

12,13

Начальные стадии взаимодействия с кислородом тонких пленок самария, выращенных на поверхности иридия

© Е.Ю. Афанасьева

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

E-mail: afanaseva@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2014 г.)

Методом термодесорбционной спектроскопии изучено взаимодействие с кислородом тонких (< 1 nm) пленок самария, напыленных на текстурированную иридиевую ленту. Атомы Sm, осажденные при $T = 300$ K, десорбируются тремя фазами, связанными с образованием субмонослойного покрытия самария на иридии, соединения самария с иридием и многослойной пленки самария. Взаимодействие с кислородом приводит к появлению новой фазы десорбции, связанной с образованием оксида самария. Окисление самария наблюдается в процессе экспозиции в кислороде уже при комнатной температуре. Повышение температуры иридиевой ленты, при которой происходит экспозиция в кислороде, до $T = 1100$ K приводит к образованию соединения самария с иридием. Далее в процессе взаимодействия с кислородом пленка соединения разрушается и на поверхности Ir растет оксид самария.

1. Введение

Наноразмерные кристаллы и пленки оксида самария (Sm_2O_3) являются перспективными материалами для ряда практических приложений. Полутонкий оксид самария благодаря высокой диэлектрической проницаемости рассматривается как альтернатива двуокиси кремния в нанoeлектронике [1]. Тонкие мембраны Sm_2O_3 используются в биосенсорах [2]. Системы, представляющие собой нанокристаллы Sm_2O_3 на переходных металлах, рассматриваются как эффективные катализаторы ряда химических реакций, в частности, реакции гидрирования CO [3,4]. В целом ряде работ, посвященных созданию модельных катализаторов данного типа, изучалось окисление тонких (до нескольких монослоев) пленок самария, напыленных на поверхность переходных металлов платиновой группы: Ru(001) [5–7]; Rh(100) [3,8]; Pt(111) [9]. Окисление Sm проводилось как в атмосфере кислорода [3,9] так и в атмосфере CO [5–7]. В системах Sm–Ru(001) и Sm–Rh(100) при повышенных температурах наблюдалось образование пленки интерметаллического соединения самария с подложкой. В процессе взаимодействия с O_2 или CO это соединение разрушалось и происходило селективное окисление атомов самария. Данные о взаимодействии самария и кислорода на поверхности других переходных металлов ограничены. В работе [10] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучалась совместная адсорбция самария и кислорода на грани Mo(211). Образование оксида Sm_2O_3 при комнатной температуре регистрировалось в случае, когда самарий и кислород наносились одновременно. В случае их последовательной адсорбции образование оксида при $T = 300$ K не наблюдалось. Термодесорбция Sm с окисленного вольфрама рассматривалась в работе [11]. Было установлено, что самарий восстанавливает вольфрам из

его окислов. Адсорбция самария на иридии и иридии, покрытом пленкой графена, изучалась в работах [12,13].

Целью настоящей работы является исследование особенностей роста тонких пленок Sm на поверхности иридия в интервале покрытий от субмонослойных до нескольких монослоев и кинетики их окисления в атмосфере кислорода.

2. Экспериментальная техника

Измерения проводились методом термодесорбционной спектроскопии в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов не хуже 10^{-10} Torr. Регистрация продуктов термодесорбции осуществлялась импульсным времяпролетным масс-спектрометром с ионизацией пролетающих частиц электронным ударом; детали экспериментальной установки и методика измерений описаны в [14]. Поток десорбирующихся атомов Sm регистрировался по току ионов Sm^+ , а поток молекул SmO — по току ионов SmO^+ .

