

01,08

Исследование начальной стадии окисления церия

© О.Г. Ашхотов¹, И.Б. Ашхотова¹, Т.Т. Магкоев²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

² Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

E-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в Редакцию 29 марта 2024 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2024 г.

Принята к публикации 12 апреля 2024 г.

С помощью электронной Оже-спектроскопии были исследованы начальные стадии окисления массивного образца церия при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме (парциальное давление кислорода 10^{-6} Па) после получения атомарно-чистой поверхности бомбардировкой ионами Ag^+ . Установлено, что вначале наблюдается хемосорбция при воздействии кислородом до 5 L, от 5 до 14 L происходит образование зародышей Ce_2O_3 , за которым следует коалесценция при экспозициях от 14 до 40 L. Процесс завершается образованием толстой оксидной пленки Ce_2O_3 .

Ключевые слова: поверхность, оксид, вакуум, адсорбция, хемосорбция, экспозиция, коалесценция.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58384.72

1. Введение

Церий является первым лантаноидным металлом, у которого имеются заполненные 4f-состояния. Энергия внутреннего уровня 4f почти такая же, как и у внешних уровней 5d и 6s, поэтому требуется небольшая энергия для изменения относительной занятости электронных уровней. Из-за низкого потенциала ионизации Ce обладает высокой электроположительностью. Поэтому он довольно чувствителен к внешним воздействиям, таким как температура, давление и химическая среда. Эта особенность позволяет проявлять множество интересных явлений, например, антиферромагнитные, сверхпроводящие [1] и др.

На практике церий используется в качестве катализаторов, в оптике, металлургии, а также в качестве добавок в керамики и стекла, люминофоры. Различные интерметаллиды состава Ln_xM_y (где $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ и др.) находят свое применение в виде тонких пленок в области нанотехнологии, постоянных магнитах, сверхпроводниках и композитных материалах, твердотельных лазерах, катализаторах и водородных аккумуляторах. Наконец, церий используется для пассивации металлов и полупроводников, что позволяет получать высококачественные пассивно-окисленные пленки [2].

Фундаментальное и практическое значение церия делает актуальной задачу изучения его поверхностных свойств. Начиная с 1980-х гг., поверхностные свойства церия изучались с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной Оже-спектроскопии. В литературе для церия, как и для многих лантаноидов, приведены Оже-спектры, полученные с поверхности пленок, напыленных в сверхвысоком вакууме на металлические подложки [3]. Несомненно,

эти результаты полезны, но было бы интересно изучить поверхность Ce массивного образца в различных состояниях, и в первую очередь, окисленную поверхность.

2. Экспериментальная часть

Исследуемый образец Ce (99.9%) вырезался из массивного куска металла и представлял собой пластину $10 \times 10 \times 1$ mm. Шлифовка и полировка поверхности из-за высокой химической активности выполнялась мелкозернистой наждачной бумагой в этаноле. Далее поверхность образца очищалась в шлюзовой камере скрайбированием алмазной иглой в среде аргона с последующим ионным (Ag^+ , 3000 eV, $2 \mu A/cm^2$) травлением в рабочей камере спектрометра.

Спектры были получены с помощью оже-спектрометра (энергоанализатор цилиндрическое „зеркало“), реализованного на базе сверхвысоковакуумной установки УСУ-4 [4]. Предельное остаточное давление в камере оже-спектрометра составляло $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Энергия зондирующего пучка электронов диаметром 1 mm составляла 2 keV при токе $1 \mu A$. Регистрация дифференциальных спектров выполнялась в интервале от 0 до 1000 eV при напряжении модуляции тормозящего потенциала амплитудой 2 V. После загрузки образца в рабочую камеру анализ показал наличие на поверхности кислорода и углерода, причем последний легко удалялся ионной бомбардировкой в течение нескольких минут. Для удаления кислорода процедура очистки выполнялась в течение одного часа. На рис. 1 приведен характерный спектр Оже, полученный в сверхвысоком вакууме 10^{-8} Па для атомарно-чистой поверхности Ce в диапазоне энергий 20–150 eV.

Результаты расчетов энергии оже-переходов E_{XYZ} в сравнении с экспериментальными данными

Оже-переход	Расчет E_{XYZ} по данным [8], eV	Эксперимент по данным [1], eV	Наши данные, eV
$N_3N_{4,5}P_1$	57.0	—	—
$N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$	68.0	68.5	67.2
$N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$	87.5	87.0	87.1
$N_3N_{4,5}N_{6,7}$	107.0	105.0	105.9
Межатомный переход	—	122.5	119.0

