

Адсорбция золота на окисленном вольфраме

© Е.Ю. Афанасьева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: afanaseva@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Методом термодесорбционной спектроскопии изучена кинетика адсорбции и десорбции атомов золота с поверхности тонкой (< 2 нм) пленки окислов, выращенной на текстурированной W-ленте с преимущественным выходом грани (100), в широком диапазоне покрытий. В термодесорбционных спектрах атомов Au с окисленного W наблюдается одна фаза десорбции. Энергия активации десорбции атомов Au с окислов вольфрама меньше теплоты сублимации золота и при концентрации атомов адсорбата на поверхности, соответствующей степени покрытия $\theta_s = 2.38$, она составляет $E = 3.1$ eV. Пленка золота на окисленном вольфраме при комнатной температуре растет в виде трехмерных островков. Коэффициент прилипания атомов золота при $T = 300$ К близок к единице в диапазоне степени покрытия $0.5 < \theta_s < 2.5$.

Введение

Изучение взаимодействия атомов металлов с поверхностью окислов представляет большой интерес в связи с применением систем металл–окисел в различных технических устройствах и технологических процессах. Явления, сопровождающие такое взаимодействие, имеют место, в частности, в гетерогенном катализе [1], где широко используются катализаторы, представляющие собой адсорбированные на окислах нанокластеры металлов. Эффективность работы катализатора во многом зависит от размеров кластеров и их плотности на поверхности окисла. Зачастую островковые покрытия с изначально высокой дисперсностью в процессе работы катализаторов при повышенных температурах меняют свою структуру: островки сливаются, их размеры увеличиваются, а их число на единицу поверхности уменьшается. Это приводит к выходу катализаторов из строя. Поэтому изучение процессов адсорбции, десорбции, поверхностной миграции атомов металлов на поверхности окислов имеет не только научное, но и большое практическое значение.

В последние два десятилетия появилось значительное число работ, посвященных изучению закономерностей роста металлических пленок и кластеров на поверхности окислов. В большинстве случаев этот рост происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия. В этом случае кинетика в значительной степени определяет морфологию растущей пленки. Знание параметров, входящих в уравнения для скоростей процессов, протекающих на поверхности окислов при напылении атомов металлов, необходимо для понимания этих закономерностей. Для различных систем металл–окисел были измерены такие характеристики как теплоты адсорбции, энергии активации десорбции, коэффициенты прилипания.

Значения теплот адсорбции щелочных и щелочноземельных металлов: Li на MgO (2.69 eV) [2] и Ca на MgO (4.25 eV) [3], измеренные с помощью метода калоримет-

рии, а также энергии активации десорбции для Na на SiO₂ (2.7 eV) [4], Cs на TiO₂ (2.15 eV) [5], измеренные по методу термодесорбционной спектроскопии (ТДС) в диапазоне субмонослойных покрытий, оказались больше значений теплот сублимации металлов (1.75 eV, 1.84 eV, 1.12 eV, 0.81 eV) [6] и по мере увеличения концентрации адатомов на поверхности окислов приближались к этим значениям.

Изучение адсорбции атомов редкоземельных металлов (европия и самария) [7,8] на окисленном вольфраме по методу термодесорбционной спектроскопии показало, что значения энергии активации десорбции для этих элементов равны 4.0 eV и 5.4 eV соответственно. При малых покрытиях ($\theta < 0.1$) они превышают не только значения теплот сублимации этих металлов (1.84 eV, 2.14 eV) [6] но и энергию активации десорбции атомов Eu (3.0 eV) [7] и теплоту адсорбции атомов Sm (5.0 eV) [9] при тех же покрытиях на вольфраме.

С помощью метода калориметрии были измерены теплоты адсорбции атомов благородных металлов (Cu и Ag) на MgO [10]. Их значения составили 2.48 eV и 1.82 eV при $\theta < 0.01$. По методу термодесорбционной спектроскопии была определена энергия активации десорбции атомов меди с Al₂O₃ (2.12 eV) для $\theta = 0.2$. Эти значения росли по мере увеличения концентрации адатомов до значений теплот сублимации меди (3.49 eV) и серебра (2.95 eV) [6].

