

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 68.43.Mn, 68.47.Gh, 68.47.Jn, 68.55.A-, 81.15.Hi, 81.16.Pr, 81.65.Mq

Формирование нанослоя оксида на поверхности Mo(110)

В. Д. Осовский, Д. Ю. Балакин, Ю. Г. Птушинский

*Институт физики НАН Украины,
просп. Науки, 46,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Методами молекулярного пучка (МП), изотермической десорбции (ИД), термодесорбционной масс-спектрометрии (ТПД) и оже-электронной спектроскопии исследован процесс формирования слоя оксида на поверхности Mo(110). Обнаружены две стадии процесса адсорбционного взаимодействия кислорода с поверхностью. На первой стадии происходит формирование хемосорбированного слоя атомарного кислорода с вероятностью прилипания, спадающей от $S_0 = 0,75$ для чистой поверхности до $S = 0,003$ в конце стадии. Характерная экспозиция для этой стадии — 60 L (1 L = 10^{-6} торр·с), и образования оксидов при этом не происходит. На второй стадии, после завершения формирования хемосорбированного слоя, начинается формирование слоя оксида, скорость чего зависит от температуры подложки. Вероятность образования молекулы оксида при падении молекулы кислорода изменяется от 10^{-8} при $T_s = 300$ К до 10^{-5} при $T_s = 1200$ К. Процесс образования оксида не обнаруживает признаков насыщения, и при экспозиции 105 L удалось сформировать четырехслойное покрытие оксида. Анализ спектров ТПД выявил первый порядок реакции десорбции, что свидетельствует о десорбции готовых соединений, а не их образовании в акте десорбции при повышении температуры. Наблюдалось смещение пиков ТПД к высшим температурам при росте концентрации адсорбата, свидетельствующее о значительном притягивающем латеральном взаимодействии между молекулами оксида. Наличие такого взаимодействия подтверждают и эксперименты по изотермической десорбции.

Методами молекулярного жмута (МЖ), изотермічної десорбції (ІД), термодесорбційної мас-спектрометрії (ТПД), Оже-електронної спектроскопії (ОЕС) досліджено процес формування оксидного шару на поверхні Mo(110). Виявлено дві стадії процесу адсорбційної взаємодії кисню з поверхнею. На першій стадії відбувається формування хемосорбованого шару атомарного кисню з ймовірністю прилипання, яка спадає від $S_0 = 0,75$ для чистої поверхні до $S = 0,003$ в кінці стадії. Характерна експозиція для

цієї стадії — 60 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ тор}\cdot\text{с}$), і утворення оксидів при цьому не відбувається. На другій стадії, після завершення формування хемосорбованого шару, починається формування оксидного шару, швидкість чого залежить від температури підложжя (T_s). Ймовірність утворення молекулі оксиду при падінні молекулі кисню змінюється від 10^{-8} при $T_s = 300 \text{ К}$ до 10^{-5} при $T_s = 1200 \text{ К}$. Процес утворення оксиду не виявляє ознак насичення, і при експозиції у 105 L вдалося сформувати чотиришарове покриття оксиду. Аналіза спектрів ТПД виявила перший порядок реакції десорбції, що свідчить про десорбцію готових сполук, а не їх утворення в акті десорбції внаслідок процедури ТПД. Спостерігався зсув піків ТПД до вищих температур при зростанні концентрації адсорбату, що свідчить про значну притягальну бічну взаємодію між молекулами оксиду. Наявність такої взаємодії підтверджують і експерименти з ізотермічної десорбції.

The process of formation of oxide layer on Mo(110) surface is studied by means of methods of molecular-beam (MB), isothermal desorption (ID), temperature-programmed desorption (TPD) with mass-spectrometric detection, and Auger electron spectroscopy (AES). Two stages of oxygen adsorptive interaction with Mo(110) surface are observed. During the fast stage, formation of the chemisorbed layer of atomic oxygen occurs. Sticking probability varies from $S_0 = 0.75$ for pure surface to $S = 0.003$ at the end of the stage. Characteristic exposure for that stage is $\cong 60 \text{ L}$ ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$); oxides in the thermodesorption spectra are absent. At the second stage, formation of the oxide layer begins, and oxides molecules are detected in the thermodesorption spectra. The rate of the oxide-layer formation depends on the substrate temperature (T_s). The probability of oxide-molecule formation as oxygen molecule falls on the surface changes from 10^{-8} at $T_s = 300 \text{ K}$ to 10^{-5} at $T_s = 1200 \text{ K}$. The process of oxide formation does not demonstrate any indications of saturation, and four-monolayer oxide coating is fabricated at 105 L exposure on Mo(110) surface. The analysis of the oxide TPD spectra reveals the first order of desorption reaction suggesting desorption of 'finished' molecules from the surface but not their formation due to the TPD procedure. When the adsorbate concentration increases, the TPD peaks shift to higher temperatures that indicates a significant attractive lateral interaction between the oxide molecules. Presence of such an interaction is also confirmed by the experiments with isothermal desorption.