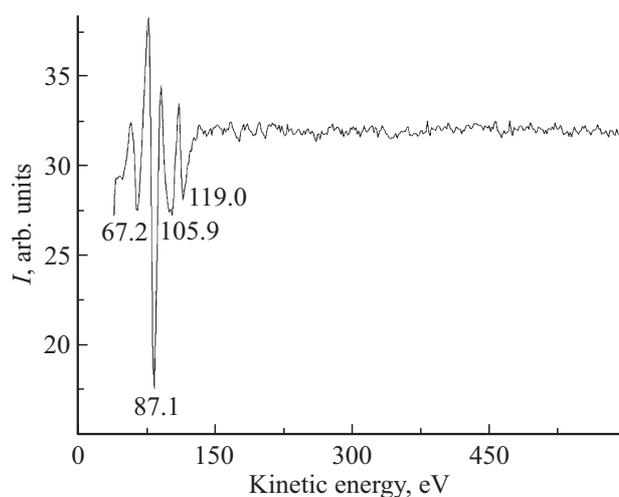


Рис. 1. Оже-спектр атомарно-чистой поверхности Ce.

В экспериментах по изучению начальной стадии окисления кислород вводили в рабочую камеру с помощью прецизионного натекателя, причем парциальное давление O_2 поддерживали на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ Pa. Для решения поставленной задачи была выбрана низкоэнергетическая часть спектра, как наиболее чувствительная к поверхности.

3. Результаты и их обсуждение

В литературе используются различные выражения для расчета кинетической энергии оже-электрона E_{XYZ} . В самом грубом приближении, когда не учитывается деформация электронной структуры из-за образования вакансий, энергия E_{XYZ} представляется как разность энергий связи уровней E_X , E_Y , E_Z , участвующих в переходе. Учесть изменения в структуре можно в приближении эквивалентных остовов [5], в котором полагается, что для внешних электронных оболочек появление остовой дырки эквивалентно увеличению заряда ядра на единицу. Чанг и Дженкинс [6] предложили учитывать этот эффект используя для Y- и Z-оболочек энергии связи как средние значения данного атома и следующего

за ним атома. В более корректном выражении [5] добавляется четвертое слагаемое, обусловленное энергией, связанной с процессами релаксации и перераспределения электронной плотности при электронных переходах. Однако последнее слагаемое, как показали расчеты для ряда металлов, дает вклад в кинетическую энергию оже-электрона $< 1\%$ [7]. Поэтому в настоящей работе использовалось выражение, предложенное в [6]:

$$E(Ce)_{XYZ} = E(Ce)_X - E(Ce)_Y - E(Ce)_Z,$$

где энергии связи $E(Ce)$ для Y- и Z-оболочек рассчитывались как средние значения $E(Ce)$ и соседнего атома $E(Pr)$, в связи с тем, что атом Ce после создания вакансии в X-оболочке находится в однократно ионизированном состоянии.

В настоящей работе для расчета кинетических энергий низкоэнергетических оже-переходов в церии были использованы энергии связи из [8]. Результаты расчетов приведены в таблице.

В наших экспериментах на Оже-спектрах наблюдались пики, обусловленные следующими переходами: $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ — 67.2 eV, $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ — 87.1 eV, $N_3N_{4,5}N_{6,7}$ — 105.9 eV (рис. 1). Следует отметить, что в [3] переход 87.1 eV интерпретирован как суперпозиция $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ и $N_{4,5}O_{2,3}V$. Считаем, что основной вклад в образование этого пика вносят электроны суперперехода Костера–Кронига (частный случай оже-перехода) $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$, как преобладающие над остальными из-за более высокой вероятности процесса.

Помимо перечисленных переходов наблюдался довольно интенсивный пик при 119.0 eV, энергия которого не зависела от энергии первичных электронов. Поэтому этот пик отнесли к междоатомным Оже-переходам.

Как видно из таблицы, для церия Оже-электроны образуются при генерации первичных вакансий на уровнях N_3 и $N_{4,5}$. Наиболее ярким был пик, обусловленный суперпереходом Костера–Кронига: $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ — 87.1 eV. Меньшая интенсивность $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ — 67.2 eV объясняется тем, что вероятность суперперехода Костера–Кронига значительно выше, чем в переходах Оже, так как заполнение первичной и вторичной вакансий происходит электронами одной оболочки, что при-

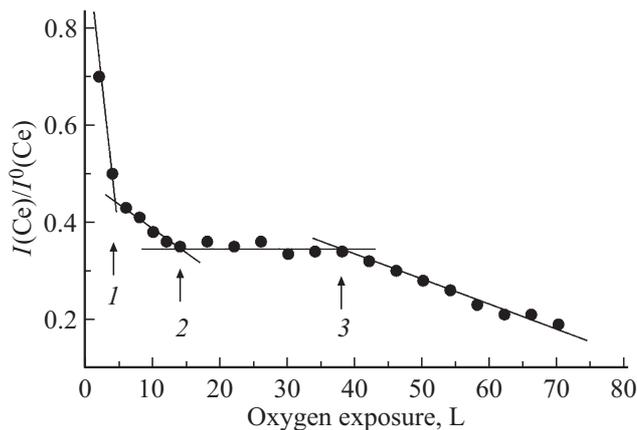


Рис. 2. Зависимость $I(\text{Ce})/I^0(\text{Ce})$ от экспозиции в среде кислорода при комнатной температуре.

