

Исследование адсорбции лития на поверхности двуокиси титана методом электронно-стимулированной десорбции

© В.Н. Агеев, С.М. Соловьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 16 марта 2000 г.)

С помощью статического магнитного масс-спектрометра, совмещенного с энергоанализатором с задерживающим электрическим полем, исследована электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) ионов O^+ и Li^+ с двуокиси титана в зависимости от температуры предварительного прогрева и адсорбции лития при $T = 300$ К. При $T > 1500$ К происходит необратимая перестройка поверхности TiO_2 . В области температур от 300 до 900 К и при покрытии лития $\Theta < 1$ происходят обратимые изменения сечений ЭСД ионов Li^+ и O^+ с изменением температуры, а при покрытии лития $\Theta > 1$ изменения поперечных сечений ионов Li^+ и O^+ становятся необратимыми. При $\Theta < 1$ порог появления ионов Li^+ и O^+ равен 25 eV, а при $\Theta > 1$ порог ЭСД ионов Li^+ смещается к 37 eV.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17972), в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.5.99) и при поддержке НАТО (грант NTECH LG 97032).

Двуокись титана является одним из наиболее эффективных катализаторов для фоторасщепления воды [1] и для очистки загрязненной окружающей атмосферы и водных ресурсов от органических соединений [2]. Она также используется для создания детекторов на химически активные газы [3] и для приготовления барьерных слоев в полевых транзисторах [4].

Однако атомная и электронная структура TiO_2 относительно нестабильна и изменяется уже после нагрева до $T > 470$ К, причем изменение зависит от давления и состава газа, в котором производится прогрев [5,6].

Щелочные металлы применяются в качестве промоторов катализаторов на основе TiO_2 . Было установлено, что они изменяют геометрическую и электронную структуры поверхности двуокиси титана [7–11].

Имеется достаточно много информации об адсорбции Na, K и Cs на гранях TiO_2 (110) и (100) [12–17], которая демонстрирует, что щелочные металлы при малых покрытиях адсорбируются в ионной форме, при больших покрытиях происходит металлизация адсорбированного слоя. Однако нам не известны исследования по адсорбции лития на поверхности TiO_2 . Мы исследовали электронно-стимулированную десорбцию (ЭСД) ионов и атомов щелочных металлов из слоев, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [18], и показали, что адсорбция щелочных металлов ослабляет выход ионов кислорода, причем сечение ослабления уменьшается при переходе от цезия к литию [19].

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей ЭСД ионов лития Li^+ из слоев, адсорбированных на поверхности двуокиси титана, с целью сравнения с аналогичными зависимостями ЭСД ионов Li^+ из слоев, адсорбированных на окисленном вольфраме.

1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений детально описаны ранее [18]. Напомним лишь кратко особенности измерений и конструкции прибора. Измерения ионных токов при ЭСД проводились с помощью статического магнитного масс-спектрометра, совмещенного с энергоанализатором с задерживающим электрическим полем.

Давление остаточных газов в камере прибора не превышало 10^{-9} Па. В качестве подложек использовались текстурированные вольфрамовые ленты размерами $20 \times 1 \times 0.01$ мм с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая получалась путем прогрева вольфрамовой ленты переменным током при $T = 2500$ К в течение 10 часов. Для удаления углерода лента отжигалась при $T \sim 1900$ К и давлении кислорода 10^{-4} Па. Пленка TiO_2 получалась двумя методами.

В первом методе титан напылялся на вольфрамовую подложку при комнатной температуре до толщины 6–10 монослоев. Источником титана служил штабик из иодидного титана, расположенный параллельно ленте и нагреваемый пропусканием электрического тока. Окисление титана производилось при $T = 1000$ К в атмосфере кислорода при давлении 10^{-5} Па в течение 30 минут. Во втором методе напыление титана осуществлялось непосредственно при давлении кислорода $\sim 10^{-5}$ Па на нагретую вольфрамовую подложку до $T = 1000$ К.

Анализ пленок, полученных обоими методами с помощью Оже-электронной и термодесорбционной спектроскопии, свидетельствовал об образовании пленок TiO_2 .

