

05;10;11;12

©1994 г.

ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИЯ ПРОТОНИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТИ ВТСП МАТЕРИАЛОВ

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

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе,
194021, Санкт-Петербург
(Поступило в Редакцию 11 декабря 1992 г.
В окончательной редакции 29 апреля 1994 г.)

С помощью узкоапертурного времяпролетного атомного зонда исследована полевая десорбция воды с поверхности ВТСП материалов. Обнаружена десорбция протонированных кластеров воды вида $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, где n лежит в интервале 1-6.

Введение

Два обстоятельства вызывают особый интерес к детальному изучению взаимодействия молекул воды с поверхностью высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов. Во-первых, вода ведет себя по отношению к оксидным ВТСП материалам как один их наиболее агрессивных реагентов, разрушающих их поверхность и изменяющих ее химические и физические свойства (как на воздухе, так и в вакууме) [1]. Во-вторых, свойства поверхности ВТСП материалов слабо изучены с точки зрения их каталитической активности. В то же время эксперименты по полевой десорбции воды с поверхности металлов обнаружили в масс-спектрах десорбирующихся частиц не просто (и не только) ион H_2O^+ , но наряду с ним ион H_3O^+ и широкий набор ионов протонированных кластеров типа $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ [2-4]. Причем образование таких кластеров зависело как от индивидуальных свойств металла [3], так и от условий опыта (температура, возбуждение лазерным излучением, напряженности приложенного электрического поля [2,4]). Этот эффект, непосредственно связанный с каталитическими свойствами поверхности, на ВТСП материалах до сих пор не исследовался вообще, тем более не изучались его детали (что особенно интересно, отношение эффекта к фазовому переходу при критической температуре T_c).

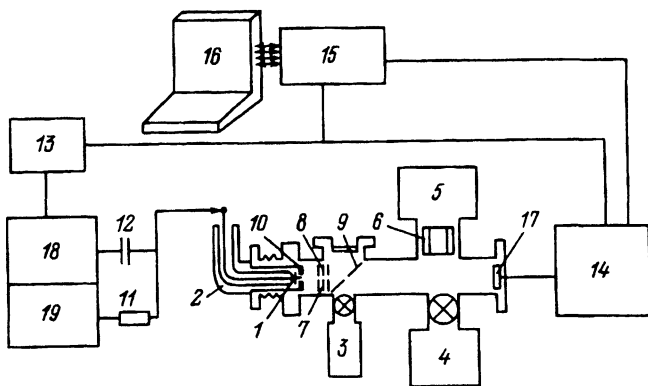


Рис. 1. Схема прибора.

1 — острие, 2 — сосуд Дьюара, 3 — диффузионный насос, 4 — НМДО-025, 5 — НМДО-045, 6 — сосуд с жидким азотом, 7 — сборка из двух микроканальных пластин, 8 — стеклянный люминесцентный экран, 9 — зеркало, 10 — карданный шарнир, 11 — балластное сопротивление, 12 — проходная емкость, 13 — задающий генератор, 14 — регистрирующий цифровой осциллограф, 15 — крейт КАМАК, 16 — ДВК-3М, 17 — детектор, 18 — импульсный высоковольтный генератор, 19 — высоковольтный источник постоянного напряжения.

В данной работе на подложках из ВТСП материалов с применением узкоапертурного времяпролетного атомного зонда [5] исследовались адсорбция и полевая десорбция воды. Кроме того, поскольку используемый атомный зонд описывается впервые,¹ то его возможности иллюстрируются также некоторыми спектрами и зависимостями, относящимися к чистым поверхностям ВТСП материалов.

Экспериментальная техника

Самостоятельно сконструированный и изготовленный узкоапертурный времяпролетный атомный зонд имел разрешение около 30. Зонд был собран по достаточно широко распространенной в настоящее время схеме без компенсации разброса ионов по энергиям [6]. На рис. 1 представлена его блок-схема.