Ключевые слова: молекулярный пучок, адсорбция, кислород, температурно-программируемая десорбция, оксиды молибдена.

(Получено 22 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование процесса образования пленки оксида на поверхности переходного металла является актуальным, учитывая перспективу практического использования таких пленок в катализе [1–3], а также необходимость выяснения механизма и поиска способов предотвра-

щения коррозии металла. В последние годы исследованию нанослоев оксида на металле уделяется значительное внимание, однако ощущается дефицит данных об условиях, необходимых для образования стабильной оксидной пленки с определенным составом и свойствами, а опубликованные результаты зачастую противоречивы. Например, для поверхности Mo не выяснено, при каких экспозициях происходит формирование значительного количества (порядка монослоя и больше) оксида. В [4], изучая адсорбционную систему O_2 -Mo(110) методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), наблюдали образование оксида молибдена на поверхности Mo(110) при экспозициях в 6000 L, однако сведения о количестве образованного оксида отсутствуют. В работе [5] изучали кинетику десорбции атомарной фазы и фазы оксида для адсорбционной системы O_2 -Mo(110) в зависимости от экспозиции образца в атмосфере кислорода. Утверждается, что при экспозиции около 300 L наступает насыщение количества образованных на поверхности Mo(110) оксидов. Количество молекул оксидов в насыщении по данным [5] составляет величину около 10% от количества атомарного кислорода на поверхности в состоянии насыщения.

В работе [6] свидетельством образования слоя оксида при $T_s = 1000$ K на поверхности Mo(110), считают появление новой колебательной моды 740 см^{-1} в спектре энергетических потерь (HREELS), а также двойной рост отношения амплитуд оже-пиков $O(KLL)/Mo(LMM)$. Появление этой моды происходит при экспозициях около 1200 L, однако данных относительно количества образованных оксидов в этой работе также не приводится. Не содержится таких данных и в работе [7], где методами дифракции отраженных высокоэнергетических электронов (ОЭС) и ДМЭ исследовали адсорбционную систему O_2 -Mo(110). В работе [7] утверждается, что зародыши трехмерных оксидов молибдена на Mo(110) наблюдались уже при экспозиции в 3,75 L. Информация о количестве образованных оксидов не приводится.

В работе [8] методами ДМЭ, ОЭС и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовали начальную стадию окисления Mo(110). Экспозиции образца были около 30 L при температуре 1250 K. Здесь наблюдали структуры ДМЭ, характерные и для других исследований с помощью ДМЭ, которые обусловлены этим слоем оксида. Комбинируя результаты ДМЭ с анализом изображений СТМ, авторы пришли к выводу, что на поверхности адсорбента образуется слой оксида, состоящего из молекул MoO_2 , причем молекулы MoO и MoO_3 совсем исключаются. К тому же выводу пришли и в работах [9–11], где утверждается, что именно MoO_2 растет на поверхности Mo(110) эпитаксиально.

Таким образом, не существует единой точки зрения, на каком этапе адсорбции кислорода на поверхности Mo(110) образуется оксид, а также при каких экспозициях образуется заметное количество оксида. Во всех приведенных работах, кроме [5] не содержится

данных, относительно количества оксида, который образуется на Mo(110), и имеет ли процесс образования оксида признаки насыщения. Подобная неопределенность и в вопросе о составе пленки оксида. Например, в работах [8–11] утверждается, что единственным соединением, которое образует пленку оксида на поверхности Mo(110) есть MoO₂, тогда как в [5], правда методом термодесорбции наблюдали MoO, MoO₂, MoO₃, причем MoO₃ в большем количестве. Поэтому исследование данной системы, по нашему мнению, является актуальным и в настоящее время.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использован монокристалл Mo(110) с отклонением поверхности от плоскости (110) меньше, чем 0,1°. Образец находился в сверхвысоковакуумной установке типа «черная камера» [12], давление остаточных газов в рабочей камере установки было ниже 10⁻¹⁰ торр. Установка оборудована методами молекулярного пучка (МП), температурно-программируемой десорбции (ТПД), изотермической десорбции (ИД), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Конструкция установки и техника выполнения экспериментальных исследований описана в [12].