Источником лития служили прямонакальные испарители, в которых смесь Li_2CO_3 и CaO восстанавливалась порошком алюминия. Концентрация напыленного лития определялась по времени напыления постоянным

потоком, величина которого измерялась по току поверхностной ионизации на вольфрамовой ленте в насыщении. Коэффициент прилипания считался равным единице. Концентрация лития контролировалась по изменению работы выхода, измеряемой методом контактной разности потенциалов.

2. Результаты измерений

На рис. 1 представлены графики зависимостей выхода ионов Li^+ и O^+ при ЭСД с поверхности TiO_2 , покрытой адсорбированным слоем лития с концентрацией лития $2 \cdot 10^{14}$ ат/см², от энергии бомбардирующих электронов. Для обоих ионов наблюдается один и тот же порог появления около 25 эВ, а затем выход ионов постепенно стремится к насыщению при энергии электронов более

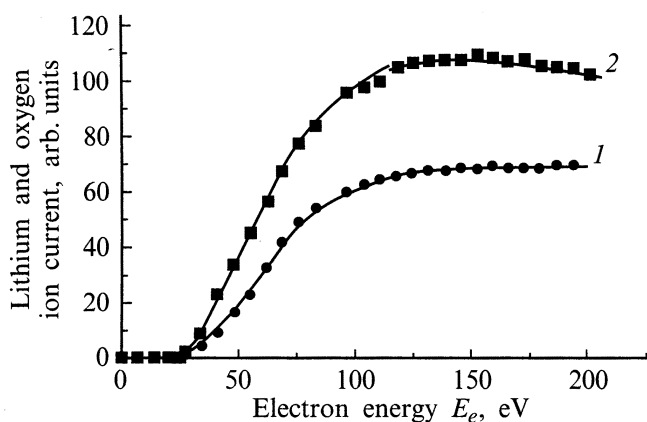


Рис. 1. Графики зависимостей выхода q ионов лития (1) и ионов кислорода (2) в произвольных единицах при ЭСД с поверхности TiO_2 , покрытой литием до концентрации $2 \cdot 10^{14}$ ат/см² при $T = 300$ К после прогрева подложки при $T = 1500$ К в течение 10 секунд, от энергии облучающих электронов E_e . Ток электронов $10 \mu\text{A}$.

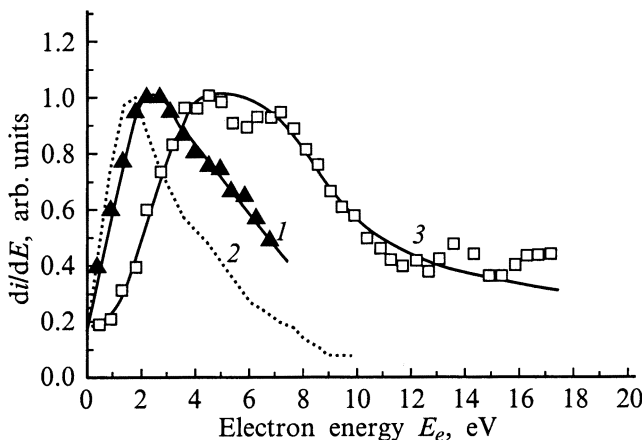


Рис. 2. Нормированные энергораспределения ионов Li^+ (1 и 2) и ионов O^+ (3) при ЭСД с поверхности TiO_2 (1 и 3) и с поверхности WO_3 (2), покрытыми литием до концентрации $2 \cdot 10^{14}$ ат/см² при $T = 300$ К после прогрева подложки до $T = 1500$ К в течение 10 секунд.