На острие 1 через балластное сопротивление 11 подавалось постоянное высокое напряжение, величина которого V_0 могла регулироваться в пределах 200–25 000 В, а через конденсатор 12 — высоковольтный импульс шириной 10 нс с длительностью фронта 2–3 нс. Амплитуда его V_i регулировалась от 200 до 6500 В.

Шайба с исследуемым образцом 1 крепилась на молибденовом вводе диаметром 4 мм, охлаждаемом жидким азотом. Для достижения температур ниже температур жидкого азота была предусмотрена возможность откачки азота из сосуда Дьюара 2 для замораживания азота. Поворот острия осуществлялся при помощи манипулятора с внутренним карданным шарниром 10. Положение острия контролировалось по его ионному изображению, которое наблюдалось с помощью ионно-электронного конвертора, состоящего из двух микроканальных пластин 7 с люминесцентным экраном 8, и зеркала 9.

¹ Атомные зонды почти во всех лабораториях мира — приборы самодельные (не коммерческие), отличающиеся своими индивидуальными особенностями. Таковым является и описываемый здесь прибор.

Для прохождения эмиттируемых с острия ионов в пространство дрейфа в микроканальных пластинах 7, экране 8 и зеркале 9 были просверлены отверстия диаметром 3 мм. Прошедшие сквозь них ионы попадали на детектор единичных ионов 17 времяпролетного масс-анализатора, откуда сигнал поступал в систему сбора и обработки информации.

Система сбора и обработки информации функционировала следующим образом. Задающий генератор 13 синхронизировал подачу высоковольтного импульса на острие и запуск регистрирующего цифрового осциллографа С9-8 14. Задержка высоковольтного испаряющего импульса относительно начала развертки осциллографа обеспечивала его регистрацию на экране осциллографа и отсчет времени пролета десорбированных ионов от "истинного нуля", а не от синхронизирующего импульса. С выхода цифрового осциллографа информация через модуль приборного интерфейса в стандарте КАМАК 15 поступала в вычислительный комплекс ДВК-ЗМ 16.

Для экономии операционной памяти программное обеспечение было организовано так, что в памяти записывалась информация, относящаяся только к результативным испаряющим импульсам, т.е. к импульсам, при которых на детектор масс-анализатора приходил хотя бы один ион. Однако для обеспечения исследования динамики испарения в реальном времени регистрировался абсолютный номер испаряющего импульса.

Откачка установки осуществлялась с помощью одного диффузионного паромасляного насоса 3 и двух магниторазрядных 4, 5. Для обезгаживания вакуумной камеры проводился при необходимости дифференциальный прогрев установки до температур 80–100° С в области ВТСП образца и 250–300° С в остальном объеме.

Следует отметить, что напуск паров воды в вакуумную камеру в настоящей работе специально не осуществлялся, а использовались пары воды, которые присутствовали в непрогретой или слабо прогретой установке.

Полученные результаты и обсуждение

В настоящей работе исследовались спектры полевой десорбции воды с висмутовых Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212) ($T_c = 85$ К), гадолиниевых Gd-Ba-Cu-O и самариевых Sm-Ba-Cu-O (123) ($T_c = 95$ К) ВТСП монокристаллов. Они были ориентированы так, что ось *c* лежала в плоскости, практически перпендикулярной оси острейного образца. Последние крепились к вольфрамовым проволочкам по методике, описанной в [7].