Коэффициент прилипания атомов Cu на SiO₂, измеренный с использованием метода термодесорбционной спектроскопии, в интервале температур 90–400 К имел значения $S = 0.6–0.1$. При комнатной температуре его значение составляло $S = 0.3$ [11]. Этот результат подтвердили измерения, выполненные в работе [12] с помощью метода рассеяния ионов средних энергий. Начальные коэффициенты прилипания атомов Cu на SiO₂ и MgO при комнатной температуре оказались равными 0.35 и 0.5 соответственно. Однако в работе [13] приводятся несколько отличные данные. Коэффициенты прилипания, измеренные при помощи метода ТДС,

для атомов меди на подложках из Al_2O_3 и MgO при $T = 300 \text{ K}$, имели значения, близкие к единице: $S = 0.84$ и $S = 0.82$ соответственно.

Адсорбция атомов Cu , Ag и Pb на MgO изучалась в работе [10], где по методу прямой регистрации десорбционного потока были получены значения коэффициентов прилипания при комнатной температуре 0.997, 0.943 и 0.7 для Cu , Ag и Pb соответственно.

Аномально низкое значение начального коэффициента прилипания было получено независимо двумя различными методами только для системы Cu-SiO_2 . Природу этого явления авторы [12,13] объясняют слабой связью атомов Cu с поверхностью окисла. Атомы адсорбата термализуются на подложке и мигрируют по поверхности, имея соизмеримые вероятности десорбироваться или быть захваченными адсорбционным центром с большей энергией связи. Таким центром может быть дефект на поверхности или другой атом меди (кластер из атомов). Низкая энергия связи атомов Cu с поверхностью SiO_2 , по мнению авторов [12], может быть связана с заполненной d -оболочкой меди и заполненными зонами окисла. Таким образом, можно ожидать аналогичные низкие значения коэффициента прилипания для других благородных металлов на некоторых окислах.

В работе [14] изучалась адсорбция атомов золота на WO_3 . Концентрация атомов Au на поверхности определялась комбинацией методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Калибровка падающего на поверхность потока атомов золота осуществлялась с помощью кварцевого резонатора. Было найдено значение коэффициента прилипания Au на WO_3 $S = 0.5$.

Подобный эффект снижения адсорбционной активности вольфрама по отношению к Eu наблюдался нами после окисления W [7]. Коэффициент прилипания, измеренный с помощью метода ТДС для $\theta_s = 1.4$, уменьшался с увеличением времени окисления вольфрама и достигал минимального значения $S = 0.4$.

В настоящей работе исследована адсорбция золота на поверхности окисленного вольфрама по методу ТДС, позволяющим напрямую измерять концентрации адсорбированных на поверхности атомов.

Экспериментальная техника

Исследования проводились с помощью метода ТДС. Продукты термодесорбции регистрировались с помощью импульсного времяпролетного масс-спектрометра [15]. Поток атомов Au регистрировался по току ионов Au^+ , которому в масс-спектре соответствовала массовая линия 197. Подложками служили текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100), имеющие размеры $0.01 \times 1 \times 30 \text{ mm}$. Очистка лент от углерода проводилась по стандартной методике путем отжига в кислороде при давлении $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ Torr}$ и при температуре

ленты $T = 1600 \text{ K}$ в течение нескольких часов. Кислород затем удалялся с поверхности ленты прогревом до $T = 2600 \text{ K}$ в течение нескольких секунд после его откачки. Давление остаточных газов в установке не превышало 10^{-10} Torr .