В качестве подложек использовались текстурированные иридиевые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (111), имеющие размеры $0.02 \times 1.5 \times 40$ mm, нагреваемые прямым пропусканием электрического тока. Очистка лент от углерода проводилась по стандартной методике путем отжига в атмосфере кислорода при давлении $P \sim 10^{-5}$ Torr и температуре лент $T = 1500$ K и последующем кратковременном отжиге в сверхвысоком вакууме при $T = 2200$ K. Как показано в [15], после такой очистки на поверхности регистрируются только Оже-пики иридия; степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляет 99.5%; работа выхода поверхности — 5.75 eV. Самарий напылялся из источника, представлявшего собой танталовую трубку диаметром 2 mm и длиной 35 mm с толщиной стенок 0.02 mm, заваренную с обоих концов, в

которую непосредственно перед откачкой были помещены образцы самария. Для равномерного напыления Sm на ленту в трубке по всей длине были сделаны отверстия диаметром 0.3 mm. Трубка нагревалась пропусканием постоянного электрического тока. Окисление напыленной пленки самария осуществлялось при постоянной температуре и давлении кислорода 10^{-6} – 10^{-5} Torr, после окисления кислород откачивали. Температуру ленты определяли с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты к комнатной температуре. Зависимость температуры ленты от времени нагрева была близка к линейной; скорость нагрева могла изменяться от 20 до 2000 K/s.

3. Результаты

Термодесорбционные спектры Sm с Ir, полученные после напыления атомов самария на иридиевую ленту до различных начальных концентраций, представлены на рис. 1, *a* и 1, *b*. Из рисунков видно, что с увеличением концентрации Sm на термодесорбционных кривых последовательно появляются три максимума: β_3 , β_2 и β_1 . Подобные термодесорбционные спектры атомов Sm с иридия наблюдались в работе [12], в которой была определена концентрация атомов самария в β_3 -фазе десорбции: $N = 0.8 \cdot 10^{14}$ at/cm². На рис. 1 концентрация напыленного на иридий самария представлена в единицах степени покрытия $\theta = N/N_m$, где $N_m \sim 8.75 \cdot 10^{14}$ at/cm² — концентрация атомов Sm в двумерной гексагональной структуре с параметрами, равными грани (0001) объемной решетки α -Sm [16]. Следует отметить, что несогласованные с подложкой гексагональные и псевдогексагональные плотноупакованные структуры в монослое наблюдались при комнатной температуре в процессе адсорбции атомов самария на различных гранях тугоплавких переходных металлов: Sm–Mo(110) [17]; Sm–W(100) [18]; Sm–Mo(111) [19]. После заполнения β_3 -фазы с небольшой сорбционной емкостью начинается рост β_2 -фазы, а при $\theta \geq 2$ наблюдается заполнение β_1 -фазы десорбции Sm с Ir. Положение этой фазы на температурной шкале, а также ее неограниченный рост позволяют сделать вывод, что она соответствует испарению атомов Sm из трехмерных образований самария. Энергия активации десорбции, определенная по фронту β_1 -фазы в приближении нулевого порядка кинетики десорбции, составила $E = 2.4 \pm 0.2$ eV. Это значение близко к значению теплоты сублимации металлического самария (2.14 eV) [20]. Фаза β_2 также неограниченно растет в условиях данного эксперимента, причем фронты термодесорбционных кривых для этой фазы совпадают (рис. 1, *a*), что указывает на нулевой порядок кинетики десорбции. Энергия активации десорбции, определенная из графика логарифмической зависимости потока dN/dt от обратной температуры $1/T$, составила $E = 3.8 \pm 0.2$ eV. Эта фаза, по нашему мнению,