На рис. 2, а, б приведены примеры масс-спектров полевой испарения образцов на основе Bi и Gd (подробности в подписях под рисунками). Эти спектры, близкие к аналогичным, полученным в [8,9] для других ВТСП материалов, демонстрируют принципиальные возможности примененияшего атомного зонда. На рис. 3, а, б показаны последовательности накопления сигналов от некоторых (определенных) ионов во времени для Bi (2212). Характерно, что кривые накопления имеют примерно периодические плоские участки, отвечающие временам, когда ионы данного сорта не поступают на детектор. В это время на участке поверхности, наделенном на зондовое отверстие, оказываются

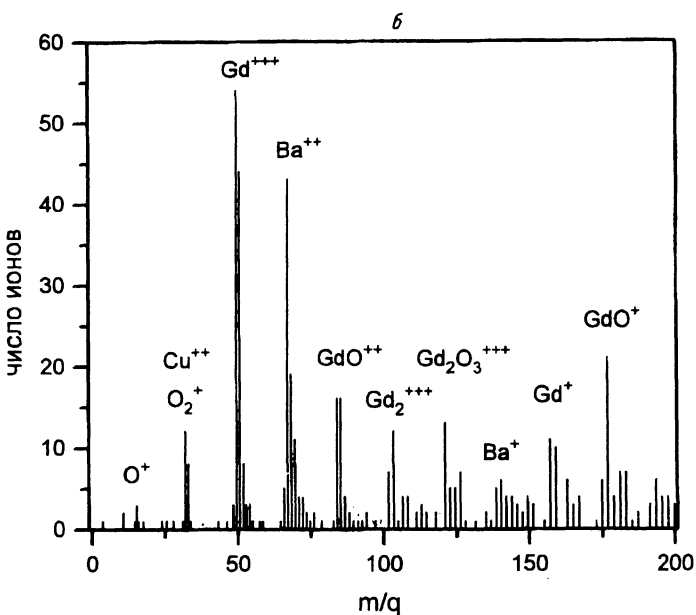
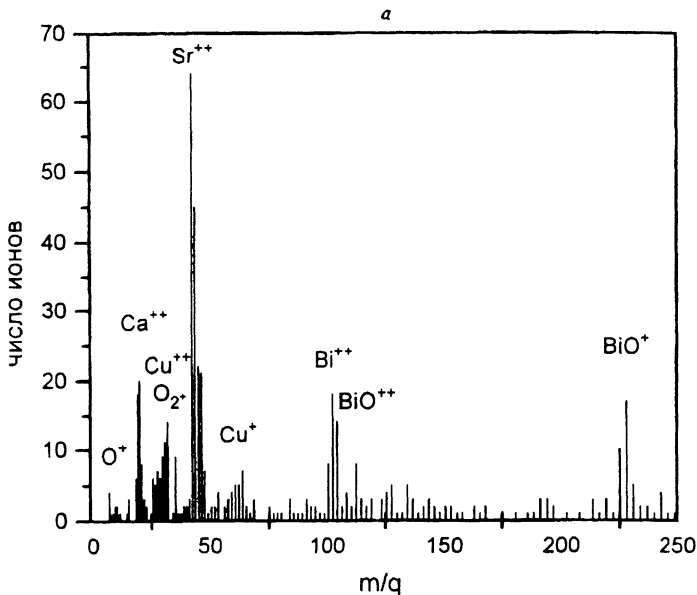


Рис. 2. Масс-спектры полевого испарения материала, полученные при охлаждении острий жидким азотом.

a — для острия из Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212), U_0 — 13 кВ, U_i — 4 кВ, P — $5 \cdot 10^{-10}$ Тор;

b — для острия из Gd-Ba-Cu-O (123), U_0 — 7 кВ, U_i — 3 кВ, P — 10^{-7} Тор.

