

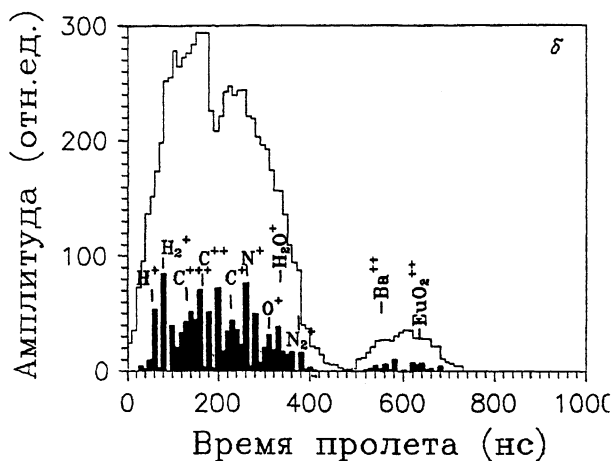
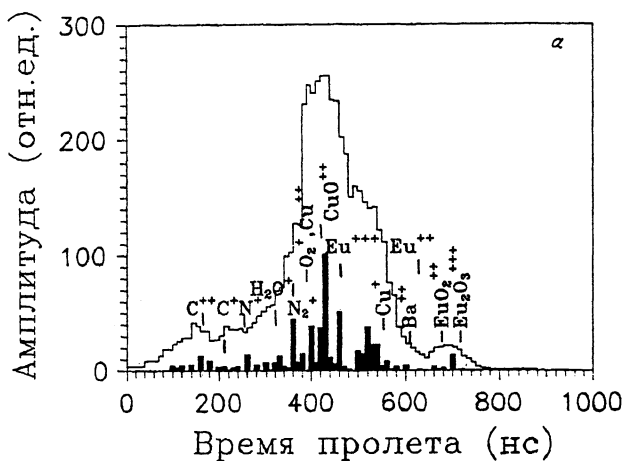
05.4; 11

© 1992

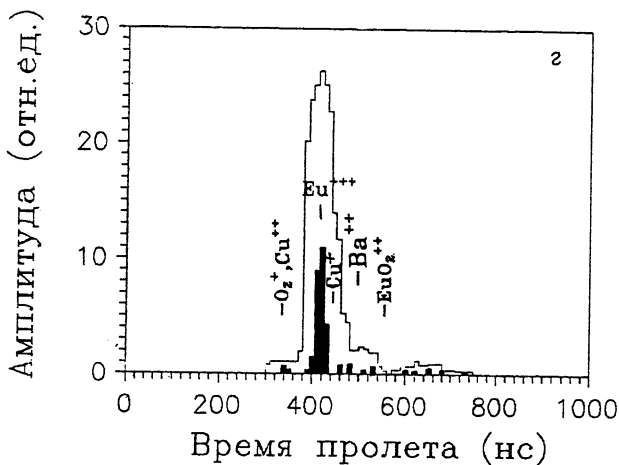
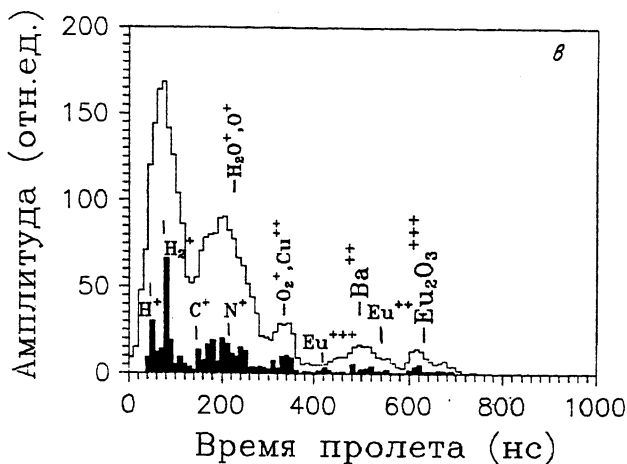
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОСТАТОЧНЫХ ГАЗОВ
С АТОМАРНО-ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
МОНОКРИСТАЛЛА $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Ю.А. В л а с о в, О.Л. Г о л у б е в,
Е.Л. К о н т о р о в и ч, В.Н. Ш р е д н и к

Изучение взаимодействия газов с поверхностью материалов ВТСП в вакууме интересно со многих точек зрения. Об адсорбционных свойствах таких поверхностей мало что известно, и существуют работы, в которых указывается, что поверхность и приповерхностные слои обладают сверхпроводимостью при больших T_c по сравнению с объемом материала ВТСП [1, 2]. Знание адсорбционных свойств и деградации поверхности в различных средах важно также при изготовлении тонких пленок материалов ВТСП.