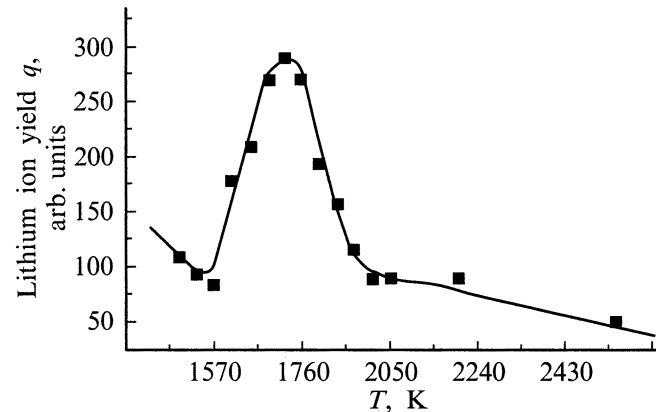


Рис. 3. Выход ионов Li^+ при ЭСД из адслоя лития при концентрации лития $2 \cdot 10^{14}$ ат/см², осажденного на TiO_2 при $T = 300$ К после прогрева подложки при температурах T в течение 5 секунд. Энергия электронов 190 эВ.

150 эВ. Эти графики качественно подобны графикам выхода ионов Li^+ и O^+ с поверхности окисленного вольфрама [18].

На рис. 2 приведены нормированные энергораспределения ионов Li^+ и O^+ при ЭСД с поверхности TiO_2 с концентрацией адсорбированного лития $2 \cdot 10^{14}$ ат/см² при энергии первичных электронов 190 эВ. Энергораспределение для ионов O^+ значительно шире, чем для ионов Li^+ , и его максимум смещен на 3 эВ по отношению к максимуму для ионов Li^+ в область больших энергий. Отметим, что максимум распределения для ионов Li^+ с TiO_2 находится при энергии примерно на 1 эВ больше, чем максимум ионов Li^+ с окисленного вольфрама [18].

Пленки TiO_2 , выращенные при $T = 1000$ К, с увеличением температуры подложки испытывают заметную перестройку, которая проявляется в изменении выхода ионов Li^+ при ЭСД из слоя лития, напыленного при комнатной температуре. Результаты этих опытов показаны на рис. 3. Подложка прогревалась при указанных на рисунке температурах в течение 5 секунд, затем охлаждалась до комнатной температуры и на нее напылялся литий до концентрации $2 \cdot 10^{14}$ ат/см². Видно, что до температур прогрева около 1500 К выход ионов Li^+ при энергии электронов $E_e \sim 190$ эВ значительно уменьшается с ростом T , а при $T > 1570$ К выход резко увеличивается и достигает максимума при $T \sim 1700$ К. При $T > 1760$ К выход ионов Li^+ уменьшается и стремится к нулю при температурах отжига $T > 2300$ К. Как следует из опытов по термодесорбции, пленка TiO_2 начинает разрушаться при $T > 1800$ К. Выход ионов Li^+ зависит не только от температуры предварительного отжига пленки, но и от продолжительности отжига. Рис. 4 иллюстрирует зависимость выхода ионов Li^+ при $E_e \sim 190$ эВ от времени отжига пленки TiO_2 при $T = 1650$ К после напыления 2×10^{14} ат/см² лития при $T = 300$ К. Выход достигает максимума при времени отжига 5 мин.

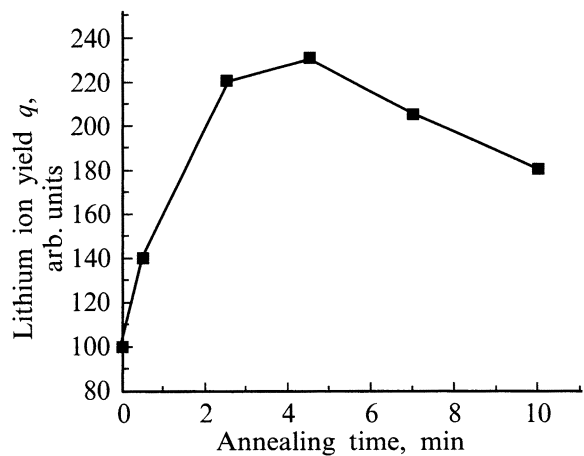


Рис. 4. Выход ионов Li^+ при ЭСД из адслоя лития с концентрацией $2 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$, осажденного на TiO_2 при $T = 300 \text{ K}$ от времени прогрева подложки при температуре $T = 1650 \text{ K}$. Энергия электронов 190 eV и ток электронов $10 \mu\text{A}$.