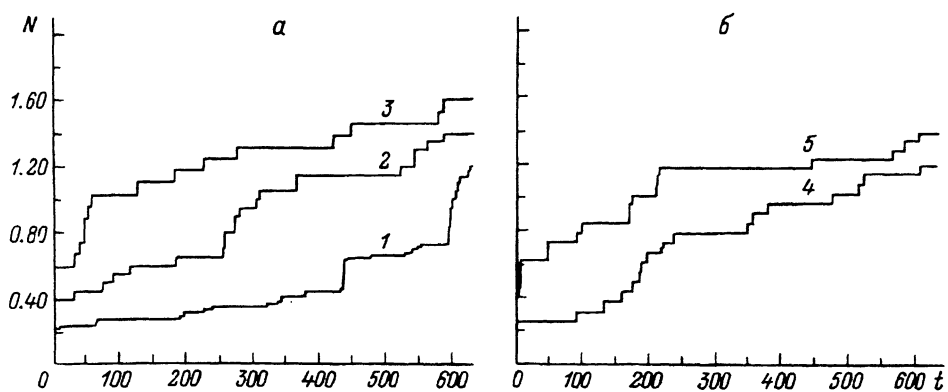


Рис. 3. Примеры (а, б) кривых накопления ионов материалов при полевым испарении острия, охлажденного жидким азотом, изготовленного из монокристалла Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212).

$U_0 - 13$ кВ, $U_i - 4$ кВ, $P - 5 \cdot 10^{-10}$ Тор; 1 — Sr^{++} , 2 — Ca^{++} , 3 — O_2^+ и Cu^{++} , 4 — BiO^+ , 5 — Bi^{++} ; N — нормализованное число десорбированных ионов, время в отн. ед.

другие атомы. Такого рода ступенчатые кривые накопления типичны для полевого испарения сложных многокомпонентных материалов. В то же время для активной полевой десорбции типичны монотонно возрастающие “лесенки” из мелких ступенек (рис. 4), поскольку материал для десорбции имеется на поверхности практически перед каждым испаряющим импульсом. Кривые накопления, кроме самих спектров, являются экспериментальным тестом, позволяющим надежно определить, с каким именно полевым процессом (десорбцией или испарением) мы имеем дело.

На рис. 5 представлены спектры полевой десорбции воды с острий, изготовленных из ВТСП кристаллов разного состава. Спектры получены при охлаждении острий жидким азотом и при напряженностях поля, недостаточных для испарения материала образцов. Как видно из рисунка, спектры состоят из пиков, соответствующих протонированным кластерам воды $H(H_2O)_n^+$, начиная с $n = 1$ до $n = 6$. Подобные спектры наблюдались и ранее при десорбции воды с таких металлов, как Ni и Mo, как при чисто полевой десорбции [2,3], так и при фотости-

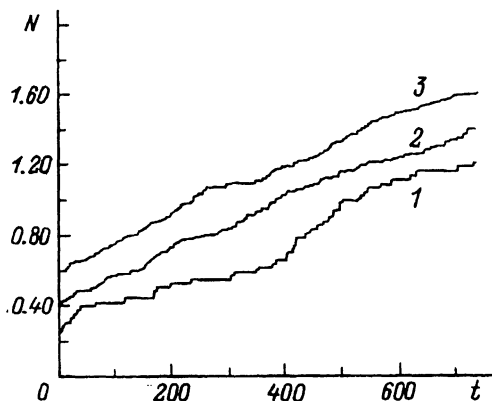


Рис. 4. Пример кривых накопления ионов вида $H(H_2O)_n^+$ при полевой десорбции воды с острия, изготовленного из монокристалла Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212).

$U_0 - 11$ кВ, $U_i - 3$ кВ, $P - 2 \cdot 10^{-7}$ Тор; 1 — $n = 1$, 2 — 2, 3 — 3.