Образцы Mo были сначала очищены по стандартной процедуре. Эта процедура заключается в отжиге исследуемого образца в атмосфере O₂ при давлении 1·10⁻⁶ торр с последующими вспышками до 2400 К для очистки от поверхностных оксидов [4]. Контроль чистоты поверхности осуществляли методами ОЭС и ДМЭ. Нагрев образца до температур выше 1100 К осуществлялся за счет бомбардировки тыльной стороны образца электронным пучком, измерение его температуры осуществлялось с помощью вольфрамрениевой термопары и оптического пирометра. Температура образца (T_s) в процессе выполнения экспериментов устанавливалась на любом значении в диапазоне от 80 до 2400 К. Во время выполнения экспериментов по ТПД скорость линейного нагрева образца могла быть установлена в диапазоне от 1 до 140 К/с.

Состав продуктов термодесорбции и чистота кислорода в источнике МП контролировались с помощью масс-спектрометра. Чистота газа, который подается в рабочую камеру, была не хуже, чем 99,9992. Величина потока из коллиматора МП изменялась от 10¹² до 2·10¹⁶ мол/(см²·с), температура коллиматора МП $T_g = 300$ К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [13], исследуя адсорбционное взаимодействие кислорода с поверхностью Mo(110), было отмечено, что

формирование хемосорбированного слоя кислорода в зависимости от температуры образца T_s происходит при экспозициях 30–60 L (рис. 1). При завершении формирования этого слоя коэффициент прилипания S падает до величины менее 10^{-3} . В спектре ТПД молекул оксидов при указанных экспозициях не наблюдается.

Был сделан вывод о том, что вероятность образования оксида на поверхности Mo(110) менее 10^{-3} , а поэтому для образования заметной концентрации нужно значительно увеличить экспозиции образца в потоке кислорода. При увеличении экспозиции до $\sim 10^5$ L и оптимальной температуре ($T_s \sim 1000$ K) на поверхности Mo(110) удалось вырастить значительный слой оксидов молибдена, количественно сравнимый с заселением хемосорбированного слоя [13]. Как известно [14], количество атомов кислорода в насыщенном хемосорбированном слое на поверхности Mo(110) составляет около 0,8 части количества поверхностных атомов Mo. Подсчет количества молекул оксида осуществлялся по процедуре, детально описанной в [13]. Спектр ТПД оксидов для нескольких экспозиций показан на рис. 2. Здесь же показан и пик ТПД хемосорбированного слоя, который при таких экспозициях является насыщенным (насыщение наступает при малых экспозициях ~ 60 L). Таким образом, при значительных экспозициях удалось достичь существенного, порядка 4-х монослоев заселения слоя оксида.

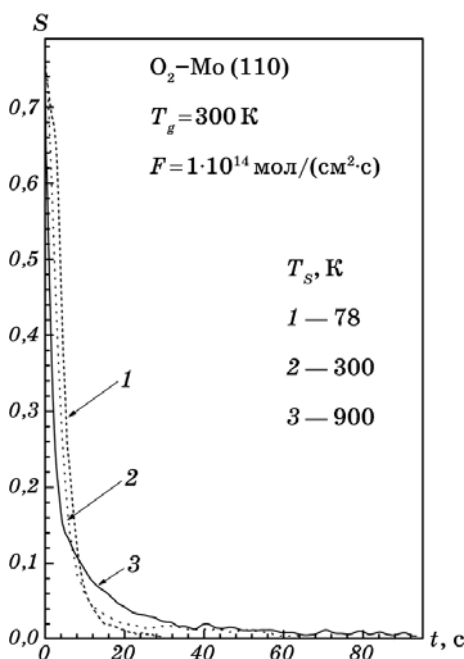


Рис. 1. Зависимости коэффициента прилипания $S(t)$ от времени.

