

Влияние фазовых переходов на термодесорбцию с поверхности твердого тела

© Н.Л. Левшин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 8 мая 1996 г.
В окончательной редакции 21 октября 1996 г.)

Исследовалась термодесорбция с поверхностей пленок и поликристаллов, претерпевающих фазовые переходы полупроводник–металл (VO_2), сегнетоэлектрик–параэлектрик ($\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ и ЦТС-19), ферромагнетик–парамагнетик (Ni). Обнаружено резкое увеличение десорбционной активности поверхности в области фазового перехода. Рост сигнала термодесорбции связан с локальными деформациями, возникающими в твердом теле при фазовом переходе.

Поверхность является наиболее дефектной частью кристалла. Поэтому образование новой фазы при фазовом переходе (ФП) в первую очередь происходит на поверхности. Различные поверхностные воздействия, например, адсорбция, оказывают большое влияние на ФП. Ранее было обнаружено влияние адсорбции на критическую температуру T_c фазовых переходов сегнетоэлектрик–параэлектрик [1] и полупроводник–металл [2]. Адсорбция изменяла динамику движения доменной границы ферромагнетика при приложении переменного магнитного поля [3]. Было обнаружено, что адсорбция ряда молекул наиболее активно протекает в области доменных границ на поверхности ферромагнетика [4]. Таким образом, можно считать установленным влияние адсорбции на T_c различного типа ФП в диэлектриках, а также на поверхностные свойства металлических ферромагнетиков. В настоящей работе была предпринята попытка решить обратную задачу — обнаружить влияние ФП на десорбцию связанных с поверхностью молекул.

1. Методика эксперимента

Исследование фазового перехода полупроводник–металл проводилось на образцах диоксида ванадия, имеющего критическую температуру $T_c = 340 \text{ K}$ [5]. Использовались пленки VO_2 , полученные методом газотранспортной эпитаксии на подложках из монокристаллического сапфира. Толщина слоя VO_2 составляла $d \sim 0.3 \mu\text{m}$. Пленки имели структуру мозаичного монокристалла [6].

Сегнетоэлектрический фазовый переход исследовался на двух видах образцов. Пленки $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($d \sim 0.8 \mu\text{m}$) имели критическую температуру $T_c \simeq 375 \text{ K}$. Пленки ЦТС-19 ($\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$) толщиной $d \sim 0.5 \mu\text{m}$ обладали более высокой температурой ФП $T_c \simeq 575 \text{ K}$. Сегнетоэлектрические пленки были изготовлены на кремниевых подложках методом ВЧ-реактивного распыления [7] и имели поликристаллическую структуру.

В качестве ферромагнетика исследовался электролитически полученный никель. Для уменьшения количества макродефектов при резке пластина поликристаллического никеля толщиной $d \sim 3 \text{ mm}$ разрезалась на образцы размером $20 \times 4 \text{ mm}$ с помощью искрового разряда, затем поверхностный слой удалялся путем химического травления в 50 % смеси HCl и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Для изучения десорбции в качестве анализатора газовой фазы использовался монополюсный масс-спектрометр МХ-7301. Измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-6} \text{ Pa}$. Образцы помещались в кварцевую ячейку, предварительно прогретую в вакууме в течение часа при температуре, превышающей на 150 K максимальную температуру, при которой изучались спектры термодесорбции. Пленки VO_2 исследовались в режиме ступенчатого нагрева (время термостабилизации в каждой точке составляло 30 min). Спектры термодесорбции сегнетоэлектрических и ферромагнитных образцов были получены в режиме линейного нагрева со скоростью $1\text{--}2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Температура образцов контролировалась с помощью термодпары хромель–капель, спай которой располагался непосредственно на образце. Точность измерения температуры составляла $\pm 1 \text{ K}$. Отождествление массовых чисел с тем или иным типом десорбирующихся частиц проводилось с учетом литературных данных, с том числе полученных в нашей лаборатории (см., например, [8,9]). При анализе продуктов десорбции учитывалась дополнительная диссоциация вылетающих с поверхности образца молекул в ионизационной камере масс-спектрометра. В случае пропорционального роста сигнала масс-спектрометра, соответствующего определенной молекуле, при увеличении температуры образца и сигналов, которые могут быть отнесены к продуктам диссоциации этой молекулы, мы считали, что разложение молекулы произошло в масс-спектрометре. Более подробный анализ продуктов десорбции с поверхности образца не проводился, поскольку в рамках этой работы нами ставилась задача изучения десорбции любых по природе частиц в области ФП, а не определения со-

става адсорбционных комплексов. Регистрировались атомы и молекулы с массовыми числами от $M = 10$ до 50.

