

НАБЛЮДЕНИЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

*И.Б.Альтфедер, А.П.Володин, В.А.Гражулис,
А.М.Ионов, С.Г.Карабашев*

Поверхности монокристаллов ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ исследованы низкотемпературным сканирующим туннельным микроскопом и методом дифракции медленных электронов. Монокристаллы получены направленной кристаллизацией. В плоскости ab наблюдалась сверхструктура вдоль направления a с периодом 2,8–3 нм и вариациями рельефа 0,1–2 нм.

Одна из наиболее ярких структурных особенностей сверхпроводящих оксидных кристаллических материалов на основе Bi – модулированная сверхструктура. Модуляции положений атомов наблюдались в экспериментах по электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения ¹. Представляло несомненный интерес применение нового мощного инструмента микроскопии высокого разрешения – сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) ² к исследованию как структуры этого материала так и его сверхпроводящего состояния. В данной работе приводятся результаты структурных исследований монокристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ низкотемпературным СТМ и методом дифракции медленных электронов (ДМЭ).

Образцы – монокристаллические пластины соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ с характерными размерами $2 \times 2 \times 0,02$ мм выкалывались из слитков, выращенных методом бестигельной зонной плавки в атмосфере воздуха ³. Согласно данным микрорентгенодифракционного анализа концентрационное соотношение между атомами Bi, Sr, Ca, Cu в них соответствует 2 : 2 : 1 : 2, развитые поверхности образцов имеют кристаллографическую ориентацию (001), кристаллическая решетка – псевдотетрагональная с параметрами элементарной ячейки $a = b = 0,542$ нм, $c = 3,075$ нм. Температура сверхпроводящего перехода образцов, измеренная радиочастотным индуктивным методом составляла $T_c = 86$ К (± 3 К). Критическая температура поверхностных областей образцов, определенная по исчезновению щелевых особенностей на туннельных ВАХ, получаемых с помощью СТМ при различных температурах соответствовала 70 К. Образцы легко расслаивались по плоскости ab . Это давало возможность достаточно просто непосредственно перед опытом получать чистую поверхность, доступную для исследования посредством СТМ.

СТМ работал в "быстром" режиме переменного туннельного тока ⁴. Его острие перемещалось вдоль поверхности образца с частотами строчной и кадровой разверток соответственно 500 и 5 Гц синхронно с лучом осциллографа, регистрирующего СТМ изображение поверхности. Ток туннелирования с вольфрамового острья после усиления в полосе частот, лежащей выше частот сканирования подавался на модулятор яркости осциллографа. Измерительная ячейка СТМ в ходе эксперимента находилась в жидком гелии ($T = 4,2$ К). Фотоснимок с экрана осциллографа представлен на рис. 1. Размеры изображаемого участка 15×15 нм. (Калибровка СТМ проводилась по изображению кристаллической решетки пирографита при $T = 4,2$ К). На рис. 1 видны чередующиеся с периодом 2,8–3,0 нм полосы, соответствующие пространственному распределению плотности электронных состояний. Напряжение на острие СТМ $V = 200$ мВ существенно превосходило напряжение, соответствующее энергии сверхпроводящей щели < 20 мВ. (При $V < 200$ мВ устойчивого СТМ изображения получить не удавалось). Поэтому можно утверждать, что наблюдаемые полосы обусловлены структурными особенностями кристаллической решетки образца, а не его сверхпроводящими свойствами. Аналогичная сверхструктура наблюдалась при комнатной температуре в ⁵ на СТМ изображениях плоскостей BiO сверхвысоковакуумных сколов образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, выращенных из расплава.

Образцы, на которых с помощью СТМ была нами наблюдена сверхструктура, подверглись исследованиям методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) на электронном спектрометре "Эскалаб-5" в диапазоне температур 20–30 К. Поверхность образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ готовилась для исследований двумя способами: 1) скалывание на воздухе с последующим отжигом при $T = 450\text{--}600$ С в камере анализа спектрометра в вакууме 10 торр; 2) скалывание "in situ" в камере анализа спектрометра. Анализ элементного состава поверхности методом Оже-электронной спектроскопии показал близость состава поверхностей, приготовленной указанными способами. При наблюдении поверхности методом ДМЭ видны четкие дифракционные картины (рис. 2), соответствующие модулированной сверхструктуре типа $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (001) (5×1), подобные модулированные структуры наблюдались в ⁶ при исследовании $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ методом электронной микроскопии высокого разрешения. Изменение температуры скола, а также сканирование температуры образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ в диапазоне 20–300 К не изменяли вида дифракционных картин. Неоднократные прогревы образцов до $T \sim 1000$ К также не приводили к изменениям дифракционных картин, и следовательно сверхструктуры на поверхности $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (001).