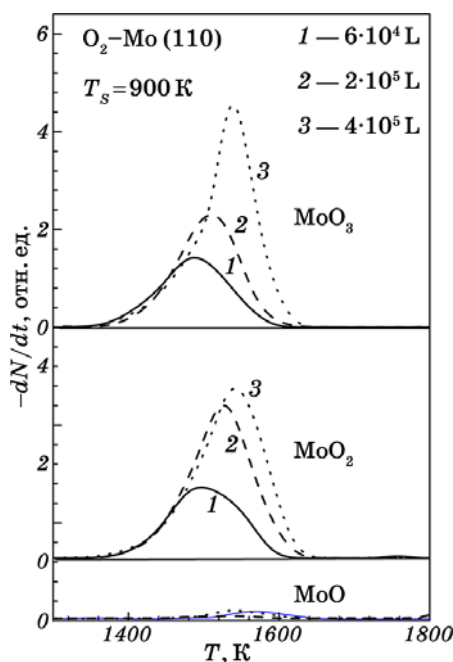


Рис. 2. Зависимость спектра ТПД оксидов от экспозиции.

В [5] было отмечено, что эффективность формирования слоя оксида особым образом зависит от температуры образца, при которой выполнялось окисление поверхности $\text{Mo}(110)$. Поэтому была экспериментально исследована и рассчитана вероятность образования оксида $P(T_s)$ в зависимости от температуры подложки. Кривая этой зависимости представлена на рис. 3. Видно, что эта зависимость носит пиковый характер. При низких температурах < 1200 К вероятность образования молекул оксида и их удержания на поверхности $\text{Mo}(110)$ растет, начиная с величины 10^{-8} до значения 10^{-5} в максимуме. В дальнейшем наблюдается резкое падение $P(T_s)$ на три порядка. Причем вероятность образования молекул оксида на поверхности продолжает расти (об этом свидетельствуют результаты исследований методом молекулярного пучка), но образованные молекулы с поверхности десорбируются. Отсюда следует, что $T_s = 1250$ К является оптимальной для окисления поверхности $\text{Mo}(110)$, а при температуре выше 1275 К оксиды молибдена на поверхности не удерживаются.

Для того чтобы проанализировать начальное состояние оксида, в котором молекулы оксида еще удерживаются, было выполнено исследование вида спектров ТПД для нескольких степеней заселения поверхности (при экспозициях 500, 1000 и 1500 L). При данных экспозициях формируются субмонослойные покрытия оксида (рис. 4).

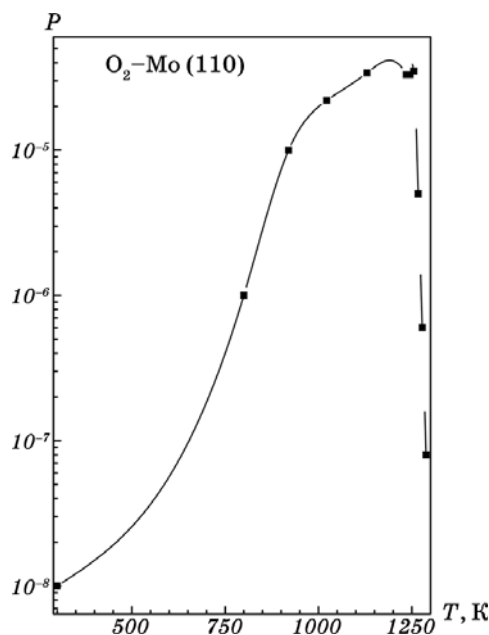


Рис. 3. Зависимость вероятности образования пленки оксида от температуры образца.

Сравнение степени заселения этих состояний оксидов с заселением состояния хемосорбции кислорода на поверхности Mo(110), что в соответствии с [14] составляет около 0,8, показало незначительную порядка 0,1 степень заселения слоя оксида. На начальных стадиях заселения состояния молекул оксида формируется и насыщается состояние, соответствующее температуре десорбции $T_d \sim 1275$ К, которое мы считаем состоянием невзаимодействующих молекул оксида, непосредственно связанных с поверхностью. Как видно, данное состояние ($T_d \sim 1275$ К) насыщается уже при экспозиции 500 Л, а при последующем увеличении экспозиции появляются новые пики, положение которых, смещено в сторону высших температур. При экспозициях ~ 500 Л в спектре ТПД наблюдается значительное разделение пиков. Рядом с пиком с температурой десорбции $T_d \sim 1275$ К, появляются пики с $T_d \sim 1425$ К и $T_d \sim 1575$ К. Наблюдаемые пики смещены на температурной шкале на одну и ту же величину 150 К.