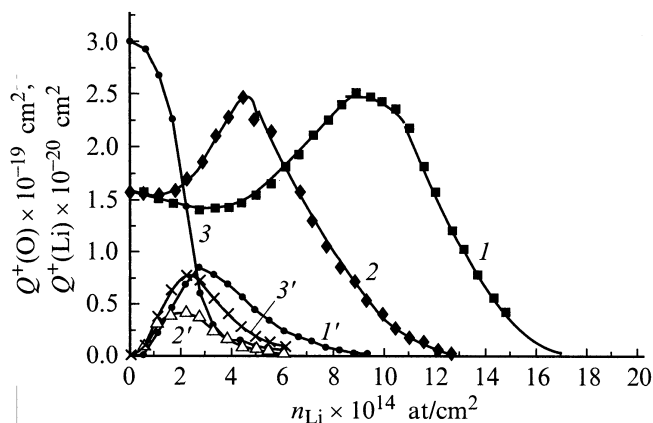


Рис. 5. Поперечное сечение ЭСД ионов Li^+ (1–3) и ионов O^+ (1'–3') для различных температур предварительного отжига TiO_2 от концентрации осажденного лития при $T = 300 \text{ K}$. $T_{\text{анн}}$, К: 1, 1' — 1200, 2, 2' — 1580, 3, 3' — 1620. Энергия электронов 190 eV и ток электронов $10 \mu\text{A}$.

На рис. 5 изображены зависимости поперечных сечений ЭСД ионов Li^+ и O^+ при энергии бомбардирующих электронов $\sim 190 \text{ eV}$ после отжига пленки TiO_2 при различных температурах в течение 10 s и напыления лития постоянным потоком при комнатной температуре. Поперечное сечение ионов O^+ с ростом концентрации лития для температур отжига менее 1600 K проходит через максимум, который достигается при больших концентрациях осажденного лития с увеличением температуры отжига, а при температурах отжига более 1600 K сечение ЭСД ионов O^+ с ростом концентрации лития непрерывно уменьшается. Поперечное сечение ионов Li^+ с ростом концентрации осажденного лития независимо от температуры отжига подложки проходит через

максимум. Причем с увеличением температуры отжига максимальное значение поперечного сечения ЭСД ионов лития изменяется немонотонно. Следует отметить, что поперечное сечение ЭСД ионов O^+ начинает увеличиваться одновременно с уменьшением поперечного сечения ЭСД ионов Li^+ .

При увеличении температуры отжига подложки выше 1700 K сечения ЭСД ионов O^+ и Li^+ уменьшаются, указывая на разрушение пленки TiO_2 . Поэтому все дальнейшие опыты были выполнены при температурах подложки ниже 1700 K , при которых пленка TiO_2 сохраняла стабильные свойства, а литий удалялся без ее разрушения. Оказалось, что поперечные сечения ЭСД ионов Li^+ и O^+ при температурах подложки ниже 900 K обратимо изменяются с температурой. На рис. 6 и 7 приведены графики зависимостей поперечного сечения ЭСД ионов Li^+ и O^+ при энергии бомбардирующих элект-

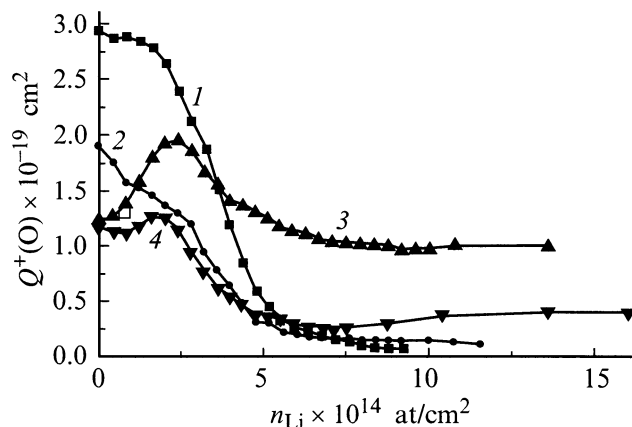


Рис. 6. Поперечные сечения ЭСД ионов O^+ в зависимости от концентрации адсорбированного лития на TiO_2 при различных температурах. T , К: 1 — 300, 2 — 600, 3 — 750, 4 — 900. Энергия электронов 190 eV и ток электронов $10 \mu\text{A}$.