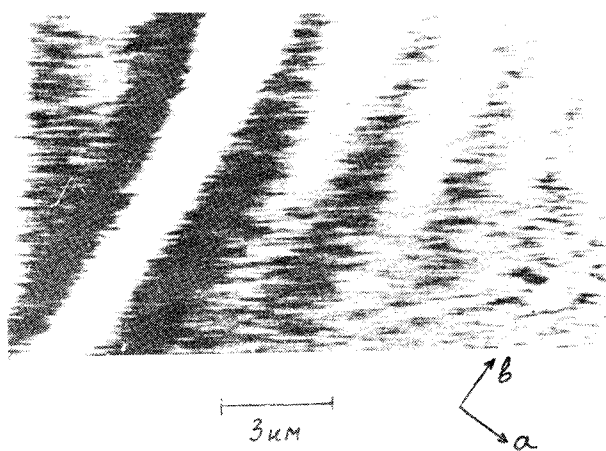


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности скола по плоскости ab монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (фотография с экрана осциллографа). Переход по яркости от черного к белому соответствует масштабу по вертикали 0,2 нм. Напряжение на игле СТМ $V = 200$ мВ, температура $T = 4,2$ К

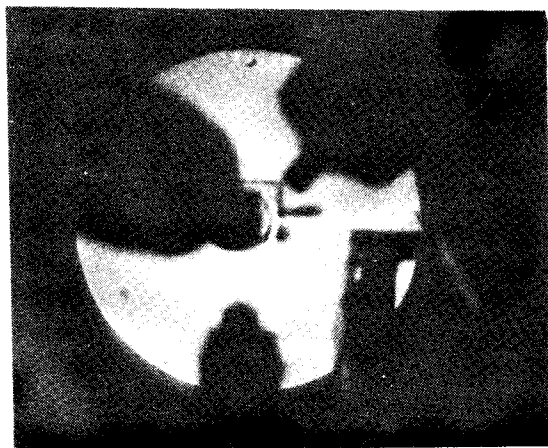


Рис. 2. Картина электронной дифракции на сколе монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (фотография через окно камеры спектрометра). Ряды светлых пятен на люминофоре образованы рефлексами с сателлитами, возникающими из-за модулированной сверхструктуры

Таким образом, СТМ исследования, а также методика ДМЭ показали наличие сверхструктуры с периодом 2,8–3 нм на развитой поверхности монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, полученных зонной плавкой. СТМ измерения свидетельствуют о наличии периодических выпуклостей плоскостей BiO высотой 0,1 нм. (Образцы расслаиваются именно по этим плоскостям⁵). Возникновение такой сверхструктуры можно связать с небольшим переобгащением атомами Bi по сравнению со стехиометрией⁵. "Лишние" атомы Bi могут занимать позиции Sr или Ca , упорядочивание их приводит к образованию сверхструктуры.

Низкотемпературный СТМ, в принципе, предоставляет уникальную возможность исследования пространственной микроструктуры сверхпроводящего состояния⁷. Для этого туннелирование должно происходить при выполнении условия $eV < \Delta$, где Δ — энергетическая щель сверхпроводника. В данной работе, к сожалению, устойчивого воспроизводимого СТМ-изображения при выполнении указанного условия, т.е. при $V < 20$ мВ, получить не удавалось. Причиной этому могли быть шумы, возникающие при переключении токовых путей туннелирования. Устранения шумов переключения, по-видимому, можно добиться тщательным выбором рабочей точки СТМ на ВАХ туннельного промежутка, имеющей при $V < 20$ мВ ряд особенностей.

Авторы благодарны М.С.Хайкину за многочисленные обсуждения, А.С.Боровику-Романову — за внимание к работе.

Литература

1. *Brookes N. et al. Surface Science*, 1988, **203**, L627.
2. *Binnig G., Rohrer H. Helvetica Phys.*, 1982, **55**, 726.
3. *Балбашов А.М. и др. Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, 1989, **2**, № 1, 57.
4. *Володин А.П., Хайкин М.С. Письма в ЖТФ*, 1986, **12**, 1293.
5. *Kirk M.D. et al. Science*, 1988, **242**, 1673.
6. *Hirotsu Y. et al. Jap. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**, L1869.
7. *Hess H.F. et al. Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**, 214.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Московский институт стали и сплавов

Институт физики твердого тела

Поступила в редакцию
30 июня 1989 г.