

05.4;11;12

©1993

## ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИЯ ОКИСЛОВ УГЛЕРОДА С ПОВЕРХНОСТИ ВТСП МАТЕРИАЛА

*М.В. Логинов, О.Г. Савельев, В.Н. Шредник*

Как известно, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) подвержены деградации, по крайней мере в приповерхностных слоях, даже при нахождении в вакууме [1]. Происходит это, наряду с другими причинами, из-за обеднения поверхности ВТСП кислородом. Не исключено, что активную роль в этом играют компоненты остаточных газов вакуумных установок. Одной из активных компонент остаточного газа является окись углерода, которая, зачастую, является и основной. Окись углерода, как известно из общей химии, хороший восстановитель. Поэтому представляется важным и интересным выяснить характер взаимодействия СО с поверхностью оксидных ВТСП материалов и определить ее роль в процессе деградации поверхности ВТСП, связанном с потерей кислорода.

Взаимодействие СО с поверхностью ВТСП материалов уже исследовалось с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии авторами работы [2]. Ими было обнаружено, что при адсорбции СО на поверхности ВТСП материала в фотоэлектронных спектрах проявляются особенности, характерные для подобных спектров, полученных при адсорбции СО<sub>2</sub> на тех же поверхностях. Это свидетельствует о том, что молекулы СО при адсорбции на ВТСП поверхностях связываются с поверхностным кислородом материала. Несколько ранее авторами работы [3] было показано, что адсорбированная на поверхности монокристалла NiO окись углерода десорбируется с нее в виде двуокиси, унося с поверхности кислород, что приводит к дефициту кислорода на поверхности. ВТСП материалы также относятся к классу оксидов, поэтому нам представлялось интересным исследовать спектры полевой десорбции с поверхности ВТСП материалов при адсорбции на них компонент остаточного газа, в частности и окиси углерода.

Эксперименты проводились на описанном в [4] узкоапертурном времяпролетном полевом атомном зонде с разрешением около 30. Рабочий вакуум варьировался и составлял  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  Тор. Регистрировались спектры, полученные с образцов, находившихся как при комнатной температуре, так и при температурах ниже комнатной. Охлаждение образцов производилось жидким азотом.

К сожалению, в наших условиях оказалось затруднительным сравнение спектров, полученных при различных напряженностях приложенного поля, из-за неудовлетворительного контроля радиусов закругления использовавшихся острий. Тем не менее характер спектров, обсуждаемых в данной работе (когда ионы полевого испарения материала отсутствуют или же присутствуют самые легко испаряющиеся компоненты, такие как  $Ba^{++}$ ,  $Gd^{+++}$ ), позволяет считать, что несмотря на сильные различия в подаваемых на острия напряжениях, работа велась, в основном, в одинаковом не широком диапазоне полей. В соответствии с калибровками, проведенными в работе [5], применявшиеся поля можно оценить как  $(5 - 8) \cdot 10^7$  В/см.

В качестве образцов использовались острия, изготовленные из осколков ВТСП монокристаллов по методике, описанной в [6]. Исследовались в основном приготовленные таким образом острия из  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$  ВТСП кристаллов, однако такие же эффекты наблюдались и на других ВТСП материалах, в частности, на  $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Острия очищались с помощью полевого испарения до появления устойчивого ионного изображения. Регистрировались спектры полевой десорбции и полевого испарения, полученные при различных режимах подачи напряжения на острие.

В спектрах полевой десорбции, полученных при комнатной температуре острий и при напряженностях поля, недостаточных для испарения материала острия (рис. 1, а), присутствует пик, соответствующий 28-й массе (СО), который доминирует над остальными, видны также массовые пики легких углеводородов и отсутствует пик, соответствующий  $CO_2$  (44-я масса).