2. Фазовые переходы первого рода полупроводник–металл и сегнетоэлектрик–параэлектрик

В области ФП полупроводник–металл ($T_c = 340$ К) наблюдались существенные особенности на температурных зависимостях термодесорбции молекул H_2O ($M = 18$), CO ($M = 28$), CO_2 ($M = 44$), O_2 ($M = 32$) (рис. 1). Пик сигнала термодесорбции H_2O при $T \approx T_c$ (кривая 3), по-видимому, можно объяснить удалением молекул, адсорбированных на поверхности VO_2 по механизму образования водородных связей, а также части координационно связанных молекул H_2O . Рост термодесорбции при $T > T_c$ (металлическая фаза) следует отнести к десорбции основного количества координационно связанных молекул воды [8]. Качественно другой характер имеет термодесорбция остальных молекул. В области ФП наблюдается резкое увеличение количества десорбирующихся молекул, число которых в металлической фазе меняется слабо. По-видимому, это связано с различной десорбционной способностью полупроводниковой и металлической фаз. Одновременный рост сигнала термодесорбции различных молекул при одной и той же температуре, совпадающей с критической, позволяет связать полученный эффект с ФП в диоксиде ванадия, а не с одним из "обычных" пиков спектра термодесорбции.

Сегнетоэлектрический ФП в пленках $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ и ЦТС-19 также сопровождался активизацией процесса термодесорбции ряда атомов и молекул (рис. 2,3). В области $T_c = 375$ К наблюдались пики термодесорбции молекул H_2O и O_2 с поверхности пленок $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$. Пики других компонент нами не были зарегистрированы. Десорбционная способность сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз практически не отличалась (рис. 2). При более высокой критической температуре ЦТС-19 ($T_c \sim 575$ К) наблюдалось выделение H_2O ,

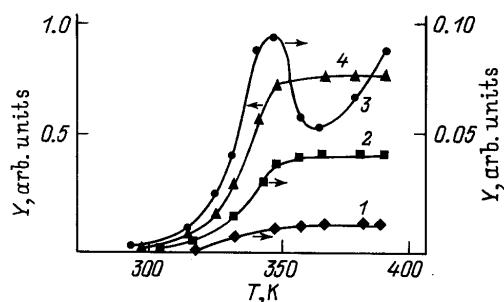


Рис. 1. Сигнал термодесорбции с поверхности пленки VO_2 . 1 — CO_2 , 2 — O_2 , 3 — H_2O , 4 — CO .

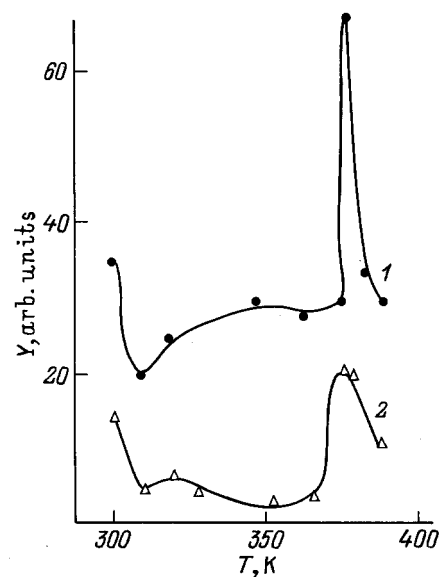


Рис. 2. Сигнал термодесорбции с поверхности пленки $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$. 1 — H_2O , 2 — O_2 .

O_2 , CO , CO_2 , O и других атомов и молекул либо их фрагментов. Изучение термодесорбции при температурах, превышающих 600 К, для образцов ЦТС-19 нами не проводилось из-за низкой термостойкости структур. Поэтому для этих образцов мы не можем сделать заключение о том, с чем связана активизация термодесорбции — с самим ФП или с различной десорбционной способностью сегнето- и параэлектрической фаз. Низкотемпературный пик сигнала (~ 470 К) термодесорбции H_2O , по-видимому, связан с десорбцией координационно связанных молекул H_2O . Для TiO_2 подобный пик наблюдается при близкой температуре (~ 400 К), а его принадлежность координационно связанным молекулам H_2O подтверждается данными ИК- и ЯМР-спектроскопии [8]. При более высокой температуре ФП наблюдается рост термодесорбции оставшегося небольшого количества H_2O с поверхности структуры.