Источник атомов Au представлял собой заваренную с обоих торцов трубку из танталовой фольги диаметром 2 mm и длиной 30 mm с толщиной стенок 0.02 mm , в которую помещались куски золотой проволоки. Вдоль длины трубки были сделаны шесть отверстий диаметром 0.3 mm , чтобы обеспечить равномерное запыление W -ленты золотом. Источник нагревался пропусканием постоянного электрического тока. Градуировку температуры вольфрамовой ленты осуществляли с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты. Скорость нагрева ленты во время термодесорбции была постоянной и составляла 200 K/s .

Окисление вольфрамовых лент проводилось при температуре $T = 900 \text{ K}$ и давлении кислорода $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ в течение 15 min (в данных условиях окисления наблюдался рост объемных окислов вольфрама: WO_2 и WO_3 [16]). Процедура измерений термодесорбционных спектров атомов золота с окисленного W состояла в следующем: сначала проводилось окисление вольфрама, затем температура ленты понижалась до комнатной, производилась откачка кислорода из рабочей камеры, включался источник золота, проводилось напыление, источник атомов золота выключался и производилась высокотемпературная вспышка с измерением потока десорбирующихся атомов.

Экспериментальные результаты

Термодесорбция Au с $\text{W}(100)$

На рис. 1 приведены термодесорбционные спектры атомов Au с W для различных значений начальной степени покрытия. Степень покрытия выражена в единицах $\theta_s = N_{\text{ads}}/N_s$, где N_{ads} — число адатомов золота, N_s — поверхностная концентрация атомов W на грани (100) ($\sim 10^{15} \text{ at/cm}^2$). Золото напыляли при температуре подложки $T = 300 \text{ K}$. По мере увеличения концентрации напыленного золота происходит последовательное заполнение двух фаз десорбции: высокотемпературной и низкотемпературной. Высокотемпературная фаза с ростом степени покрытия насыщается, а низкотемпературная фаза растет неограниченно. Аналогичное поведение термодесорбционных спектров атомов Au с грани $\text{W}(100)$ ранее было обнаружено в работе [17], в которой поток атомов золота был измерен с помощью кварцевого резонатора. Концентрация атомов Au , соответствующая насыщению высокотемпературной фазы, оказалась равной 10^{15} at/cm^2 и была связана с образованием монослоя. В работе [18] на зависимости амплитуды Оже-пика золота от времени напыления

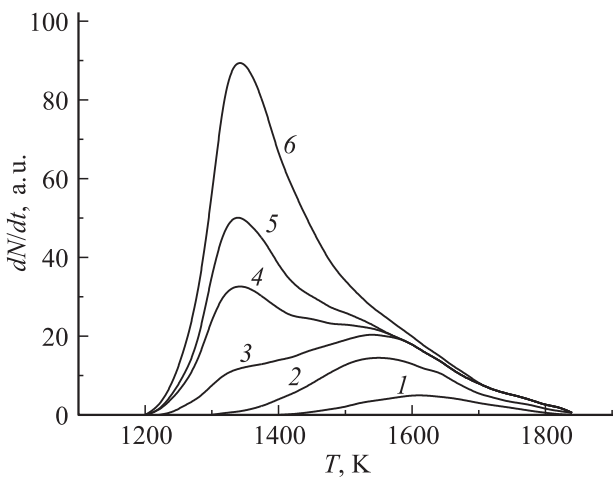


Рис. 1. Термодесорбционные спектры атомов Au с W для различных значений начальной степени покрытия θ_s : 1 — 0.2, 2 — 0.62, 3 — 1.2, 4 — 1.8, 5 — 2.38, 6 — 3.52. Температура адсорбции $T = 300$ K, скорость нагрева 200 K · s⁻¹.