По мере роста на поверхности Mo(110) концентрации молекул оксида возникают условия, когда отдельные молекулы могут взаимодействовать друг с другом, образуя кластеры из двух молекул. Энергия активации десорбции молекулы из этого кластера соответствует $T_d \sim 1425$ К. При росте концентрации оксидов появляются кластеры, которые состоят из трех молекул, соответственно с

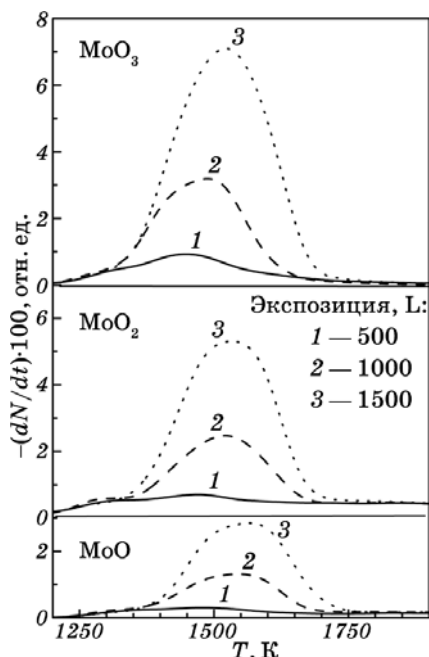


Рис. 4. Спектр ТПД адсорбируемой пленки при субмонослойных покрытиях.

$T_d \sim 1575$ К. Таким образом, образуется слой сильно взаимодействующих молекул оксида молибдена, энергию притягивательного латерального взаимодействия между ними, мы оцениваем в 0,3 эВ.

Подтверждением латерального притягивательного взаимодействия между образованными молекулами оксида на поверхности Mo(110) служат эксперименты по изотермической десорбции. В таких экспериментах на поверхности формировалась многослойная пленка (экспозиция $\sim 10^5$ L) оксида при температуре образца 1200 К. При завершении процесса адсорбции кислорода (образовании многослойного покрытия молекул оксида) поток кислорода выключался, температура образца резко (за $\sim 0,1$ с) поднималась к значению 1300 К и наблюдалась изотермическая десорбция. Результаты таких исследований представлены на рис. 5. На начальном этапе ИД наблюдается рост интенсивности десорбции в зависимости от времени десорбции, который можно объяснить ослаблением латерального притяжения вследствие уменьшения количества молекул оксида в процессе ИД. Последующее уменьшение скорости ИД объясняется истощением запаса молекул оксида.

Показательными в подтверждение влияния кластеризации молекул оксида на термостабильность оксидного слоя являются эксперименты по ТПД после ИД $\sim 99\%$ адсорбированных молекул оксида. Когда мы выполняем ИД до тех пор, пока еще не исчерпан

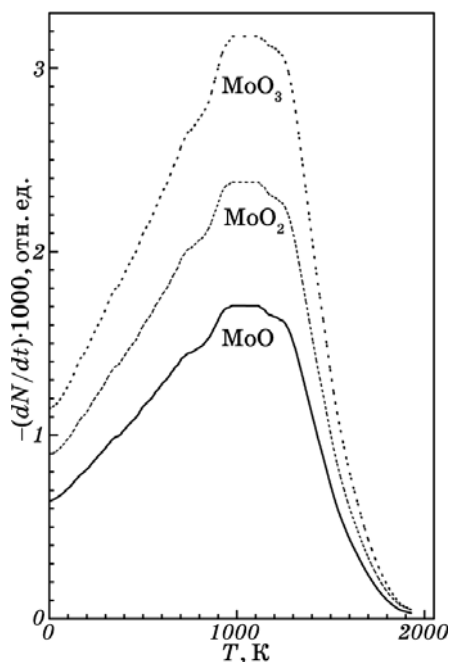


Рис. 5. Временные зависимости ИД оксидов при $T_s = 1300$ К.