При повышении напряженности поля ионы газовых молекул перестают регистрироваться в масс-спектрах, полученных при комнатной температуре, из-за того, что молекулы, находящиеся в остаточном газе, ионизируются, в основном, в сильном постоянном поле на подлете к острию и, вследствие этого, проявляются только как шумовой фон, не формируя отдельных массовых пиков. Спектр при этом практически не регистрируется. При дальнейшем повышении напряженности поля начинается полевое испарение материала острия.

Как известно, содержание  $CO_2$  в остаточном газе невелико, однако он является заметной компонентой в спектрах остаточного газа, получаемых при ионизации электронным ударом [7], и его отсутствие в спектрах полевой десорбции, полученных в настоящей работе с теплых ВТСП острий, можно объяснить, видимо, его малым коэффициентом прилипания на соответствующих поверхностях. Это, правда,

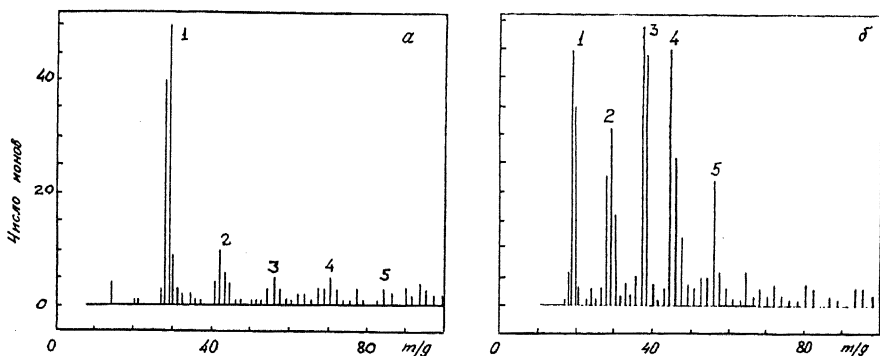


Рис. 1. Типичные спектр полевой десорбции с острия, изготовленного из монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$  ( $T_c = 83$  K).

а) — при комнатной температуре острия. Вакуум  $5 \cdot 10^{-8}$  Тор,  $U\sigma = 5$  кВ,  $U_{\text{имп}} = 4$  кВ цифрами отмечены пики с  $m/e$ : 1 — 28 (CO), 2 — 42, 3 — 56, 4 — 70, 5 — 84.

б) — при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Вакуум  $5 \cdot 10^{-8}$  Тор,  $U\sigma = 21$  кВ  $U_{\text{имп}} = 4$  кВ, цифрам отмечены пики: 1 — 19 ( $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ ), 2 — 28(CO), 3 — 37 ( $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ ), 4 — 44 ( $\text{CO}_2^+$ ), 5 —  $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ .

противоречит результатам работы [2], в соответствии с которыми коэффициент прилипания для  $\text{CO}_2$  на ВТСП поверхностях в 1000 раз выше, чем для CO. Вызывает, однако, удивление тот факт, что коэффициент прилипания для валентно насыщенных молекул  $\text{CO}_2$  оказывается несравненно выше, чем для молекул CO, обладающих свободными валентными связями.

Существенно иные результаты получаются на остриях, охлажденных до температур, близких к температуре жидкого азота. В спектрах полевой десорбции, полученных в этих условиях, появляются пики, соответствующие протонированным кластерам воды [4], и весьма значительный по амплитуде пик  $\text{CO}_2$ , который нередко оказывается доминирующей компонентой в масс-спектре полевой десорбции (рис. 1, б). Такой эффект может быть частично вызван возрастанием коэффициента прилипания  $\text{CO}_2$  при понижении температуры поверхности, однако величина эффекта и динамика роста пиков CO и  $\text{CO}_2$  в процессе регистрации спектра (рис. 2) противоречат такому простому выводу. Как видно из этого рисунка, временные зависимости накопления регистрируемых при десорбции молекул  $\text{CO}_2$  и CO представляют собой ступенчатые кривые, находящиеся приблизи-