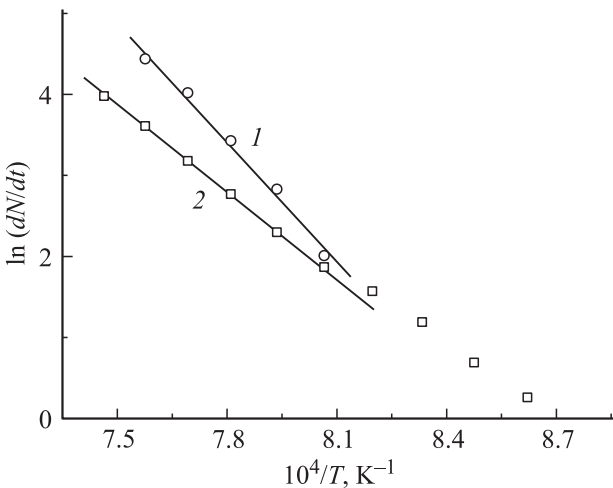


Рис. 2. Зависимости $\ln(dN/dt)$ от T^{-1} : 1 (□) — для начальной степени покрытия вольфрама золотом $\theta_s = 3.52$, 2 (○) — для начальной степени покрытия окисленного вольфрама золотом $\theta_s = 2.38$.

абсолютно калиброванным потоком атомов золота по достижении поверхностной концентрации 10^{15} at/cm² наблюдался первый излом. Время заполнения высокотемпературной фазы десорбции в настоящей работе было использовано для абсолютной калибровки потока атомов золота на вольфрамовую ленту, а площадь под соответствующим пиком — для определения числа десорбировавшихся с поверхности при термодесорбции атомов. По данным работы [18] при дальнейшем напылении Au после заполнения нескольких монослоев наблюдался рост трехмерных кристаллитов с объемными свойствами. Поскольку число атомов золота, десорбирующихся в низкотемпературной фазе, растет неограниченно с ростом экспозиции, можно полагать, что она является

результатом десорбции золота из трехмерных образований и кинетика десорбции близка к нулевому порядку. Для этой фазы десорбции на рис. 2 приведен график зависимости $\ln(dN/dt)$ от T^{-1} . График хорошо аппроксимируется прямой линией, из угла наклона которой было определено значение энергии активации десорбции атомов Au в этой фазе $E = 4.0 \pm 0.2$ eV, которое несколько выше значения теплоты сублимации золота 3.82 eV [6]. Уже начиная с самых малых концентраций Au на поверхности, максимумы термодесорбционных спектров с увеличением ϑ_s смещаются в область низких температур, что указывает на наличие отталкивательных латеральных взаимодействий в адсорбированном слое. Наличие такого взаимодействия уже при малых значениях степени покрытия проявляется на графиках зависимости $\ln((dN/dt)/N^{\nu})$, которые при любом возможном порядке кинетики десорбции (ν) нельзя аппроксимировать прямыми.

Термодесорбция Au с окисленного вольфрама

На рис. 3 приведены термодесорбционные спектры атомов Au с окисленного W для различных значений начальной степени покрытия поверхности θ_s . Напыление проводилось при комнатной температуре. На спектрах присутствует только один термодесорбционный пик. С увеличением концентрации атомов золота на поверхности фронт термодесорбционного пика и его максимум смещаются в область высоких температур. На рис. 2 приведен график зависимости $\ln(dN/dt)$ от T^{-1} для этой фазы десорбции с начальным покрытием $\theta_s = 2.38$. На графике можно выделить два участка, первый из которых хорошо аппроксимируется прямой. Энергия активации десорбции, вычисленная из угла наклона прямой, составила $E = 3.1 \pm 0.1$ eV.