Термодесорбция атомов и молекул с поверхностей сапфира и кремния, которые являлись подложками для образцов VO_2 , $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ и ЦТС-19, не имела особенностей в областях ФП пленок. При последующих нагревах этих образцов сигнал термодесорбции всех компонент резко уменьшался, особенности на кривых при ФП (рис. 1–3) смазывались. Для восстановления десорбционной способности пленок требовалось выдерживание образцов на воздухе в течение нескольких суток.

Фазовые переходы первого рода, к которым относятся рассмотренные выше переходы полупроводник–металл и сегнетоэлектрик–параэлектрик, сопровождаются изменением симметрии кристаллической решетки. Так, например, низкотемпературная моноклинная решетка VO_2 переходит в высокотемпера-

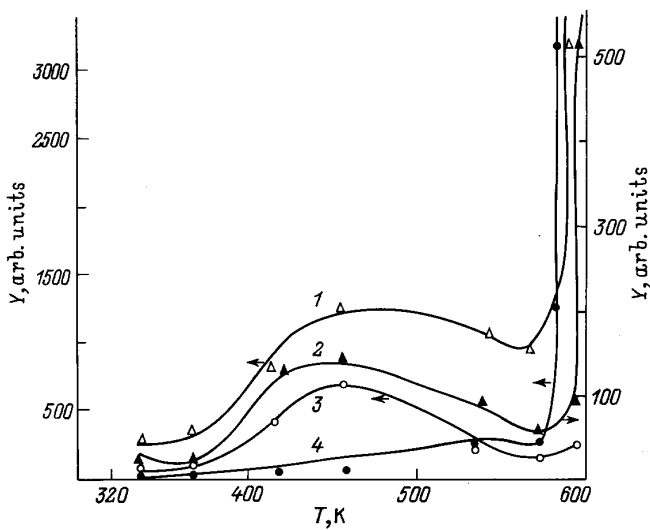


Рис. 3. Сигнал термодесорбции с поверхности пленки ЦТС-19. 1 — CO, 2 — O, 3 — H₂O, 4 — O₂.

турной фазе в тетрагональную. В Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ при сегнетоэлектрическом ФП тетрагональная кристаллическая решетка ($T < T_c$) сменяется кубической ($T > T_c$). При перестройке решетки увеличиваются амплитуды колебаний атомов, может изменяться дефектность кристаллической структуры, ускоряется диффузия примесей из объема к поверхности, возникают деформации, разрушаются адсорбционные комплексы на поверхности и в междолинных зазорах.

Источником десорбирующихся молекул H₂O и O₂ могут быть адсорбционные комплексы на поверхности образца и в междолинных зазорах пленки. Кроме того, кислород входит в состав структуры VO₂, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ и ЦТС-19. Поэтому не исключена возможность десорбции кислорода из кристаллической решетки. Наиболее вероятен этот процесс для твердых растворов, которыми являются рассмотренные сегнетоэлектрики. Десорбция CO и CO₂, как правило, наблюдается со всех поверхностей твердых тел и связана с разложением углеродных загрязнений поверхности.

Разная десорбционная способность двух фаз может быть связана с различной симметрией кристаллической решетки. В случае диоксида ванадия существенную роль играет тот факт, что амплитуда колебаний атомов в металлической фазе значительно выше, чем в полупроводниковой [5].

3. Фазовый переход второго рода ферромагнетик–парамагнетик

Температура ферромагнитного ФП чистого никеля составляет $T_c = 631$ К [10]. Образцы предварительно прогревались в вакууме до температуры 750 К, охлаждались; затем проводились измерения. Из рис. 4

видно, что в достаточно широкой области температур, включающей T_c , наблюдается рост сигнала термодесорбции H₂O, O, O₂, CO, CO₂. Такой широкий температурный интервал (~ 100 К) роста сигнала, по-видимому, связан с большой толщиной поликристаллических образцов Ni, использованных в настоящей работе, и неоднородностью их поверхности.