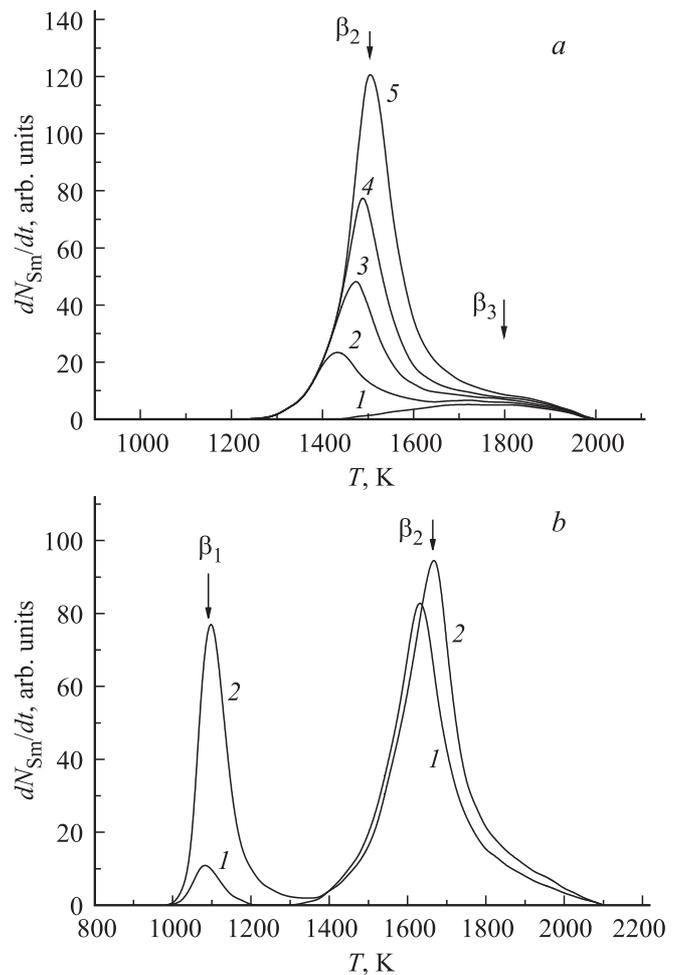


Рис. 1. Термодесорбционные спектры атомов Sm с Ir для различных значений начальной степени покрытия θ . *a*: 1 — 0.07, 2 — 0.17, 3 — 0.25, 4 — 0.37, 5 — 0.55; *b*: 1 — 2.0, 2 — 3.6. Температура адсорбции $T = 300$ K. Скорость нагрева 350 K \cdot s⁻¹.

связана с десорбцией атомов Sm из образовавшегося в процессе нагрева при регистрации термодесорбционных спектров объемного соединения самария с иридием. На существование соединений SmIr₂ и Sm₅Ir₂ указывается в [21,22].

На рис. 2 представлены графики зависимости количества атомов самария, десорбирующихся в различных фазах термодесорбции, от времени напыления. При совсем малых напыленных дозах ($\theta \leq 0.1$) наблюдается только β_3 -фаза, количество Sm в которой быстро достигает насыщения. При дальнейшем увеличении дозы появляется β_2 -фаза, количество Sm в которой растет линейно в зависимости от времени предварительного напыления до $\theta \sim 2$. При еще больших напыленных дозах зависимость отклоняется от линейной и одновременно начинается рост β_1 -фазы десорбции. Фаза β_3 связана, по-видимому, с десорбцией хемосорбированных на поверхности Ir атомов Sm. Далее с увеличением начальной степени покрытия θ атомы Sm в процессе

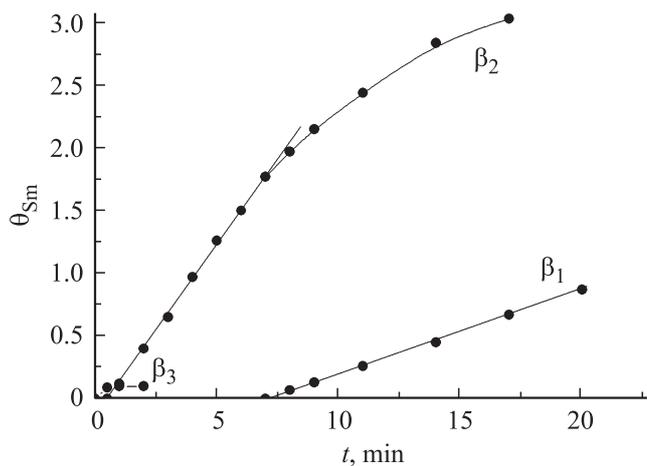


Рис. 2. Зависимости количества атомов самария (в единицах θ), десорбирующихся в различных фазах термодесорбции, от времени напыления. Температура адсорбции $T = 300$ К.