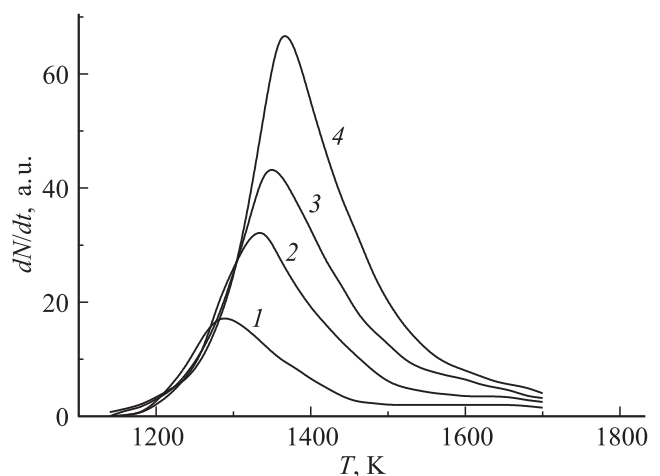


Рис. 3. Термодесорбционные спектры атомов Au с окисленного W для различных значений начальной степени покрытия θ_s : 1 — 0.57, 2 — 1.3, 3 — 1.7, 4 — 2.38. Температура адсорбции $T = 300$ K, скорость нагрева 200 K · s⁻¹.