ФП ферромагнетик–парамагнетик относится к переходам второго рода, при которых изменяется магнитная структура вещества, а симметрия кристаллической решетки остается неизменной. Структурных ФП вблизи точки Кюри никель не имеет. Таким образом, рассуждения, приведенные выше для объяснения роста десорбционной активности при температуре сегнетоэлектрического перехода и перехода полупроводник–металл, в данном случае неприменимы. Можно было бы предположить, что основную роль в росте сигнала термодесорбции в области ферромагнитного ФП играет исчезновение доменных границ, адсорбционная способность которых выше, чем для остальной поверхности образца.

Для проверки этого предположения мы провели следующий эксперимент. Если прикладывать к ферромагнетику магнитное поле, превышающее коэрцитивное, то доменная граница перемещается. При этом адсорбционная активность участков поверхности, на которых до приложения поля находилась доменная граница, должна понижаться, т.е. часть молекул может десорбироваться. Если этот опыт проводить в вакууме, то повторная адсорбция десорбирующихся частиц на новой доменной границе маловероятна. Десорбцию частиц мы пытались обнаружить методом масс-спектропии. Прикладывая к образцам постоянное и низкочастотное переменное магнитные поля, мы не смогли надежно зарегистрировать этот эффект. Таким образом, вклад доменных границ в сигнал термодесорбции при ферромагнитном ФП невелик.

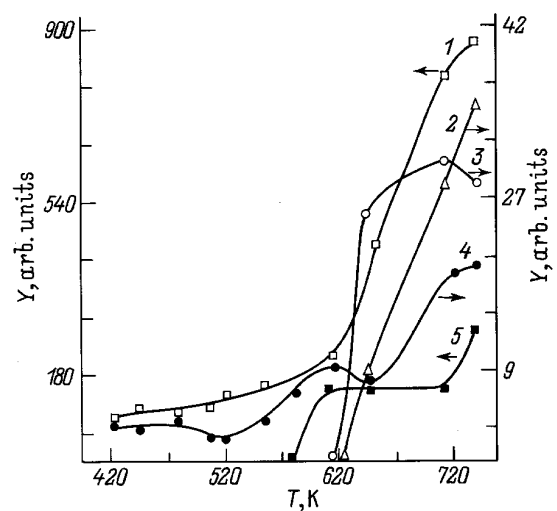


Рис. 4. Сигнал термодесорбции с образцов Ni. 1 — CO, 2 — O, 3 — H₂O, 4 — O₂, 5 — CO₂.

Более достоверным представляется объяснение повышения десорбционной активности ферромагнетика в области ФП влиянием ферромагнитных аномалий, т. е. изменением немагнитных свойств вещества при ферромагнитном ФП. Одна из таких аномалий наблюдается для термического коэффициента расширения, который имеет максимум при температуре Кюри [10]. Резкое увеличение коэффициента расширения при ФП должно приводить к деформациям кристаллической решетки. Деформации также испытывают поверхности междолинных зазоров. Все это, по-видимому, и является причиной активизации десорбционных процессов при температуре Кюри.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при прохождении температуры ФП как первого, так и второго рода наблюдается интенсивная десорбция различных атомов и молекул. Возрастание десорбционной активности образца связано с локальными деформациями, возникающими при ФП.

Автор благодарен В.Ф. Киселеву и П.К. Кашкарову за интерес к работе и полезные замечания, С.Ю. Поройкову и Е.В. Мироновой за помощь в проведении ряда экспериментов и А.В. Зотееву за предоставление вакуумной установки.

Список литературы

- [1] Ю.В. Попик, Ю.Н. Жихарев, В.В. Беца. ФТТ **24**, 2, 484 (1982).
- [2] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, Н.Л. Левшин, Н.И. Смирнов. ФТТ **30**, 3, 924 (1988).
- [3] V.E. Zubov, A.D. Kudakov, N.L. Levshin, V.V. Pilipenko. J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1895 (1995).
- [4] Г.С. Криничик, Р.А. Шварцман, В.С. Гущин, А.Я. Кипнис. ФТТ **16**, 6, 1682 (1974).
- [5] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука. Л. (1979). 183 с.
- [6] А.С. Авилов, Н.Л. Левшин, С.Ю. Поройков, Е.Н. Ревина, В.И. Хитрова. Кристаллография, **40**, 2, 355 (1995).
- [7] J.K.G. Panitz, Cheng-Cheng Hu. Ferroelectrics **27**, 1–4, 161 (1980).
- [8] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Наука, М. (1978). 255 с.
- [9] О.В. Крылов, В.Ф. Киселев. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. Химия, М. (1981). 286 с.
- [10] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. New Series. Group 3 (1984). V. 19a. 653 p.