В работе использовался времяпролетный широкоугольный атомный зонд [3] – прибор, обладающий невысоким масс-спектрометрическим разрешением $\approx 15-20$, но зато позволявший регистрировать сигнал с участка, составлявшего 5–10 % поверхности образца, а не с единичного атомного места, как в узкоапертурном атомном зонде. Последнее существенно облегчает набор необходимого массива статистических данных [4]. Использовались монокристаллы $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с $T_c=95$ К, кусочки которых размером 0.2–0.5 мм, имеющие пирамидальные выступы с углом раствора 5–10°, приклеивались проводящим эпоксидным клеем к вершине вольфрамового острья [5]. Затем в режиме полевого ионного микроскопа наблюдалось упорядоченное регулярное изображение поверхности с атомарным разрешением с использованием азота в качестве изображающего газа [3, 6] при $T=80$ К. Наблюдение подобной регулярной картины поверхности предшествовало получению масс-спектров.



Интегральные и линейчатые масс-спектры полевого испарения монокристалла $\text{EuBa}_2\text{Si}_3\text{O}_{7-x}$ при $T=80\text{ K}$ (все спектры получены в вакууме 10^{-9} Тор). а - масс-спектр чистой поверхности. Суммарное ускоряющее напряжение $U=12\text{ кВ}$; б - масс-спектр после длительной выдержки образца в вакууме 10^{-4} Тор, $U=12\text{ кВ}$; в - после значительного полевого испарения состояния, соответствующего рисунку, б, $U=14.5\text{ кВ}$; г - после отрыва кончика кристалла в вакууме 10^{-9} Тор, $U=15\text{ кВ}$.



На рисунке, а показаны интегральный и линейчатый спектры левого испарения поверхности кристаллов после получения изображения поверхности при значении испаряющего поля $F = 1.3 - 1.35$ В/Å. Ионы образовывались после подачи на образец положительного постоянного напряжения $U_{\text{п}}$ и импульсного $U_{\text{имп}}$ длительностью 10 нс, т.е. $U = U_{\text{п}} + U_{\text{имп}}$. Методика получения интегральных спектров с учетом полной погрешности времени пролета τ подробно описана в [3]. Линейчатый спектр, строго говоря, также является интегральным (не единичным), но при этом условная погрешность τ предполагалась равной малой величине $\Delta\tau = \pm 5$ нс. Сопоставление обычных интегральных спектров с ли-

нейчатыми [7] облегчает идентификацию ионов и, что более важно, выявляет возможные ложные пики, возникающие между двумя соседними на основе сложения погрешностей τ для них.