нагрева диффундируют в приповерхностную область ленты с образованием соединения. Скорость реакции (при напыленных дозах не превышающих нескольких монослоев) превышает скорость десорбции из трехмерных образований самария; в самом деле, вплоть до $\theta \sim 2$ практически весь Sm десорбируется в β_2 -фазе, связанной с десорбцией из соединения. По мере увеличения начальной концентрации атомов самария рост β_2 -фазы замедляется, поскольку не все напыленные при $T = 300$ К атомы самария с ростом θ успевают вступить в реакцию с иридием за время нагрева до температуры десорбции из объемных образований. В результате этого процесса наблюдается β_1 -фаза десорбции.

На рис. 3 и рис. 4 представлены термодесорбционные спектры атомов Sm с Ir ленты после выдержки в течение различных времен в кислороде ($P \sim 10^{-6}$ Torr) при $T = 300$ К (кривые 1 и 2, рис. 3) и $T = 1100$ К (кривые 1 и 2, рис. 4) предварительно напыленной на Ir пленки Sm до степени покрытия $\theta = 1.2$. Взаимодействие напыленного на иридий самария с кислородом приводит к появлению нового термодесорбционного пика β_4 . Также следует отметить, что после экспозиции в кислороде в процессе термодесорбции наряду со слетом атомов Sm наблюдается слет молекул SmO, которые десорбируются в одной фазе. Спектр термодесорбции молекул SmO представлен на рис. 4 (кривая 3). Десорбирующиеся молекулы SmO могут являться продуктом диссоциативного испарения полупрозрачного оксида самария (Sm_2O_3), поскольку известно, что Sm_2O_3 в парах образует монооксид (SmO), атомарный кислород и атомы металла [23]. Как видно из рис. 4, положение фазы десорбции SmO на температурной шкале совпадает с положением β_4 -фазы десорбции атомов Sm. Этот факт дает основание считать, что атомы самария, регистрируемые в процессе термодесорбции в высокотемпературной β_4 -фазе, могут быть как непосредственно продуктом диссоциативного испарения полупрозрачного оксида

самария, так и появляться в результате диссоциации молекул SmO при ионизации электронным ударом в источнике масс-спектрометра.

С увеличением времени выдержки в кислороде пленки самария при $T = 300$ К (кривые 1 и 2, рис. 3) и $T = 1100$ К (кривые 1 и 2, рис. 4) происходит уменьшение количества самария, десорбирующегося в β_2 -фазе (десорбция из соединения Sm с Ir) и увеличение количества Sm, десорбирующегося в β_4 -фазе (десорбция из оксида). Очевидно, что окисление пленки самария в атмосфере кислорода происходит уже при комнатной температуре.

На рис. 5 представлены зависимости количества десорбирующихся молекул SmO от времени выдержки в

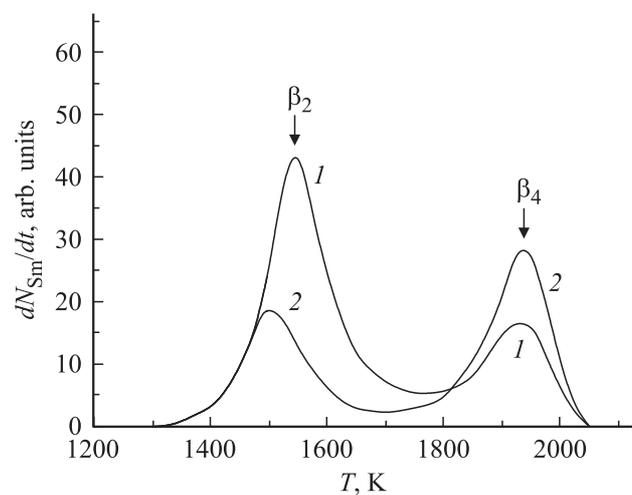


Рис. 3. Термодесорбционные спектры атомов Sm с Ir для начальной степени покрытия $\theta = 1.2$ и различных времен последующей выдержки при комнатной температуре в кислороде ($P \sim 10^{-6}$ Torr) t , min: 1 — 6, 2 — 16. Температура адсорбции Sm $T = 300$ К. Скорость нагрева 350 К \cdot с $^{-1}$.