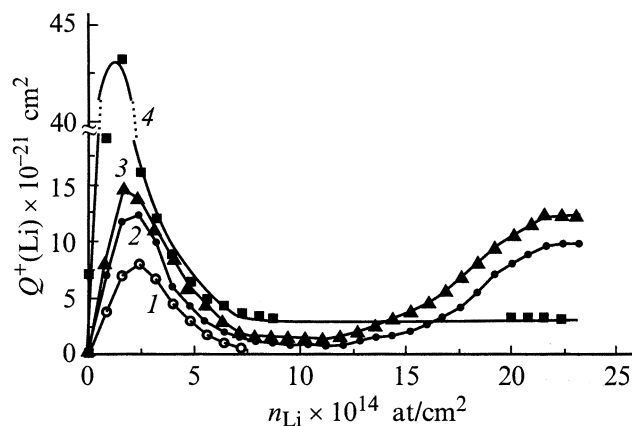


Рис. 7. Поперечные сечения ЭСД ионов Li^+ в зависимости от концентрации адсорбированного лития на TiO_2 при различных температурах. T , К: 1 — 300, 2 — 600, 3 — 750, 4 — 900. Энергия электронов 190 eV , ток электронов $10 \mu\text{A}$.

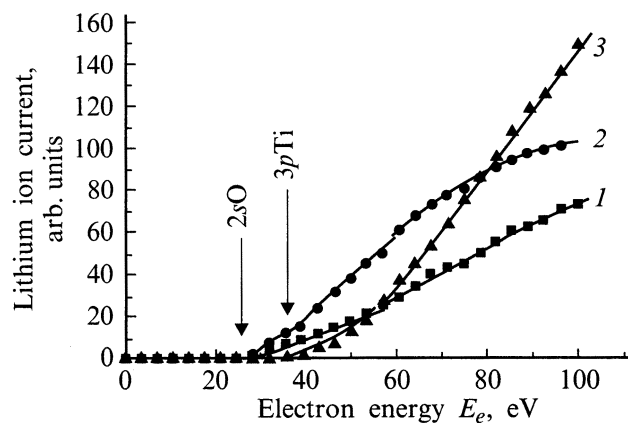


Рис. 8. Ток ионов Li^+ при ЭСД из адслоя лития, напыленного на TiO_2 при $T = 300\text{ K}$ до покрытия $\Theta < 1\text{ ML}$ (1) и до покрытия $\Theta > 1\text{ ML}$ (3), после прогрева подложки до $T = 1500\text{ K}$. 2 — после прогрева подложки до $T > 1800\text{ K}$ и напылении лития при $T = 300\text{ K}$ до $\Theta > 1\text{ ML}$.

тронов 190 eV от концентрации напыленного лития для различных температур подложки. В области температур 300–500 K литий уменьшает поперечное сечение ЭСД ионов O^+ подобно тому, как это имеет место при адсорбции лития на окисленном вольфраме [19]. Однако в области температур 600–900 K начальный сигнал ионов O^+ заметно уменьшается, указывая либо на уменьшение сечения ЭСД, либо на перестройку поверхности TiO_2 . Последнее кажется наиболее вероятным поскольку при $T = 750\text{ K}$ и при больших концентрациях напыленного лития поперечное сечение ЭСД ионов O^+ не зависит от концентрации напыленного лития (рис. 6), так же как и поперечное сечение ЭСД ионов Li^+ (рис. 7).

На рис. 7 можно выделить две области концентраций лития, в которых поперечное сечение ЭСД ионов Li^+ с ростом концентрации меняется различным образом. В первой области, где концентрация ионов лития меньше монослойной, поперечное сечение лития проходит через максимум, величина которого увеличивается с ростом температуры. Во второй области при $\Theta > 1\text{ ML}$ поперечное сечение ЭСД ионов лития медленно увеличивается, достигая насыщения. Величина сечения в насыщении и концентрация лития, при которой достигается насыщение, зависят от температуры.

