2+H_1$ – над правым. Если же острие находится между монокристаллами, то возможен случай, когда основной вклад в силу отталкивания вносит не взаимодействие с кончиком иглы, а отталкивание от его боковой поверхности.

Исходя из предположения, что количество атомов N, непосредственно взаимодействующих друг с другом, приблизительно одинаково и вблизи конца острия и в области боковых касаний острием кристаллитов (это условие введено для удобства вычислений и не сказывается существенно на конечном результате), можно записать следующее выражение для силы отталкивания острия в области между кристаллитами

$$F_{от} = \frac{\alpha N}{\Delta_1^{13}} + \frac{\alpha N}{\Delta_2^{13}} + \frac{\tilde{\alpha} N}{(d+H_1)^{13}}, \tag{3}$$

где $\tilde{\alpha}$ – константа обменного взаимодействия между острием АСМ и веществом межкристаллической фазы, $\Delta_{1,2}$ – расстояние от острия до краев кристаллитов.

Несложные тригонометрические расчеты дают:

$$\Delta i = |L - x_i| \sqrt{1 + R^2/x_i^2}\,, \quad i = 1, 2,$$

$$x_i = R\left\{\left[\frac{L}{R} + \left(\frac{8}{27}\left(1 - \frac{\Delta z_i}{R}\right)^3 + \frac{L^2}{R^2}\right)^{1/2}\right]^{1/3} + \left[\frac{L}{R} - \left(\frac{8}{27}\left(1 - \frac{\Delta z_i}{R}\right)^3 + \frac{L^2}{R^2}\right)^{1/2}\right]^{1/3}\right\},$$

$$\Delta z_1 = -d\,, \quad \Delta z_2 = H_2 - H_1 - d. \tag{4}$$

Для вычисления силы притяжения, действующей между острием и образцом (рис. 1), воспользуемся методом аддитивного суммирования потенциалов с последующей перенормировкой полученной константы [3, 4] учитывающей неаддитивность ван-дер ваальсова взаимодействия.

Суммируя аддитивно потенциалы ван-дер-ваальсова взаимодействия между отдельными атомами вида C/r^6 (где C – константа ван-дерваальсова взаимодействия, r – расстояние между атомами) по объемам острия и образца со стыком кристаллитов (рис. 1), получаем

$$F_{пр} = CN_1N_2\left[\frac{\pi^2 R}{12(d - H_2 + H_1)^2} + \frac{\pi^2 R}{12d^2} + I(A = l, B = d) - \right.$$

$$\left. - I(A = l + L, B = d - H_2 + H_1)\right] + \bar{C}N_1N_2\left[I(A = l + L, B = d + H_1) - \right.$$

$$\left. - I(A = l, B = d + H_1)\right]. \tag{5}$$

Здесь $C(\bar{C})$ – константа ван-дер-ваальсова притяжения между атомами острия АСМ и монокристаллитного вещества,

$$I(A, B) = -\frac{1}{4} B^{-3}(A^2 + 2RB)^{-3/2}\left[4A^2 + (R + 2B^2)\right]^{-1/2} \times$$

$$\times \left\{\left[7A^2RB + 4B^3R + 4B^2R^2 + 2A^4 - 2B^2A^2 - 8B^4\right] sing(A) \times\right.$$

$$\times \left[2B^2 + A^2 + RB - |B|\left(4A^2 + (R + 2B)^2\right)^{1/2}\right]^{1/2} + A(A^2 + 2RB)^{1/2} \times$$

$$\left.\times (2B^2 - 5BR - 2A^2)\left[2B^2 + A^2 + RB + |B|\left(4A^2 + (R + 2B)^2\right)^{1/2}\right]^{1/2}\right\}. \tag{6}$$

Перенормируя данный результат аналогично работам [1, 4], находим:

$$F_{пр} = H_{01}\left[\frac{R}{12(d - H_2 + H_1)^2} + \frac{R}{12d^2} + I(A = l, B = d) - \right.$$

$$\left. - I(A = l + L, B = d - H_2 + H_1)\right] + H_{12}\left[I(A = l + L, B = d + H_1) - \right.$$