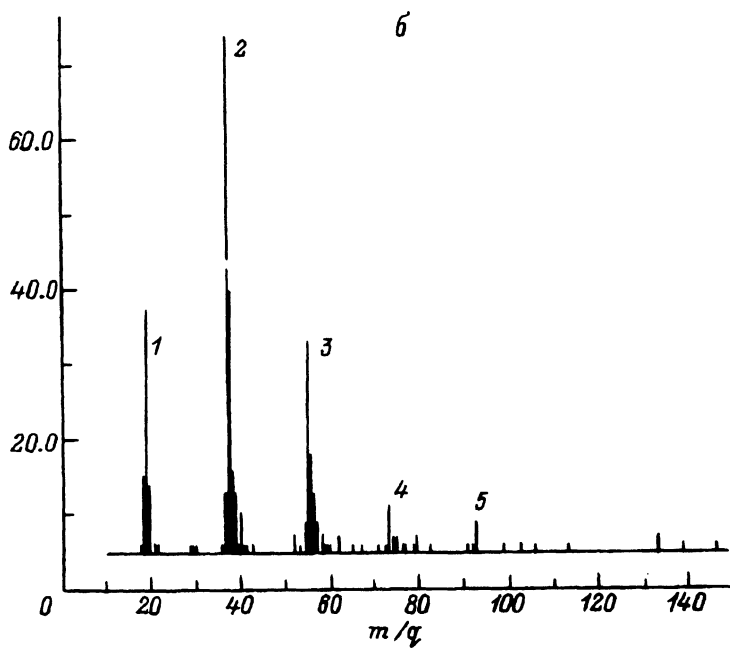
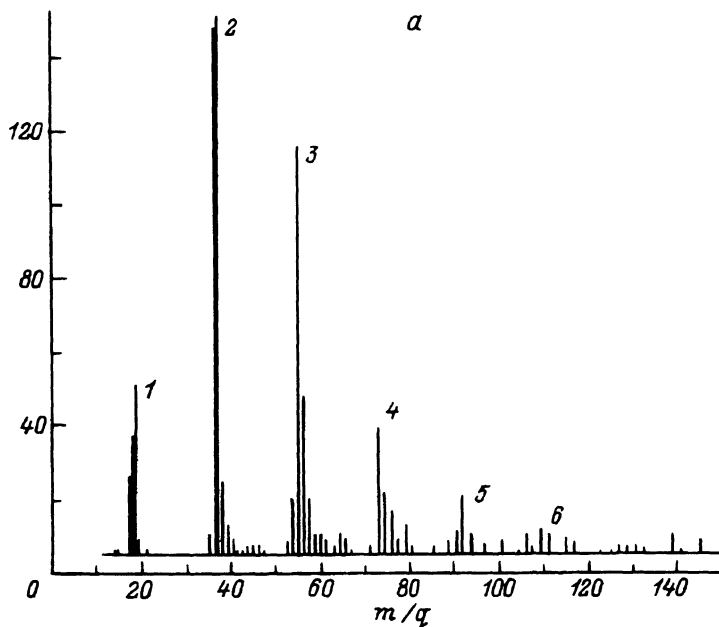


Рис. 5. Примеры масс-спектров при полевой десорбции ионов протонированных кластеров воды $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$.

a — с Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212), U_0 — 11 кВ, U_i — 3 кВ, P — $2 \cdot 10^{-7}$ Тор;

b — с Gd-Ba-Cu-O (123), U_0 — 3.5 кВ, U_i — 1.2 кВ, P — $2 \cdot 10^{-7}$ Тор. Значения n отмечены на графиках.

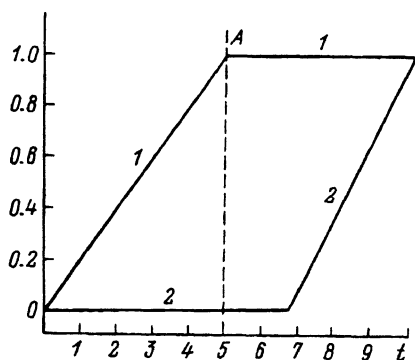
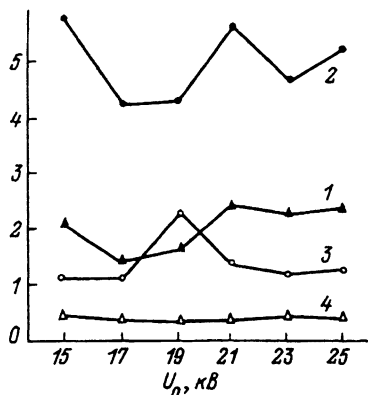


Рис. 6. Изменение интенсивностей (с отн. ед.) полевой десорбции различных кластеров воды $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ с охлажденного до температуры жидкого азота острия из монокристалла Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212) при изменении величины прикладываемого постоянного напряжения V_i 5 кВ. 1 — $n = 1$, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4.