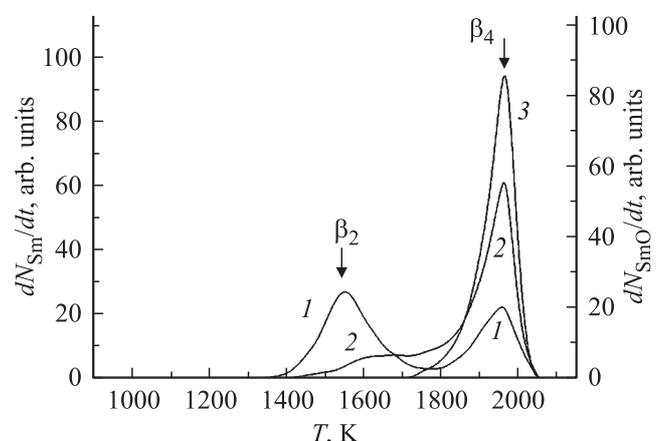


Рис. 4. Термодесорбционные спектры атомов Sm (1 и 2) и молекул SmO (3) для начальной степени покрытия $\theta = 1.2$ и различных времен последующей выдержки при $T = 1100$ К в кислороде ($P \sim 10^{-6}$ Torr) t , min: 1 — 6; 2, 3 — 16. Температура адсорбции Sm $T = 300$ К. Скорость нагрева 350 К \cdot с $^{-1}$.

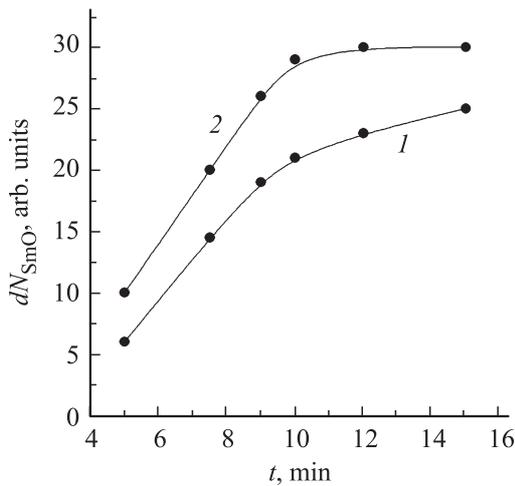


Рис. 5. Зависимости количества десорбирующихся молекул SmO от времени выдержки в атмосфере кислорода ($P \sim 5 \cdot 10^{-6}$ Torr) пленки самария с начальной степенью покрытия $\theta = 1.5$ при различных температурах: 1 — 300 К; 2 — 1100 К.

атмосфере кислорода ($P \sim 5 \cdot 10^{-6}$ Torr) пленки самария с $\theta = 1.5$ при $T = 300$ К (кривая 1) и $T = 1100$ К (кривая 2). Количество десорбирующихся молекул SmO в случае окисления при $T = 1100$ К растет линейно с увеличением времени окисления, достигая насыщения. Линейная зависимость дает основание считать, что лимитирующей стадией в процессе окисления является не диффузия атомов кислорода, а реакция на межфазной границе оксид/интерметаллическое соединение. Когда кривая 2 (рис. 5) выходит в насыщение, на термодесорбционных спектрах Sm с иридия пропадает β_2 -фаза, соответствующая десорбции из интерметаллида, и остается только β_4 -фаза (десорбция из оксида). Таким образом, при $T = 1100$ К пленка соединения самария с иридием полностью разрушается и образуется оксид самария. Энергия активации десорбции молекул SmO, определенная по фронту термодесорбционного пика в приближении нулевого порядка кинетики десорбции оказалась равной $E = 5.4 \pm 0.2$ eV. Это значение совпадает со значением энергии активации десорбции молекул SmO с окисленного вольфрама [11].