На спектре (см. рисунок) наблюдаются ионы Eu^{+++} , CuO^{++} , O_2^+ и (или) Cu^{++} (эти ионы по отдельности наш прибор не разрешает), а также слабые пики иона Ba^{++} (Ba испаряется при несколько меньших значениях F), а также пики полевой десорбции адсорбированных газовых молекул и их осколков. Состав поверхности при этом отражает стехиометрию. Полевое испарение является уникальным стерильным методом, позволяющим получать атомарно-чистую поверхность в условиях высокого вакуума (в нашем случае 10^{-9} Тор). Необходимо отметить, что испаряющие поля для кристалла $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$, да и для других кристаллов типа 1:2:3, малы, $\sim 1.3-1.5$ В/А, для сравнения - испаряющие поля для таких мягких металлов, как Sn и Pb $F=2.3$ В/А [8]. После получения спектра (см. рисунок, а) образец хранился в течение нескольких месяцев при давлении $\sim 10^{-4}$ Тор, состав газовой среды - N_2 , H_2O , H_2 , CH_4 . Затем прибор вновь откачивался до давления 10^{-9} Тор, образец охлаждался до $T=80$ К, устанавливались те же значения испаряющего напряжения $U=10+2=12$ кВ и параметров схемы регистрации. Полученный спектр показан на рисунке, б. Видно, что он как бы „сдвинут“ влево по шкале времени пролета, т.е. в область легких масс. Наблюдаются большие пики газовых ионов и их фрагментов и практически полностью исчезли пики металлических ионов. Адсорбированный слой экранирует ионы металлов от полевого испарения. Подобная поверхность была многократно подвергнута полемому испарению при постоянно повышающемся испаряющем напряжении. Напряжение приходилось повышать вследствие того, что в процессе полевого испарения происходило затупление вершины острейшего образца. После удаления большого количества моноатомных слоев был снят спектр полевого испарения, показанный на рисунке, в. Этот спектр был получен при $U=12.5+2=14.5$ кВ, т.е. при напряжении на 20 % больше, чем в случае на рисунке, б. Видно, что пики газовых молекул еще значительны, и лишь начинают проглядывать пики металлических ионов. Таким образом, хотя в процессе полевого испарения было удалено от 50 до 150 моноатомных слоев, картина типа изображенного на рисунке, а не восстановилась. Следовательно, молекулы H_2 , N_2 и других простых газов проникают при комнатной T в объем кристалла на глубину в сотни моноатомных слоев.

Характерным признаком подобного процесса является образование оксида трехвалентного европия, поставляющего ион $Eu_2O_3^{+++}$. Этот ион присутствует и при дальнейшем полемом испарении десятков слоев. Вместе с тем в спектрах отсутствовал ион Eu^{+++} , типичный для чистого кристалла $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Последний спектр (см. рисунок, г) получен с того же кристалла после незначительного срыва кончика острия пондеромоторными силами электрического поля. Полевое ионное изображение поверхности, полученное после снятия спектра, показало, что некоторая часть

кончика кристалла оторвалась. Таким образом, произошел вакуумный скол кристалла и поверхность в этом случае оказалась наиболее чистой. Видно, что пики адсорбированных газовых молекул исчезли полностью. Вместе с тем наблюдается большой пик E_{Cu}^{+++} и более слабые пики O_2^+ , Ca^{++} , Si^+ , Ba^{++} , т.е. мы снова получили поверхность чистой, не искаженной коррозией, решетки кристалла.

Таким образом, при длительной выдержке кристалла ВТСП типа 1:2:3 в низком вакууме при комнатной температуре остаточные газы (видимо, особенно такие как H_2O) активно реагируют с приповерхностным слоем, глубоко проникая в толщу материала. Характерно, что большого пика в области массы, отвечающей H_2O , не наблюдается. Пик водорода отчасти может происходить от разложения воды, кислород которой удаляется, по-видимому, в составе оксидных ионов, например, $E_{2O_3}^{+++}$.

Работа выполнена в рамках проекта № 91097; Государственной Программы „Высокотемпературная сверхпроводимость“.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] L o e g e l B., M e n d a o n i A., V o l m o n t D. // Solid State Comm. 1989. V. 70. N 6. P. 667-672.
- [2] Ю р ч е н к о И.А., Л о з о в с к и й В.З., Ш и л о С.А. // Сверхпроводимость. Физика, химия, техника. 1989. Т. 2. В. 11. С. 38-40.
- [3] 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.
- [4] 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. С. 28.
- [5] M e l m e d A.J. // J. Phys. Colloq. 1988. V. 49. N 5-6. P. 67-71.
- [6] Т а л а н ц е в Е.Ф., И в ч е н к о В.А., С ю т к и н Н.Н., С а м о х в а л о в А.А., Ч е б о т а р е в Н.М. // Сверхпроводимость. Физика, химия, техника. 1989. Т. 2. В. 12. С. 123-130.
- [7] В л а с о в Ю.А., Г о л у б е в О.Л., К о н г о р о в и ч Е.Л., Ш р е д н и к В.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 24. С. 5-9.
- [8] М ю л л е р Э., Ц о н г Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. С. 91.

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

Поступило в Редакцию
29 октября 1992 г.