Порог появления ионов Li^+ изменяется при напылении лития сверх монослоя (рис. 8). При покрытиях лития $\Theta < 1\text{ ML}$ порог появления ионов Li^+ близок к 25 eV (кривая 1), а при $\Theta > 1\text{ ML}$ — сдвигается к 37 eV (кривая 3). Кривая 2, получающаяся после прогрева подложки до $T > 1800\text{ K}$, обнаруживает две особенности: порог появления ионов Li^+ при $E_e = 25\text{ eV}$ и дополнительный порог при $E_e = 37\text{ eV}$. Этот эффект, по-видимому, свидетельствует о неоднородности поверхности подложки после такой температурной обработки.

3. Обсуждение результатов

Одинаковый порог появления ионов Li^+ и O^+ около 25 eV позволяет предположить, что ЭСД обоих ионов инициируется ионизацией уровня кислорода $2s$ [20]. Исследования показывают, что атомы щелочных металлов на поверхности монокристаллов окислов адсорбируются по механизму Странского–Кростанова и по крайней мере до умеренных покрытий занимают специфические места, определяемые структурой поверхности [21]. Уменьшение работы выхода, сопровождающее адсорбцию лития на TiO_2 свидетельствует о том, что литий адсорбируется в ионной форме до относительно высоких покрытий. Однако при покрытиях близких к монослою, адсорбция лития становится нейтральной из-за взаимной деполаризации адсорбированных диполей. Тогда после Оже-распада вакансии на уровне кислорода $2s$ кислород приобретает положительный заряд и начинает отталкивать соседний положительный ион Li^+ . В свою очередь ион O^+ может отталкиваться от положительного иона Ti^{4+} . Меньшая кинетическая энергия ионов Li^+ и O^+ по сравнению с кинетической энергией этих ионов при ЭСД с окисла вольфрама свидетельствует в пользу меньшей энергии связи лития и кислорода на окиси титана по сравнению с окислом вольфрама.

Обычно ЭСД ионов происходит из самого верхнего слоя подложки и поэтому изменение выхода ионов с изменением температуры может быть связано либо с изменением концентрации адсорбированных частиц, либо с изменением времени жизни отталкивательного возбужденного состояния. Прогрев подложки при $T > 1500\text{ K}$ (рис. 3) приводит к резкому увеличению выхода ионов Li^+ после адсорбции лития при $T = 300\text{ K}$ и сопровождается увеличением выхода ионов O^+ . По-видимому, этот эффект вызван реконструкцией поверхности подложки в условиях сверхвысоковакуумного отжига. Такую реконструкцию наблюдали с помощью сканирующего туннельного микроскопа и дифракции быстрых электронов [5]. В результате реконструкции образовывались хребты, распространяющиеся в направлениях $[110]$ и $[\bar{1}10]$, создающие сетку с размером ячейки около 4 nm. Ясно, что выход ионов Li^+ из адсорбированных атомов лития на вершине хребтов должен быть значительно выше, чем из атомов, адсорбированных между хребтами, так как локальный потенциал поверхности на вершине хребтов должен быть меньше.

Поперечное сечение ЭСД ионов Li^+ при покрытиях лития меньше монослоя ($n < 10^{15}\text{ at/cm}^2$) (рис. 6) обратно увеличивается с ростом температуры до $T \sim 900\text{ K}$. Мы связываем это увеличение сечения ЭСД ионов Li^+ с увеличением среднего расстояния атомов лития от поверхности в связи с переходом на более высокие колебательные уровни и изменением формы волновой функции атомов [18,22]. Зависимость поперечного сечения ЭСД ионов O^+ от температуры значительно более сложная. В диапазоне $T = 300\text{--}500\text{ K}$ поперечное сечение ЭСД ионов O^+ уменьшается с ростом покрытия

лития и при покрытии лития больше монослоя сечение ЭСД ионов O^+ стремится к нулю. При $T > 600$ К сечение ЭСД ионов O^+ с ростом концентрации лития проходит через максимум и при покрытиях больше монослоя лития стремится к насыщению, так же как и выход ионов Li^+ . Можно полагать, что в этом диапазоне концентраций лития и температур происходит образование каких-то соединений лития с кислородом окисла TiO_2 . Следует отметить, что перестройка поверхности TiO_2 (110) происходит в области температур 770–830 К в присутствии кислорода с образованием нерегулярной сетки псевдогексагональных розеток и малых ориентированных в направлении (110) (1×1) островковых полосок в области температур 470–660 К [6].