4. Обсуждение результатов

На термодесорбционных спектрах атомов самария с иридиевой ленты наблюдаются три фазы. Низкотемпературная фаза (β_1) связана с десорбцией из трехмерных образований самария, высокотемпературная (β_3 -фаза) связана с десорбцией из субмонослойной пленки, β_2 -фаза — с десорбцией из соединения самария с иридием. Подобные трехфазные термодесорбционные спектры приведены в работе [12], в которой изучалась адсорбция самария на иридии. Десорбцию Sm в высокотемпературной и низкотемпературной фазах авторы [12]

также связывают с десорбцией из адсорбированного состояния и многослойной пленки, однако десорбцию из фазы, аналогичной β_2 -фазе десорбции, — с десорбцией из трехмерных кристаллитов, образующихся на дефектных участках подложки. Полученная разница в значениях энергии активации десорбции в фазах β_2 и β_1 (3.8 и 2.4 eV) не дает нам основания считать такое объяснение корректным. Фаза β_2 связана, по нашему мнению, с десорбцией атомов Sm из соединения с иридием, которое образуется при нагреве ленты в процессе регистрации термодесорбционных спектров. Так образование интерметаллических соединений наблюдалось в ряде работ, в которых изучалась адсорбция Sm на металлах платиновой группы. В [3] соединение получали после напыления пленки самария толщиной $\theta = 2.9$ на поверхность Rh(100) и последующего отжига при $600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$. В системе Sm–Ru(001) [7] образование интерметаллида происходило в диапазоне температур от 450 до 850 К. Образование соединений в этих работах регистрировалось по сдвигу 3d-линий Sm [3] и 3d-линий Ru [7] в рентгеновских фотоэлектронных спектрах.

Следует отметить, что интерметаллическое соединение образуется на поверхности иридия только в том случае, когда на поверхности иридия концентрация атомов Sm достигает значения $N \sim 0.8 \cdot 10^{14}$ at/cm². При изучении адсорбции атомов самария на поверхности Ru(001) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [24] в субмонослойном диапазоне покрытий при $T = 500$ К также не наблюдалось образование соединения. Для начала роста интерметаллида требовался прогрев пленки самария с $\theta \geq 1$.

Взаимодействие напыленного на иридиевую ленту самария с кислородом сопровождается при термодесорбции появлением в масс-спектре ионов SmO⁺. Молекулы SmO десорбируются в одной фазе с энергией активации десорбции $E = 5.4 \pm 0.2$ eV и могут являться продуктом диссоциативного испарения оксида Sm₂O₃, образующего в газовой фазе молекулы SmO, атомарный кислород и атомы Sm.

Для образования интерметаллического соединения требуются повышенные температуры, поэтому в случае, когда окисление проводится при $T = 300$ К, кислород взаимодействует с атомами Sm, не вступившими в реакцию с иридием. В случае, когда окисление Sm происходит при $T = 1100$ К, образуется интерметаллид, далее кислород взаимодействует с атомами самария из соединения. Происходит селективное окисление самария, в результате которого на поверхности иридия образуется оксид самария. Скорость образования интерметаллического соединения уже при $T = 1000$ К существенно превышает скорость окисления, поскольку все атомы Sm из напыленной пленки с начальным покрытием $\theta < 2$ вступают в реакцию с иридием за время нагрева до температуры десорбции в β_1 -фазе ($T \sim 1000$ К) при регистрации термодесорбционных спектров. Это время составляет несколько секунд, а время полного окисления

при $T = 1100$ К самария из пленки соединения, образующейся после напыления Sm с начальным покрытием $\theta = 1.5$, достигает 10 min (рис. 5, кривая 2).