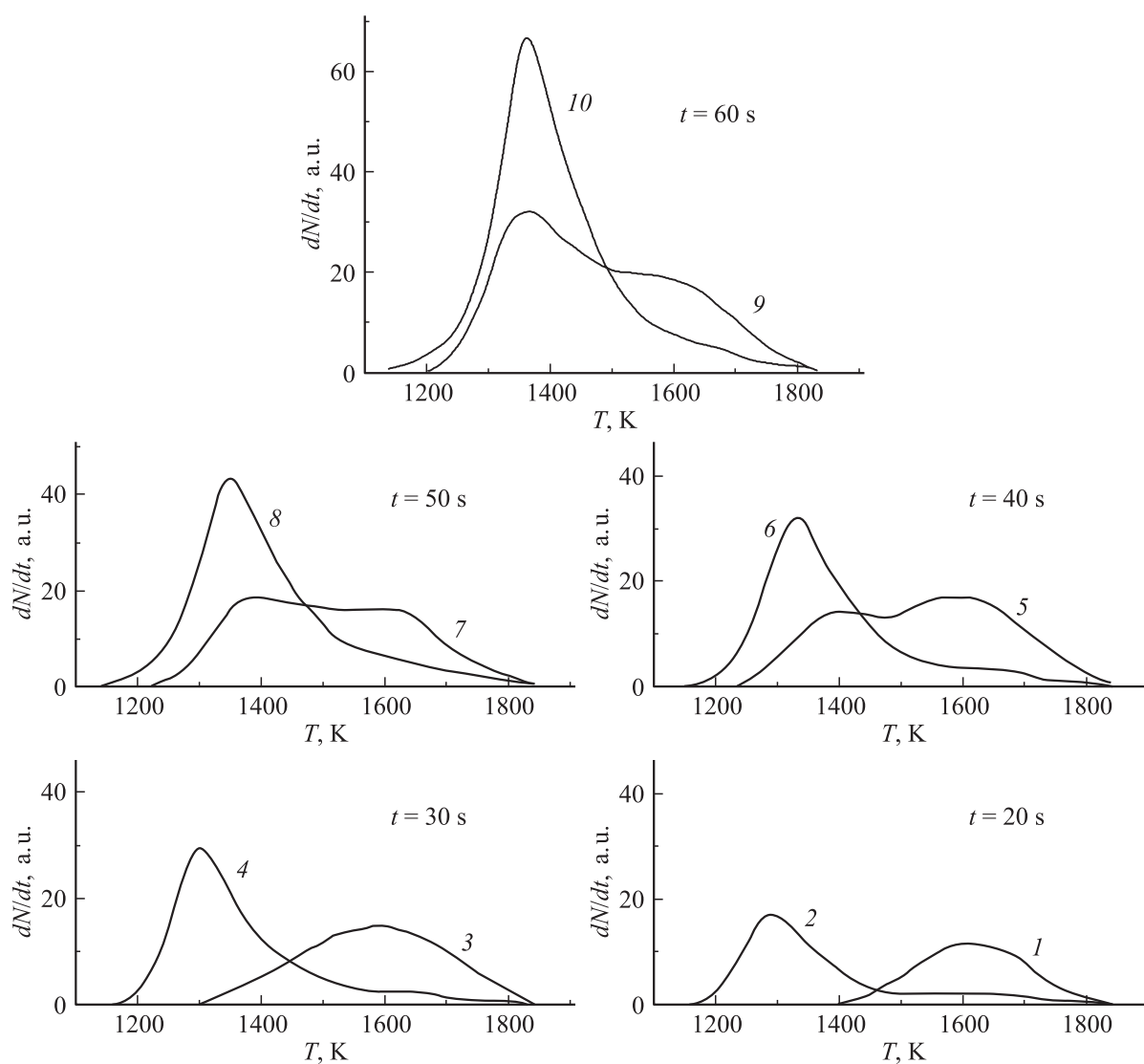


Рис. 4. Термодесорбционные спектры атомов Au с вольфрама (1, 3, 5, 7, 9) и с окисленного вольфрама (2, 4, 6, 8, 10) для различных времен напыления золота t , s. Плотность потока атомов Au на поверхность — $3.8 \cdot 10^{13} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Температура адсорбции $T = 300 \text{ K}$, скорость нагрева $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

Коэффициент прилипания определялся из отношения числа адсорбированных на поверхности атомов Au за некоторый промежуток времени к числу упавших на поверхность за тот же промежуток времени. Первая величина пропорциональна площади под кривой термодесорбции Au с окисленного вольфрама, вторая — площади под термодесорбционной кривой Au с чистого вольфрама в предположении, что коэффициент прилипания атомов золота на W равен единице. На рис. 4 представлена серия термодесорбционных спектров атомов Au с вольфрама и окисленного вольфрама, снятых после различных времен предварительного напыления. Следует заметить, что значения энергии активации десорбции объемных окислов WO_2 и WO_3 , выращенных на вольфраме, равны $E = 2.2$ и $E = 2.1 \text{ eV}$ [19]. Соответственно к моменту завершения записи термодесорбционного спектра атомов золота с окисленного вольфрама

($T = 2000 \text{ K}$) поверхность вольфрама становится чистой: слетает не только золото, но и окислы вольфрама. Термодесорбционный спектр Au с W снимался каждый раз после записи соответствующего спектра с окисленного W. Затем окисление ленты проводилось заново, и снималась следующая пара спектров. Условия и время окисления W ленты были одинаковыми.

На рис. 5 приведены графики зависимости концентрации атомов золота (в θ_s) на поверхности W (график 1) и окисленного W (график 2) от времени напыления Au при комнатной температуре. Графики хорошо аппроксимируются прямыми и практически совпадают. Эти особенности говорят о приблизительном равенстве коэффициентов прилипания и независимости их от покрытия в интервале $\theta_s = 0.5\text{--}2.5$. Отсечка на оси абсцисс может быть связана со временем разогрева источника атомов золота.

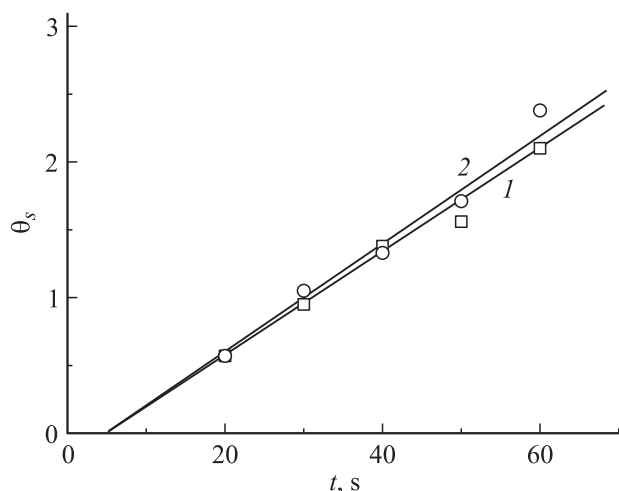


Рис. 5. Зависимости концентрации атомов золота (в θ_s): 1 (□) — на поверхности W и 2 (○) — на поверхности окисленного W от времени напыления Au. Температура адсорбции $T = 300$ К.