$$\left. - I(A = l, B = d + H_1)\right], \tag{7}$$

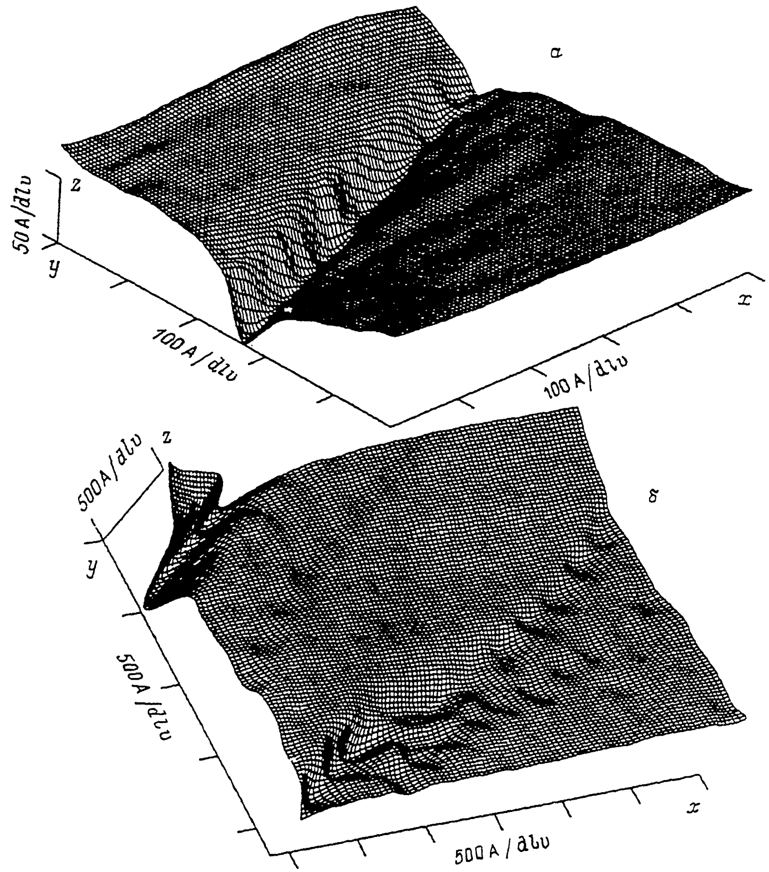


Рис. 2, а, б – АСМ – изображения стыка кристаллитов.

где $H_{01}\,(H_{12})$ – константы Гамакера для системы острие – кристаллит. Как известно [5]

$$H_{ik}\ \frac{3\hbar}{8\pi}\int\limits_0^\infty x^2dx\int\limits_0^\infty d\zeta\left[\frac{\varepsilon_i(i\zeta)+1}{\varepsilon_i(i\zeta)-1}\ \frac{\varepsilon_k(i\zeta)+1}{\varepsilon_k(i\zeta)-1}\,e^{x}-1\right]^{-1}, \qquad (8)$$

где ε_i – диэлектрическая проницаемости.

Оценим теперь значения констант Гамакера в рассматриваемом случае. Используя приближенную аппроксимацию для ε в интересующей нас области

$$\varepsilon(i\omega)=1+\frac{\Omega^2}{\omega^2+\omega_0^2}, \qquad (9)$$

где параметры Ω и ω_0 можно извлечь из данных спектроскопических исследований [6, 2], находим для керамики $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ следующую оценку $H_{00} \sim 0.8$ эВ. В то же время для лейкосапфира (материала острия АСМ) [5] $H_{11} \sim 1$ эВ. Пользуясь приближенной формулой $H_{01} = \sqrt{H_{00}H_{11}}$, нетрудно найти, что искомое $H_{01} \sim$ ~ 1.5 эВ. Что касается обменного взаимодействия α, то как показывают экспериментальные оценки, аналогичные [1], для системы „лейкосапфир–керамика" константа $\alpha N = 6 \times 10^{-17}$ Н·нм^{13}

Знание значений этих констант позволяет с использованием формулы (7) установить по результатам АСМ-сканирования такие характеристики, как ширина межкристаллического промежутка L и высоты кристаллитов над веществом щели H_1, H_2.

Поверхности постоянной силы могут быть рассчитаны в результате решения уравнения $F = |F_{от}| - |F_{пр}| = const$ относительно неизвестной d при различных значениях параметра l (изменяющимся при движении острия). Радиус кривизны острия R полагаем при этом равным 100 Å [4].

Экспериментальное исследование стыка кристаллитов проводилось на атомно-силовом микроскопе, описанном в работах [1, 4, 7].

На рис. 2, а, б показано изображение поверхности стыков монокристаллитов, полученных на АСМ. Поверхность кристаллитов имеет правильную форму и может использоваться для аппроксимации моделью рис. 1. Размер кадра сканирования на рис. 2, а равен (500x500) Å^2. Видимая глубина провала (50–60) Å. Ширина разлома, измеренная в эксперименте, (150–200) Å. На рис. 2, б размер кадра сканирования составляет (2000x3000) Å^2, ширина разлома 500 Å, глубина 300 Å.

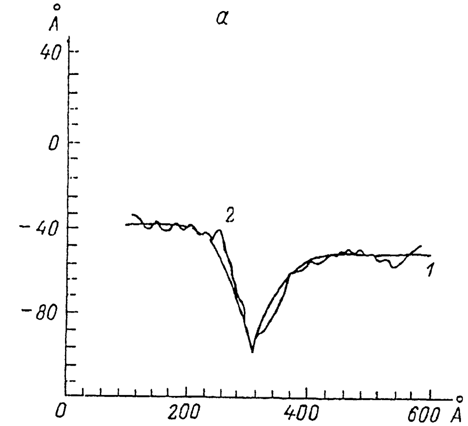
На рис. 3, а, б изображены профили среза АСМ – изображений рис. 2, а, б соответственно (кривые 1). При этом оси на обоих рисунках совпадают, а ось у рис. 3, а, б – это ось z рис. 2, а, б.