запас адсорбируемого вещества на поверхности адсорбента, на поверхности остается некоторое количество молекул оксидов. ТПД исследования указывает, что это количество оставшихся после проведения ИД молекул оксида находится в составе кластера этих молекул, и данные молекулы находятся в состоянии максимального взаимодействия между собой, т.е. на поверхности Mo(110) после выполненной неполной ИД на поверхности все же остаются кластеры молекул оксида с максимальным латеральным взаимодействием (рис. 6). Причем в спектре ТПД этого остаточного покрытия наблюдаются два пика из $T_d = 1600$ К и $T_d = 1750$ К.

Видно, что разница в температурном положении этих пиков также составляет ~ 150 К, как приблизительно и в случае ТПД слоя оксида на начальных стадиях его формирования. Следовательно, имеем, на конечной стадии образования слоя оксида кластеры молекул с максимальным притягивательным латеральным взаимодействием (по крайней мере, по нашим расчетам, каждая молекула оксида имеет 5 взаимодействующих с ней адсорбируемых молекул оксида). ИД после выполнения процедуры по завершению (нулевой уровень интенсивности оксида на масс-спектре) не обнаруживает никаких остаточных молекул оксида: испарение слоя оксида происходит полностью, и на поверхности молекул оксида не остается.

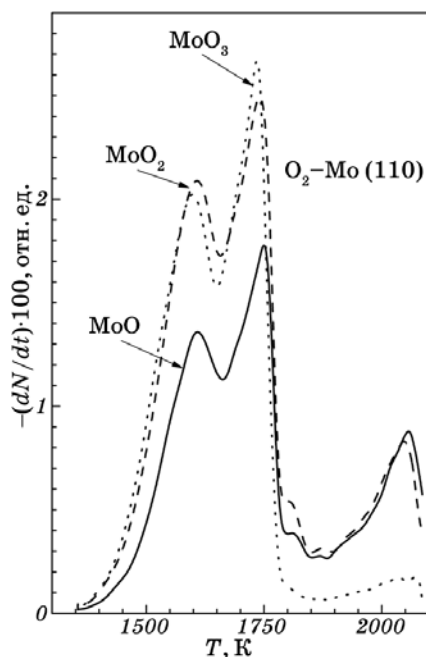


Рис. 6. Спектры ТПД оксидов, которые остались после выполнения ИД.

Однако существует вопрос, образуются ли молекулы оксида в процессе адсорбции, и не являются ли они продуктом термических превращений в процессе выполнения ТПД. В пользу первого утверждения имеем, по крайней мере, два подтверждения. Во-первых, это характер процесса ТПД. Эксперимент показывает, что реакция десорбции молекул оксида происходит по первому порядку — асимметричная форма кривых ТПД, и неизменность (хотя бы для пика ТПД невзаимодействующих между собой молекул оксида) положения пика ТПД от начального заселения данного слоя.

Во-вторых, подтверждением того, что оксиды образуются на стадии адсорбции, служат эксперименты по оже-электронной спектроскопии (рис. 7). На рисунке 7 представлен оже-спектр чистой поверхности Mo(110) и насыщенной при разных экспозициях образца в потоке кислорода. Насыщение хемосорбированным слоем кислорода поверхности Mo(110) приводит к насыщению оже-пика кислорода, которое наступает уже при экспозициях ~ 60 L. Никаких признаков сдвига оже-пика Mo при таких экспозициях кислорода не наблюдается. На этом же рисунке представлен оже-электронный спектр покрытия, которое образовалось при экспозиции $\sim 10^5$ L образца Mo(110) в потоке кислорода. По мере увеличения экспозиции образца в потоке кислорода оже-пик *LMM* значительно теряет в интенсивности, зато появляется новый пик, смещенный на 5 eV отно-

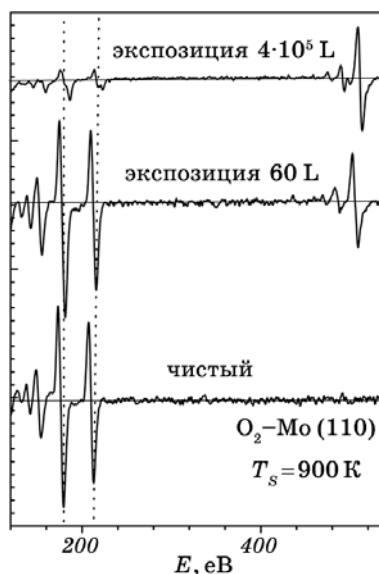


Рис. 7. Спектры ТПД оксидов, которые остались после выполнения ИД.