Рис. 7. Изменение нормированного количества десорбированных ионов органических полимеров (1) и кластеров воды (2) в процессе эксперимента (время в отн. ед.).

мулированной — под воздействием лазерных импульсов [4,10]. Максимальную интенсивность десорбции в спектрах, приведенных на рис. 5, демонстрирует полимер с $n = 2$, хотя в некоторых случаях максимум интенсивности соответствовал $n = 1$, а в некоторых — $n = 3$. Интенсивность десорбции различных полимеров зависела как от исследуемого образца и напряжения, подаваемого на него, так и от температуры образца и давления остаточных паров воды в камере.

Специально поставленные опыты по установлению зависимости интенсивности и качественного состава десорбирующихся кластеров от давления паров воды не проводилось, тем не менее судить о влиянии давления паров воды в камере на состав получаемых десорбционных спектров мы могли на основании их изменения при изменении общих вакуумных условий в камере. Номенклатура регистрируемых кластеров в наших экспериментах изменялась при этом незначительно.

На рис. 6 приведены зависимости интенсивной полевой десорбции кластеров воды с $n = 1, 2, 3, 4$ с острия, изготовленного из висмутового ВТСП кристалла, от постоянного базового напряжения на острие при постоянной амплитуде десорбирующего импульса. Сложный немонотонный характер изменения интенсивностей десорбции протонированных кластеров воды при изменении приложенного к образцу напряжения может свидетельствовать об участии в процессе десорбции кластеров воды нескольких конкурирующих процессов. Это могут быть такие процессы, как очистка эмиттирующего участка острия от адсорбированной воды постоянным базовым полем за счет десорбции, полевая адсорбция молекул воды из газовой фазы, "натягивание" воды полем на кончик острия с боковых его поверхностей. Однако этим нельзя, видимо, объяснить изменение соотношений амплитуд пиков различных кластеров воды, которые в принципе должны были бы вести себя синфазно. Изменение же соотношений интенсивности пиков, соответствующих различным полимерам, при изменении напряженности

поля около острия может свидетельствовать о влиянии приложенного поля на процессы полимеризации воды на поверхности острия.

При комнатных температурах образцов пики воды в получаемых спектрах отсутствовали. Спектры состояли из пиков CO , CO_2 и в случае непрогретой установки следов тяжелых органических полимеров в области массовых чисел от 250 до 600. Десорбция полем подобных полимеров воды описана, например, в работе [2]. Для наблюдения в спектрах полимеров воды необходимо было охладить острие до температур, близких к температуре жидкого азота. Об этом свидетельствуют графики, приведенные на рис. 7, где представлены зависимости изменения амплитуд пиков соответствующим полимерам воды и органическим полимерам при охлаждении образца. Точка А на рисунке соответствует началу охлаждения (заливка жидкого азота). Хорошо видно, как на начало охлаждения мгновенно реагируют органические полимеры, которые практически сразу исчезают из спектра. Однако полимеры воды в спектре начинают появляться только через несколько минут, когда образец достаточно остынет. К сожалению, мы не могли сколько-либо точно прокалибровать процесс охлаждения острия, что не дает нам возможности связать резкий скачок на зависимости скорости десорбции протонированных кластеров воды с какой-либо определенной температурой образца и точно соотнести ее с температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Тем не менее связь появления в спектрах протонированных кластеров воды с достижением T_c не исключена, так как определенная инерционность имеется как у процесса накопления достаточно плотного слоя молекул H_2O на поверхности, так и у процесса охлаждения образца. Что касается резкого прекращения испарения органики, то это, очевидно, связано с надежным вымораживанием ее паров уже при T , заметно превышающих T жидкого азота.