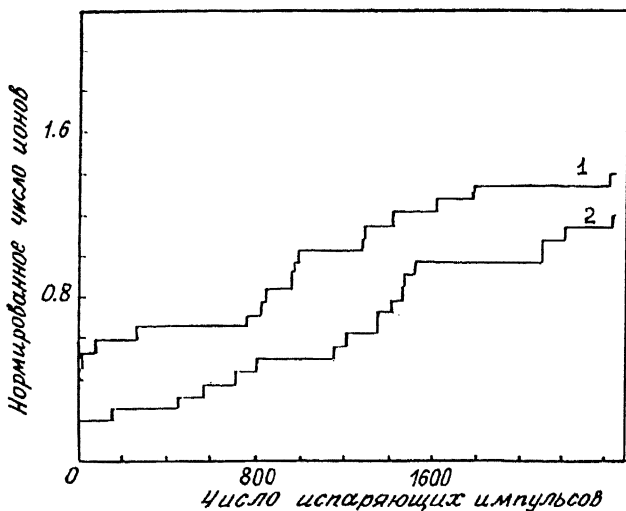


Рис. 2. Динамика полевой десорбции  $\text{CO}^+$  (2) и  $\text{CO}_2^+$  (1) с острия, приготовленного из  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ . ( $T_c = 83$  K). Вакуум  $10^{-8}$  Тор.  $U_\sigma = 22$  кВ,  $U_{\text{имп}} = 5$  кВ.

Амплитуды пиков полевой десорбции нормированы к 1. Для наглядности кривые смещены друг относительно друга на 0.2. Частота следования десорбирующих импульсов — 2.0 Hz.

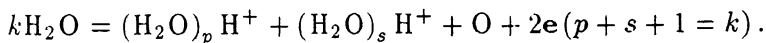
тельно в противофазе друг другу, т.е. при ускорении роста  $\text{CO}_2$  наблюдается замедление роста  $\text{CO}$ , и наоборот. Эта примерная противофазность наблюдалась систематически как на  $\text{Bi}(2212)$ , так и на  $\text{Sm}$  и  $\text{Gd}(123)$  материалах.

Если бы появление пика  $\text{CO}_2^+$  в масс-спектре полевой десорбции при охлаждении образца было бы связано только с увеличением коэффициента прилипания  $\text{CO}_2$ , следовало бы ожидать нескореллированного монотонного возрастания числа ионов  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$ . Отметим при этом, что количество  $\text{CO}_2$  в остаточном газе в этих условиях должно быть крайне мало из-за наличия в установке ловушек, охлаждаемых жидким азотом, на которых остаточный  $\text{CO}_2$  эффективно вымораживается. Поэтому есть основания полагать, что двуокись углерода образуется на поверхности за счет окисления  $\text{CO}$ . При этом возникают два вопроса: почему этот процесс не наблюдается при комнатной температуре, и с чем связана отмеченная выше противофазность.

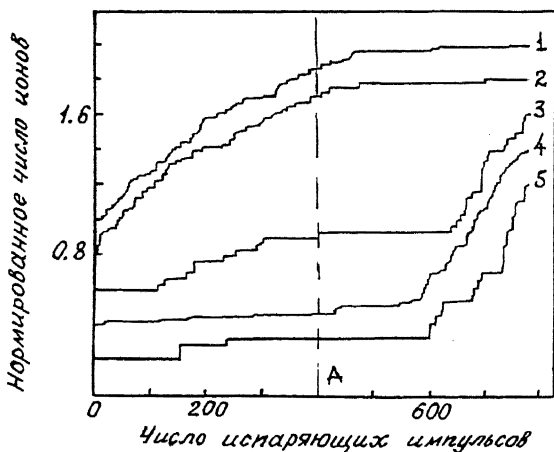
При комнатной температуре химические реакции и процесс десорбции идут легче, чем при криогенной. Если в реакции участвует какой-либо имеющийся на поверхности кислород (прежде всего кислород решетки), он, казалось бы, должен окислять  $\text{CO}$  эффективнее. Не исключено, что такой процесс и имеет место, но, возникнув на поверхности