сительно оже-пика *LMM* молибдена.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате выполненных исследований мы пришли к следующим выводам.

Процесс формирования адсорбированной пленки при участии кислорода на поверхности Mo(110) можно условно разделить на две стадии. Быстрая, — экспозиция до 60 L, что характеризуется коэффициентами прилипания от 0,75 до 0,001, — образование хемосорбированного слоя; медленная, — экспозиция порядка 10^4 L, — образование оксидов Mo.

Получены спектры ТПД оксидов молибдена адсорбированной пленки при разных предыдущих экспозициях от 0 до 10^5 L. Наблюдается десорбция молекул оксидов трех типов — MoO₃, MoO₂ и MoO. При экспозиции около 10^5 L на поверхности Mo(110) образуется до 4 слоев оксида молибдена. При всех применяемых экспозициях не обнаружено признаков граничного насыщения количества образованных оксидов.

Определена зависимость вероятности образования пленки оксида *P* на поверхности Mo(110) от температуры образца *T_s* и указано на значительный спад *P* при повышении *T_s* от 1200 до 1250 K.

Предложен механизм роста пленки оксида, согласно которому, начало образования молекул оксида происходит в состоянии непо-

средственной связи молекул оксида с поверхностью Mo(110), энергия активации из которого отвечает $E_d(T_s \sim 1275 \text{ K}) = 3,2 \text{ эВ}$. Рост концентрации молекул оксида Mo в сформированной пленке оксида ведет к появлению притягивательных латеральных взаимодействий между ними, величина этих взаимодействий растет, по мере увеличения количества соседей для отдельно выделенной молекулы оксида (многопиковый спектр ТПД при малых степенях заселения). Данную гипотезу подтверждают и эксперименты с ТПД после неполной изотермической десорбции, показавшие наличие кластеров молекул оксидов с максимальным латеральным взаимодействием.

Анализ спектров ТПД из насыщенного кислородом, при растущих экспозициях, образца Mo(110) показал, что оксиды образуются на стадии адсорбции и не являются продуктом термических превращений при выполнении ТПД. Такой вывод подтверждается и данными оже-спектроскопических исследований: подавление и раздвоение пика *LMM* (186 эВ) молибдена, что обусловлено экранированием поверхности Mo несколькими монослоями оксида и появлением оже-пика молибдена в составе оксида.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. Schroeder, J. Zegenhagen, N. Magg et al., *Surf. Sci.*, **552**: 85 (2004).
2. N. V. Petrova and I. N. Yakovkin, *Phys. Rev. B*, **76**: 205401 (2007)
3. C. T. Campbell, *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 066106 (2006).
4. T. W. Haas and A. G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **44**, No. 8: 2921 (1966).
5. Н. П. Васько, Ю. Г. Птушинский, *УФЖ*, **13**, № 10: 1733 (1968).
6. M. L. Colaianni, J. G. Chen, W. H. Weinberg, and J. T. Yates, *Surf. Sci.*, **279**: 211 (1992).
7. H. M. Kennett and A. E. Lee, *Surf. Sci.*, **48**: 591 (1975).
8. K. Radican, N. Berdunov, G. Manai, and V. Shvets, *Phys. Rev. B*, **75**: 155434 (2007).
9. M. Kamei, T. Obayashi, H. Tsunematsu et al., *Surf. Sci.*, **356**: 137 (1996).
10. T. Jirsak, M. Kuhn, and J. A. Rodriguez, *Surf. Sci.*, **457**: 254 (2000).
11. Y. Gotoh and E. Yanokura, *Surf. Sci.*, **287–288**: 979 (1993).
12. B. A. Chuikov, V. O. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii, and V. G. Sukretnyi, *Surf. Sci.*, **213**: 359 (1989).
13. В. Д. Осовский, Д. Ю. Балакин, Ю. Г. Птушинский, *УФЖ*, **54**: 1220 (2009).
14. E. Bauer and H. Poppa, *Surf. Sci.*, **127**: 243 (1983).