водит к увеличению интенсивностей пиков. Наши данные хорошо согласуются с рассчитанными значениями переходов по данным [3,9]. При воздействии кислородом с парциальным давлением $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ Па энергетические положения пиков $\text{N}_{4,5}\text{O}_{2,3}\text{O}_{2,3}$, $\text{N}_{4,5}\text{O}_{2,3}\text{O}_{2,3}$, $\text{N}_{4,5}\text{N}_{6,7}$ $\text{N}_{6,7}$ не изменялись, но интенсивность этих пиков уменьшалась с увеличением воздействия кислородом.

Рис. 2 иллюстрирует изменение нормализованной амплитуды пика Ce — $\text{N}_{4,5}\text{N}_{6,7}\text{N}_{6,7}$ — 87.1 eV, начиная с атомарно-чистой поверхности в зависимости от времени воздействия кислородом. Экспозиция до 5 L приводит к значительному снижению отношения интенсивностей $I(\text{Ce})/I_0(\text{Ce})$, где $I_0(\text{Ce})$ — амплитуда оже-пика для атомарно-чистой поверхности Ce, до значения 0.45. От 5 до 14 L также отмечается заметный наклон кривой со снижением $I(\text{Ce})/I^0(\text{Ce})$ до 0.35. В интервале от 14 до ~ 40 L наблюдается область насыщения, и далее вновь появляется наклон.

Полученные результаты позволяют утверждать следующее. Взаимодействие кислорода с церием протекает по механизму роста тонких пленок Странского–Крастанова [10]. Как и в случае с пленками церия [1,3,11], появление кислорода на поверхности массивного образца Ce не приводит к химическим сдвигам низкоэнергетических пиков на спектрах, а профили оже-пиков не претерпевают заметных изменений. Вначале на атомарно-чистой поверхности наблюдается хемосорбция при воздействии кислородом до 5 L. По завершении формирования двумерного слоя (в интервале экспозиций от 5 до 14 L) происходит образование зародышей Ce_2O_3 с последующим трехмерным островковым ростом, за которым следует коалесценция при экспозициях от 14 до 40 L. Процесс завершается образованием толстой оксидной пленки Ce_2O_3 . Данный вывод подтверждается расчетами поверхностных концентраций после каждой экспозиции в кислороде. Таким образом, для церия существуют по меньшей мере три различные стадии окисления. Между тем, из данных рентгеновской фото-

электронной спектроскопии [11] следует, что дальнейшая выдержка в среде кислорода более 50 L приводит к образованию слоя CeO_2 , что авторы [11] подтверждают спектром Ce(3d), характерным для CeO_2 . В наших экспериментах выдержка в кислороде более 40 L не приводила к резким изменениям $I(\text{Ce})/I^0(\text{Ce})$, что свидетельствует об отсутствии трансформации Ce_2O_3 .

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания СОГУ Минобрнауки РФ (код научной темы: FEFN-2024-0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Yang, X. Wang, C. Jiang, H. Xiao, L. Lu. Surf. Interface Anal. **38**, 4, 498 (2006).
- [2] E.F. Latta, M. Ronay. J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 3, 1626 (1986).
- [3] J.C. Riviere, P.P. Netzer, G. Rosina, G. Strasser, J.A.D. Matthew. J. Electron Spectroscopy. Rel. Phenomena **36**, 4, 331 (1985).
- [4] О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. Крымшохалова. Физика металлов и металловедение **110**, 6, 579 (2010). [O.G. Ashkhotov, I.B. Ashkhotova, D.A. Krymshokhalova. Phys. Met. Metallogr. **110**, 6, 553 (2010)].
- [5] В.И. Троян, М.А. Пушкин, В.Д. Борман, В.Н. Тронин. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / Под ред. В.Д. Бормана. МИФИ, М. (2008). 260 с.
- [6] M.F. Chung, L.H. Jenkins. Surf. Sci. **26**, 2, 649 (1971).
- [7] В.В. Немощкаленко, В.Г. Алешин. Электронная спектроскопия кристаллов. Наук. думка, Киев (1976). 335 с.
- [8] Т.А. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Машиностроение, Л. (1981). 431 с. [T.A. Carlson. Photoelectron and Auger Spectroscopy. MOAC ser., Springer (1975)].
- [9] M. Campagna, G.K. Wertheim, Y. Baer. Photoemission in Solids II / Eds L. Ley, M. Cardona. Springer-Verlag, Berlin (1979). Ch. 4.
- [10] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. Введение в физику поверхности / Под ред. В.И. Сергиенко. Наука, М. (2006). 490 с.
- [11] G. Praline, V.E. Koel, R.L. Hance, H. Lee, J.M. White. J. Electron Spectroscopy. Rel. Phenomena **21**, 1, 17 (1980).

Редактор Е.В. Толстякова