5. Заключение

Атомы самария с начальной концентрацией $N \leq 0.8 \cdot 10^{14}$ at/cm² десорбируются с поверхности иридия из хемосорбированного состояния. При $N > 0.8 \cdot 10^{14}$ at/cm² атомы Sm в процессе нагрева при регистрации термодесорбционных спектров диффундируют в приповерхностный слой и образуют соединение с иридием. Энергия активации десорбции атомов самария из соединения $E = 3.8 \pm 0.2$ eV. По мере увеличения начальной концентрации атомов Sm не все осажденные атомы самария успевают вступить в реакцию с иридием за время нагрева и для $\theta \geq 2$ регистрируется десорбция самария из трехмерных образований Sm, энергия активации десорбции из которых составляет $E = 2.4 \pm 0.2$ eV. При адсорбции кислорода окисление самария наблюдается при комнатной температуре. Увеличение температуры, при которой происходит экспозиция в кислороде, до $T = 1100$ К, приводит к образованию соединения самария с иридием, пленка соединения вступает в реакцию с кислородом и разрушается, оставляя иридий с оксидом самария на поверхности, устойчивым до высоких температур. Энергия активации десорбции молекул SmO составляет $E = 5.4 \pm 0.2$ eV.

Список литературы

- [1] C. Constantinescu, V. Ion, A.C. Galca, M. Dinescu. *Thin Solid Films* **520**, 6393 (2012).
- [2] J.-C. Wang, Y.-H. Lin, Y.-R. Ye, C.-S. Lai, C.-F. Ai, W.-F. Tsai. *Sen. Actuators B* **191**, 666 (2014).
- [3] J. Zhu, Y. Ma, S. Zhuan. *Surf. Sci.* **603**, 1802 (2009).
- [4] T.-D. Nguyen, D. Mrabet, T.-O. Do. *J. Phys. Chem. C* **112**, 15226 (2008).
- [5] T. Kuriyama, K. Kunimori, H. Nozoye. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11172 (1997).
- [6] T. Kuriyama, K. Kunimori, H. Nozoye. *Surf. Sci.* 402–404, 178 (1998).
- [7] G.R. Rao, H. Nozoye. *Bull. Mater. Sci.*, **24**, 583 (2001).
- [8] Z. Jiang, W. Zhou, D. Tan, R. Zhai, X. Bao. *Surf. Sci.* **565**, 269 (2004).
- [9] J.-H. Jhang, A. Schaefer, W. Cartas, S. Epuri, M. Bäumer, J.F. Weaver. *J. Phys. Chem. C* **117**, 21396 (2013).
- [10] M. Kuchowicz. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4818 (2010).
- [11] Е.Ю. Афанасьева. *Письма в ЖТФ* **33**, 6, 63 (2007).
- [12] Р.М. Абдуллаев, А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов. *ФТТ* **20**, 2343 (1978).
- [13] А.К. Оруджов, А.О. Дашдемиров. *Физика Металлов и Металловедение* **107**, 58 (2009).
- [14] Е.Ю. Афанасьева. *ЖТФ* **83**, 6, 17 (2013).
- [15] Е.В. Рутков, Н.Р. Галль. *ФТП* **43**, 1297 (2009).
- [16] М.В. Логинов, М.А. Митцев, В.А. Плешков. *ФТТ* **34**, 3125 (1992).
- [17] A. Stenborg, E. Bauer. *Surf. Sci.* **189**, 570 (1987).
- [18] А.П. Казанцев, М.А. Митцев. *ФТТ* **33**, 1986 (1991).
- [19] M. Kuchowicz, R. Szukiewich, S. Stepanovsky, J. Kolaczkiwicz. *Surf. Sci.* **602**, 3043 (2008).
- [20] Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. *Металловедение редкоземельных металлов*. Наука, М. (1975). 272 с.
- [21] Р.П. Эллиот. *Структуры двойных сплавов*. Первое дополнение. *Металлургия*, М. (1970). С. 136.
- [22] *Диаграммы состояний двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева*. *Машиностроение*, М. (2001). С. 115.
- [23] Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. *Испарение оксидов*. Наука, М. (1997). С. 492.
- [24] G.R. Rao, Y. Kadowaki, H. Kondoh, H. Nozoye. *Surf. Sci.* **327**, 293 (1995).