Обсуждение результатов

Изменение кинетики десорбции атомов Au с окисленного W по сравнению с чистым вольфрамом, которое проявляется в изменении формы термодесорбционных спектров на рис. 3, может быть связано с изменением структуры напыляемой при $T = 300$ К пленки. Подобная трансформация термодесорбционных спектров наблюдалась в работе [13], при сравнении термодесорбции атомов Cu с Mo(100) и с пленки Al_2O_3 , выращенной на молибдене. При $T = 300$ К по данным работы [18] на поверхности W(100) до $\theta_s = 4$ пленка Au растет послойно, а далее — в виде трехмерных кристаллитов. Для пленок благородных металлов на поверхности окислов наблюдался рост трехмерных островков при комнатной температуре уже в субмонослойном диапазоне покрытий. По данным работы [20] Cu на поверхности MgO(100) до $\theta \sim 0.3$ растет в форме двумерных островков, а далее с увеличением степени покрытия начинается рост трехмерных островков. Атомы Ag на MgO(100) при $\theta > 0.5$ конденсируются в трехмерные островки [21]. В работе [22] был изучен рост пленки золота на TiO_2 (110). На начальном этапе при $T = 300$ К до $\theta \sim 0.15$ наблюдался рост двумерных островков, далее — трехмерных.

Согласно [22], в условиях термодинамического равновесия механизм роста пленки металла на окисле определяется из соотношения свободных поверхностных энергий металла и окисла (γ_F и γ_S) и свободной энергии границы металл–окисел (γ_{FS}). При выполнении условия $\gamma_F + \gamma_{FS} \leq \gamma_S$ пленка металла растет послойно. В противоположном случае происходит рост трехмерных островков. Для многих металлов величина свободной энергии поверхности обычно больше, чем для окислов, и в системах металл–окисел чаще наблюда-

ется рост трехмерных островков [23]. Рост двумерных островков в диапазоне субмонослойных покрытий при $T = 300$ К в приведенных примерах авторы объясняют условиями напыления, далекими от равновесия, когда становятся существенными кинетические ограничения.

Значение энергии активации десорбции атомов Au при $\theta_s = 2.38$, равное $E = 3.1$ eV, меньше теплоты сублимации золота 3.82 eV, что согласуется с изменением значения теплоты адсорбции при увеличении степени покрытия, измеренным в работе [10] для Cu и Ag на MgO(100). Значения теплот адсорбции Cu и Ag при малых покрытиях были меньше значений их теплот сублимации и приближались к этим значениям при $\theta_s = 6-8$. Данный факт свидетельствует в пользу того, что связи атомов Cu и Ag с окислом слабее, чем связи Cu–Cu и Ag–Ag, и образование трехмерных островков термодинамически предпочтительнее для этих систем [20]. Рост таких островков наблюдался в работах [20,21]. Аналогично можно ожидать образование и рост трехмерных островков при напылении атомов Au на окисленный вольфрам. В пользу такого механизма роста свидетельствует также сходство спектров термодесорбции Au с окисленного W и спектров термодесорбции атомов Cu с Al_2O_3 и MgO [13], на которых пленка меди растет в виде трехмерных островков.

В отличие от данных работы [14], в которой было получено значение коэффициента прилипания Au на WO_3 $S = 0.5$, в настоящей работе его величина, измеренная в интервале покрытий $0.5 < \theta_s < 2.5$, равняется единице. Следует заметить, что авторы измеряли число адсорбированных атомов Au на поверхности с помощью метода ТДС, а авторы [14] — комбинацией методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Температура адсорбции в настоящей работе была $T = 300$ К, а в работе [14] $T = 473$ К. Низкие значения коэффициентов прилипания на окислах при комнатной температуре некоторых металлов, имеющих низкие значения давления паров при $T = 300$ К, связаны со слабой связью атомов с поверхностью окислов. Адсорбируясь в слабосвязанное состояние, атом легко мигрирует по поверхности, далее он может десорбироваться или встретить адсорбционный центр с сильной связью (дефект или другой адатом (кластер)), который может служить зародышем для роста островка [23]. Коэффициент прилипания будет зависеть от величины скорости десорбции, коэффициента диффузии и от плотности таких центров на поверхности. Плотность центров второго типа зависит от величины потока атомов на поверхность и коэффициента диффузии атомов по поверхности и, следовательно, от температуры [23]. Величина потока атомов золота на поверхность в работе [14] не указана, поэтому нельзя оценить возможные расхождения в величинах коэффициентов прилипания вследствие разных по величине потоков.