оксидного материала, молекула  $\text{CO}_2$ , слабо связанная с поверхностью, может десорбироваться даже при отсутствии электрического поля, и тем более в поле, определяемом базовым напряжением. В этом случае ионы  $\text{CO}_2^+$ , десорбируясь при базовом напряжении и образуя шумовой фон, не регистрируются в масс-спектре. Низкая же температура, безотносительно к источнику кислорода, способствует накоплению  $\text{CO}_2$  на поверхности в промежутках между десорбирующими импульсами.

Однако именно при криогенной температуре в условиях имеющейся в наших опытах среды остаточных газов появляется дополнительный источник свободного кислорода. В нашей предыдущей работе [4] была продемонстрирована полевая десорбция с поверхности ВТСП, находящейся при температуре жидкого азота, протонированных кластеров воды вида  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  в широком диапазоне  $n$ . Отметим, что вода, обладая высоким дипольным моментом молекул, может создавать у острия в области сильного электрического поля высокое парциальное давление даже при крайне малом ее содержании в остаточных газах. Реакция протонизации, проходящая на поверхности, может создавать свободный кислород, например, по схеме:



Отметим, что в литературе редко обсуждался вопрос, на что расходуется кислород, освобождающийся в процессе протонизации воды, например, на металлах [8]. В нашем случае он может использоваться на окисление  $\text{CO}$ . Действительно, мы нередко наблюдали при охлаждении образца одновременное появление как ионов  $\text{CO}_2^+$ , так и протонированной воды. Рис. 3 демонстрирует это особенно наглядно. Здесь представлены кривые накопления для пяти видов ионов, полученные сначала при комнатной температуре образца, а затем после заливки жидкого азота (в момент времени  $A$ ). Через некоторое время после  $A$ , необходимое для достижения соответствующей низкой температуры, практически прекратилось полевое испарение металлических ионов решетки  $\text{Gd}(123):\text{Ba}^{++}$  и  $\text{Gd}^{+++}$ , а затем пошли ионы  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$ . Тотчас же в спектре полевой десорбции появились и ионы  $\text{CO}_2^+$ , затем, как и на рис. 2, возникла пауза в токе ионов  $\text{CO}_2^+$ , и в это время наблюдалась десорбция ионов  $\text{CO}^+$ , а во время последующей паузы этого тока регистрировались ионы  $\text{CO}_2^+$  и т.д. Однако на последнем этапе  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$  накапливались достаточно синхронно и монотонно. Наличие подобных корреляций на этих временных зависимостях можно объяснить тем, что десорбция  $\text{CO}_2$



**Рис. 3.** Динамика полевого испарения и полевой десорбции различных ионов с острия, изготовленного из монокристалла  $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $T_c - 92$  K) при комнатной температуре и после заливки в охлаждаемую ножку жидкого азота. Точка А соответствует моменту заливки азота. Вакуум —  $10^{-8}$  Тор;  $U\sigma - 12$  кВ,  $U_{имп} - 4$  кВ. Амплитуды пиков полевой десорбции нормированы к 1. Для наглядности кривые смещены друг относительно друга на 0.2. Частота следования десорбирующих импульсов — 2.0 Hz. Цифрами обозначены: 1 —  $Ba^{++}$ , 2 —  $Gd^{+++}$ , 3 —  $CO^+$ , 4 —  $H_2OH^+$ , 5 —  $CO_2^+$ .

происходит за счет окисления CO кислородом, накапливающимся на поверхности. Интересно отметить, что полевая десорбция ионов  $CO^+$ , наблюдавшаяся при комнатной температуре, прекратилась при заливке азота и возобновилась только по прохождении некоторого времени.