Перестройка поверхности окисла TiO_2 при напылении лития сверх монослойного покрытия подтверждается изменением порога появления ЭСД ионов Li^+ с 25 до 37 eV. Порог 37 eV можно связать с ионизацией остоного уровня $3p$ титана [20] и соответственно изменение порога ЭСД ионов Li^+ , по-видимому, вызвано изменением положения Li по отношению к титану и кислороду, а возможно, и с реакцией между адсорбированным литием и подложкой. Наличие двух особенностей на кривой выхода ионов Li^+ от энергии электронов (рис. 8) указывает на образование двух областей на поверхности с различной геометрической структурой, причем при $T > 1800$ К происходит окончательная перестройка поверхности с образованием новой структуры.

Авторы приносят благодарность Е.Ю. Афанасьевой за разработку метода получения окисла TiO_2 на поверхности вольфрама.

Список литературы

- [1] A. Fujishima, K. Honda. *Nature* **37**, 238 (1972).
- [2] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Jates, jr. *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [3] K.D. Shierbaum, X. Wei-Xing, S. Ficher, W. Gopel. *Adsorption from Ordered Surfaces on Ionic Solids and Thin Films* / Ed. by E. Umbach, H.J. Freund. Springer, Berlin (1993). P. 268.
- [4] E. Garfunkel, E. Gusev, A. Vul'. *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices* **47** (1998).
- [5] H. Nörenberg, F. Dinelli, G.A.D. Briggs. *Surf. Sci.* **436**, L635 (1999).
- [6] M. Li, W. Hebenstreit, L. Gross, U. Diebold, M.A. Henderson, D.R. Jennison, P.A. Schultz, M.P. Sears. *Surf. Sci.* **437**, 173 (1999).
- [7] H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa. *Surf. Sci.* **199**, 54 (1988).
- [8] H. Hird, R.A. Armstrong. *Surf. Sci.* **431**, L570 (1999).
- [9] M.A. San Miguel, C.J. Calzado, J.F. Sanz. *Surf. Sci.* **409**, 92 (1998).
- [10] T. Bredow, E. Apra, M. Catti, G. Pacchioni. *Surf. Sci.* **418**, 150 (1998).
- [11] J. Muscat, N.M. Harrison, G. Thornton. *Phys. Rev.* **B59**, 23, 15457 (1999-1).
- [12] R. Casanova, K. Probhakaran, G. Thornton. *J. Phys. Condens. Matter* **3**, S91 (1991).

- [13] B.E. Haydien, G.P. Nicholson. *Surf. Sci.* **274**, 277 (1992).
- [14] K. Prabhakaran, D. Puridie, R. Casanova, C.A. Muryn, P.J. Hardman, P.L. Wincott, G. Thornton. *Phys. Rev.* **B45**, 6969 (1992).
- [15] A.G. Thomas, P.J. Hardman, C.A. Muryn, H.S. Dhariwals, A.F. Prime, G. Thornton, E. Roman, J.L. Desegovia. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 3569 (1995).
- [16] R. Heise, R. Courths. *Surf. Sci.* **331**, 1460 (1995).
- [17] J. Nerlov, S.V. Christensen, S. Wichel, E.H. Pederson, P.J. Mollen. *Surf. Sci.* **371**, 321 (1997).
- [18] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskii. *Surf. Sci.* **194**, 101 (1988).
- [19] V.N. Ageev, N.D. Potekhina, B.V. Yakshinskii, M. Akbulut, T.E. Madey. *Phys. Rev.* **B54**, R 5271 (1996).
- [20] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 567.
- [21] Ch.T. Campbell. *Surf. Sci. Reports* **27**, 1 (1997).
- [22] В.Н. Агеев, С.Т. Джалилов, Н.И. Ионон, Н.Д. Потехина. *ЖТФ* **46**, 5, 1019 (1976).