Проанализируем полученные данные. Для анализа АСМ-изображений, приведенных на рис. 2, а, б, 3, а, б, воспользуемся полученными выше теоретическими результатами. Найдем сначала разность высот $H_2 - H_1$. При достаточном удалении от щели, т. е. при $l \gg L$ и $l \ll -L$ (формула (7)) выражение для силы (1) имеет следующие асимптотики:

$$F(d) = \frac{\alpha N}{d^{13}} - \frac{H_{01}R}{6d^2}, \quad \text{при} \quad l \gg L,$$

$$F(d) = \frac{\alpha N}{(d - H_2 + H_1)^{13}} - \frac{H_{01}R}{6(d - H_2 + H_1)^2}, \quad \text{при } l \ll -L. \qquad (10)$$

Решая уравнение постоянной силы $F(d) = F_0 = const$, найдем, что если при $l \gg L$ острие АСМ двигалось на высоте d_0 от поверхности монокристаллита, то при $l \ll -L$ оно будет двигаться на высоте $d_0 - H_2 + H_1$. Это означает, что острие смещается на ве-



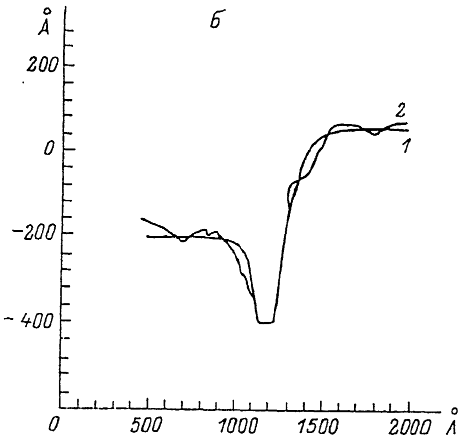


Рис. 3, а, б – профили среза АСМ изображений рис. 2, а, б соответственно.

личину $H_2 - H_1$ при переходе с одного монокристалла на другой независимо от величины начальной силы сканирования F_0.

Покажем теперь, как можно определить ширины щели L. Рассмотрим сначала более простой случай, изображенный на рис. 2, а. Срез профиля поверхности постоянной силы показан на рис. 3, а (линия 1). Как видно, острие, опустившись на (50-60) Å, не достигло „дна". Поэтому можно считать щель незаполненной, т. е. $\bar{\alpha} N = 0$, $H_{12} = 0$. Как видно из рисунка и вышеприведенных рассуждений, $H_2 - H_1 = -15$ Å. Поэтому единственной неизвестной константой оказывается ширина щели L. Ее можно найти следующим образом. Построим сначала теоретическую кривую для указанной конфигурации, взяв при этом значения констант αN и H_{01}, полученные выше. Варьируя затем величину L, находим наиболее близкую к экспериментальной теоретическую кривую. Такой кривой соответствует $L = 220$ Å. Теоретическая кривая показана для этого случая на рис. 3, а (линия 2).

Более сложный случай изображен на рис. 2, б и 3, б. Здесь игла достигает дна щели. Определим сначала разность высот кристаллитов. Аналогично предыдущему случаю, находим: $H_2 - H_1 = 240$ Å.

Отметим теперь, что линии постоянной силы проводились при $F_0 = 10^{-7}$ Н, т. е. в области значительного преобладания сил отталкивания. Ван-дерр-ваальсово взаимодействие составляет здесь лишь (5-7)% от общей силы. Это практически устраняет неоднозначность в определении значений L и H_1. Так, при достижении дна щели, сила отталкивания острия от дна растет $\sim d^{-13}$. Поэтому в достаточно широком диапазоне изменения неизвестной константы $\tilde{\alpha} N$, величина H_1 практически не изменяется (изменение $H_1 \sim (\tilde{\alpha} N)^{1/3}$). Следовательно из рис. 3, б можно получить $H_1 = 210$ Å с точностью до единиц ангстрем.

Далее, аналогично предыдущему случаю, подбирая L так, чтобы теоретическая кривая максимально соответствовала экспериментальной, найдем значение $L = 570$ Å.

Таким образом, проведенные эксперименты и их сопоставление с теоретическими результатами позволили определить характерные геометрические параметры межкристаллитных границ ВТСП керамики.

Список литературы

[1] Благов Е.В., Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М., Панов В.И., Соколов И.Ю. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. С. 87-90.

[2] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинзберга. М.: Мир, 1990. 543 с.

[3] Мостепаненко В.М., Соколов И.Ю. // ДАН СССР. 1988. Т. 298. С. 1380-1383.

[4] Moiseev Yu.N., Mostepanenko V.M., Panov V.I., Sokolov I.Yu. // Phys. Lett. A. 1988. V. 132. P. 354-358.

[5] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Ч.2. М.: Наука, 1978.

[6] Krupp M., Schnabel W., Walter G. // J. Coll. I. Sci. 1970. V. 39. P. 421-423.

[7] Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М., Панов В.И., Соколов И.Ю. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 1. С. 141-148.

Поступило в Редакцию
10 августа 1992 г.