Как уже отмечалось выше, явление полевой десорбции протонированных кластеров воды было обнаружено ранее при изучении полевой десорбции воды с металлических острий. Авторы [10] утверждают, что при этом материал острия не всегда играет решающую роль в этом явлении. Правда, это утверждение касается фотостимулированной десорбции в электрическом поле, в то же время И.В.Гольденфельд в своей работе [3] указывает на отсутствие полевой десорбции протонированных кластеров воды с поверхности благородных металлов, например с поверхности золота. Это свидетельствует о том, что определенную роль в процессе образования протонированных кластеров воды играют каталитические свойства материала острия. В свете этого можно утверждать, что обнаружение в спектре полевой десорбции с поверхности ВТСП материалов протонированных кластеров воды говорит о достаточно высокой каталитической активности этих материалов, по крайней мере сравнимой с каталитической активностью переходных металлов.

Выводы

1. Обнаружена полевая десорбция протонированных кластеров воды с поверхности ВТСП материалов при "азотных" температурах поверхности, что свидетельствует о высокой каталитической активности таких материалов в условиях низких температур.

2. Различия в поведении интенсивностей полевой десорбции индивидуальных кластеров при изменении приложенного поля говорят о влиянии поля на процесс полимеризации воды на поверхности ВТСП материалов.

3. Резкая температурная зависимость интенсивностей полевой десорбции протонированных кластеров воды, а также низкие температуры, необходимые для их появления, связаны как с коэффициентом конденсации воды, так и с возможным изменением свойств поверхности ВТСП материалов при понижении T и приближении ее к T_c .

Авторы приносят благодарность И.Блоку и В.Дракселю за обсуждение работы, а также Т.И.Судаковой за изготовление образцов. Работа выполнена в рамках проекта № 91097 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" и договора (AZ-438-111-131-0) с институтом им. Фритца-Габера (Берлин).

Список литературы

- [1] *Thomas III J.H., Labib M.E.* // Proc. American Vacuum Society Symposium on High T_c Superconductors / Ed. J.M.E.Harper, L.C.Feldman. AIP Conf. Proc. 165. New York, 1988. P. 374.
 - [2] *Beckey H.D.* Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry. Intern. Series in Analyt. Chim. 1977. Vol. 61. 335 p.
 - [3] *Гольденфельд И.В.* Докт. дис. Киев, 1970. 319 с.
 - [4] *Jaenicke S., Ciszewski A., Dosselmann J. et al.* // J. de Physique. 1988. Т. 49. P. C6-191-C6-196.
 - [5] *Мюллер Э.В., Цонг Т.Т.* Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980. 220 с.
 - [6] *Sakurai T., Sakai A., Pickering H.W.* Atom-Probe Field Microscopy and Its Application. Review Technical Report of ISSP. Ser. A. 1988. 1904. Pt 1. 338 p.
 - [7] *Melmed A.J.* // J. de Physique. 1988. Т.49. P. C6-67-C6-71.
 - [8] *Kellogg G.L., Brenner S.S.* // J. de Physique. Colloque C6. Supplement au N 11. 1988. Tome 49. P. C6-465-C6-470.
 - [9] *Melmed A.J., Camus P.P., Ernst N. et al.* // Surf. Sci. 1991. Vol. 246. P. 173-176.
 - [10] *Jaenicke S., Ciszewski A., Dosselmann J. et al.* // Desorption Induced by Electronic Transition / Ed. R.H.Stulen, M.L.Khotec. DIET III. Vol. 13. Spring. Ser. in Surf. Sci. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1988. P. 236-241.
-