Заключение

В настоящей работе была изучена адсорбция атомов золота на тонкой ($< 2 \text{ nm}$) пленке окислов, выращенной на текстурированной вольфрамовой ленте. Энергия активации десорбции атомов золота для $\theta_s = 2.38$ составляет $E = 3.1 \text{ eV}$. Это значение меньше теплоты сублимации золота 3.82 eV . Наиболее вероятный механизм роста пленки золота — механизм Фольмера–Вебера. Измеренное значение коэффициента прилипания атомов золота на окисленном вольфраме при комнатной температуре в диапазоне покрытий $0.5 < \theta_s < 2.5$ равнялось $S = 1$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00561).

Список литературы

- [1] Bowker M. // Surf. Sci. 2009. Vol. 603. P. 2359–2362.
- [2] Farmer J.A., Ruzyski N., Zhu J.F., Campbell C.T. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 35 418–35 425.
- [3] Zhu J., Farmer J.A., Ruzyski N., Xu L., Campbell C.T., Henkelman G. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 2314–2322.
- [4] Yakshinskiy B.V., Madey T.E., Ageev V.N. // Surf. Rev. Lett. 2000. Vol. 7. P. 75–87.
- [5] Grant A.W., Campbell C.T. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 55. P. 1844–1851.
- [6] Свойства элементов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. С. 159–161.
- [7] Ageev B.H., Афанасьева Е.Ю. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 739–744.
- [8] Афанасьева Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 6. С. 63–69.
- [9] Логинов М.В., Митцев М.А., Плешков В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 10. С. 3125–3136.
- [10] Campbell C.T., Starr D.E. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 9212–9218.
- [11] Xu X., Goodman D.W. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61. P. 1799–1801.
- [12] Zhou J.B., Lu H.C., Gustafsson T., Garfunkel E. // Surf. Sci. Lett. 1993. Vol. 293. P. L887–L892.
- [13] Wu M.-C., Oh W.S., Goodman D.W. // Surf. Sci. 1995. Vol. 330. P. 61–66.
- [14] LeGore L.J., Lad R.J., Vetelino J.F., Frederick B.G., Kenik E.A. // Sen. Actuators. B. 2001. Vol. 76. P. 373–379.
- [15] Ageev B.H., Афанасьева Е.Ю. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 12. С. 2217–2222.
- [16] Ageev B.H., Ионов Н.И. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 11. С. 3200–3202.
- [17] Bauer E., Bonczek F., Poppa H., Todd G. // Surf. Sci. 1975. Vol. 53. P. 87–109.
- [18] Bauer E., Poppa H., Todd G., Davis P.R. // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. P. 3773–3787.
- [19] Ageev B.H., Ионов Н.И. // ЖТФ. 1968. Т. 38. Вып. 7. С. 1149–1156.
- [20] Ranne J.T., Starr D.E., Musgrove J.E., Bald D.J., Campbell C.T. // Faraday Discuss. 1999. Vol. 114. P. 195–208.
- [21] Larsen J.H., Ranne J.T., Starr D.E., Musgrove J.E., Campbell C.T. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 195 410–195 417.
- [22] Zhang L., Persaud R., Madey T.E. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. P. 10 549–10 557.
- [23] Bäumer M., Freund H.-J. // Prog. Surf. Sci. 1999. Vol. 61. P. 127–198.