Таким образом, реакция образования протонированных кластеров воды, происходящая в условиях приложенного сильного поля и низких температур поверхности, может дать кислород для доокисления CO. Однако наряду с этим для окисления CO может использоваться и поверхностный-кислород оксидного материала. Об этом говорит хотя бы тот факт, что характерный процесс полевой десорбции  $CO^+$  и  $CO_2^+$  наблюдался и при практическом отсутствии воды в спектре полевой десорбции (рис. 2). Можно при этом допустить диффузию кислорода из глубины решетки, хотя низкая температура должна бы затруднить этот процесс. Однако следует учесть, что поперечное растяжение решетки электрическим полем облегчает объемную диффузию. Она может стимулироваться также и увеличением градиента концентрации при удалении части кислорода из приповерхностного слоя.

Труднее объяснить наблюдаемую ступенчатость и противофазность выхода ионов  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$ . Это возможно, например, в том случае, если молекулы  $\text{CO}_2$  не десорбируются в момент образования, а формируют на поверхности кластеры, и лишь начиная с некоторого критического размера процесс полевой десорбции  $\text{CO}_2^+$  происходит лавинно до испарения всего кластера. Во время формирования таких кластеров на анализируемом участке поверхности (отвечающем зондирующему отверстию) происходит десорбция и регистрации непрореагировавших молекул  $\text{CO}$ . По мере заполнения поверхности молекулами  $\text{CO}_2$  десорбция  $\text{CO}$  уменьшается. После срыва же слоя  $\text{CO}_2$  на свободную поверхность устремляется поток молекул  $\text{CO}$  и происходит увеличение регистрируемой скорости их десорбции.

Такой процесс напоминает, отчасти, циклические каталитические реакции, исследовавшиеся, например, в работах И.Блока с сотрудниками [9], хотя условия на поверхности и сам объект в нашем случае кардинально отличаются от случая [9]. Однако именно поэтому надежно зарегистрированная ступенчатость и противофазность процессов полевой десорбции окислов углерода (рис. 2 и 3) должна стать предметом дальнейшего всестороннего анализа.

Интересным вопросом является роль сильного электрического поля в обсуждаемых процессах. Важно понять, в какой мере процессы поверхностной деградации, выявленные в [1], обязаны процессам, протекающим в отсутствие поля, а в какой мере они проявляются непосредственно при анализе поверхности в сильном электрическом поле.

Работа выполнена в рамках государственного проекта по изучению ВТСП № 91097 и договора AZ-438-111-131-0 о совместных исследованиях с институтом им.Фритца Габера (Берлин).

Авторы благодарят за обсуждение работы участников семинара в отделе реакций на границах раздела института им.Фритца Габера и особенно проф.Е.Блока, доктора В.Н.Городецкого и доктора В.Дракселя. За изготовление образцов для исследований авторы благодарят инженера Т.И.Судакову.

### Список литературы

- [1] *Melmed A.J., Camus P.P., Ernst N., Schmidt W.A., Bozdech G., Naschitzki M.* // Surf. Science, 1991. V. 246, p. 173-176.
- [2] *Kurtz R.L., Stokbauer R., Madey Th.E.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7936-7939.
- [3] *McKay J.M., Henrich V.E.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. N 5. P. 722.
- [4] *Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1993. (В печати).

- [5] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Сюткин Н.Н., Таланцев Е.Ф., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 10. С. 159-163.
- [6] Melmed A.J. // J. Physique. 1988. V. 49. С. 6-67.
- [7] Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С., Капитонов И.Н., Рябинков А.И. // Препринт ФТИ им.А.Ф.Иоффе. Л.; 1990.
- [8] Beckey H.D. // Intern. Ser. in Analitical Chem. 1977. V. 61. 335 p.
- [9] Block J.H., Ehsasi M. and Gorodetskii V. // Progress in Surf. Sci. 1993. V. 42. P. 143-168.

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

Поступило в Редакцию  
16 ноября 1993 г.

