

08,10

## Образование поверхностного оксида при адсорбции кислорода молекулярным и атомным потоками на W(100)

© Е.В. Рутков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль

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

E-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 11 октября 2024 г.

Принята к публикации 12 октября 2024 г.

Изучены адсорбционно-десорбционные процессы с участием кислорода на поверхности W(100) и образование поверхностного оксида. Показано, что адсорбция кислорода в виде молекул O<sub>2</sub> при 1300–1400 К приводит к формированию кислород дефицитного поверхностного оксида со стехиометрией WO<sub>0,9</sub>, при этом растворение кислорода в объеме вольфрама не наблюдается. При использовании смешанной адсорбции, включающей как молекулы O<sub>2</sub>, так и атомы O, образуется поверхностный оксид со стехиометрией WO, после образования которого атомы кислорода растворяются в объеме металла с формированием твердого раствора. Растворенный в объеме кислород увеличивает термическую стабильность поверхностного оксида за счет подпитки кислородом, выходящим на поверхность. Сделанные оценки показывают, что энергия активации десорбции кислорода с W(100) меняется от  $E_d \approx 4.7$  eV для  $\theta_O \approx 1$ ; до  $E_d = 6.0$  eV для  $\theta_O \ll 1$ .

**Ключевые слова:** вольфрам, поверхностный окисел, адсорбция, десорбция.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59341.237

### 1. Введение

Взаимодействие молекул O<sub>2</sub> с вольфрамом изучалось во многих экспериментальных и теоретических работах в широкой области изменения температуры подложки [1–9]. Общепринятой является картина процессов, согласно которой экспозиция грани W(100) в атмосфере кислорода при комнатной температуре до насыщения поверхностного слоя приводит к диссоциативной хемосорбции кислорода вплоть до концентрации, близкой к  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [4,5,9], т.е. к формированию поверхностного оксида со стехиометрией WO, причем реальная поверхностная концентрация кислорода приблизительно на 10%, ниже номинальной [2,5]. Кислород из так созданного поверхностного соединения не растворяется в объеме вольфрама, но при прогреве десорбируется термически в интервале  $T = 1600\text{--}2100$  К [2,4]. Экспозиция вольфрама в атмосфере кислорода в интервале температур 300–1200 К после образования хемосорбированного монослоя, приводит к росту объемных окислов различного состава [9].

Размер атома кислорода мал, порядка 1.3 Å, и он относится к типичным примесям внедрения [10], поэтому отсутствие его диффузии в объем в состоянии твердого раствора при  $T < 1300$  К, вызывает удивление. Видимо, это связано с физической невозможностью накопить на поверхности достаточную концентрацию хемосорбированных атомов кислорода при диссоциативной адсорбции молекул O<sub>2</sub>. Задачей настоящей работы является изучение различий в образовании и термической стабильности поверхностного оксида вольфрама

при адсорбции кислорода атомным и молекулярным потоками; образование и рост объемных оксидов, которые образуются и присутствуют на вольфрамовой подложке при  $T < 1300$  К [3,9], в данной работе не обсуждается.

### 2. Экспериментальная техника

Эксперименты проводились в многоцелевом сверхвысоковакуумном электронном призмном Оже-спектрометре высокого разрешения ( $\Delta E/E \approx 0.1\%$ ), позволяющим получить Оже-спектры с нагретых до 2500 К образцов, что в ряде случаев имело принципиальное значение для правильного понимания физико-химических процессов в адсорбированных на поверхности образцов пленках [11].

Применялись тонкие вольфрамовые ленты размера  $50 \times 1 \times 0.02$  mm, нагреваемые прямым пропусканием тока. Ленты очищались в атмосфере кислорода при давлении  $\sim 10^{-6}$  Torr (в основном от углерода) и температуре 1500 К, а затем в сверхвысоком вакууме при  $T = 2500$  К. После такой очистки регистрировались только Оже-пики вольфрама, и никакие отжиги не приводили к появлению на поверхности иных загрязнений, что указывает на высокую чистоту объема образца.

При отжиге текстура прокатки сменяется текстурой рекристаллизации и на поверхность выходит грань (100). Степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляет  $\sim 99.5\%$ . Работа выхода поверхности  $e\phi = 4.65$  eV, что соответствует грани W(100) [12]. Поверхность была однородна по работе выхода с точностью  $\pm 0.05$  eV.

Кислород наносился на поверхность двумя способами. Во-первых, путем адсорбции молекул  $O_2$  на нагретой подложке. Во-вторых, использовался атомизатор кислорода в виде вспомогательной вольфрамовой ленты-атомизатора, установленной параллельно рабочей на расстоянии в 10 мм от нее под углом 45 градусов. Она нагревалась в атмосфере кислорода при  $P \approx 10^{-7}$  Торр до  $T = 2400$  К, падающие на ее поверхность молекулы  $O_2$  распадались, а поток атомов кислорода десорбировался с поверхности [5,9]. При этом на поверхность рабочей ленты поступали одновременно два потока: поток молекул  $O_2$  из вакуума и поток атомов  $O$  с поверхности вспомогательной ленты.

Лента-атомизатор очищалась по той же процедуре, что и рабочая лента. После очистки в сверхвысоком вакууме ее нагрев в интервале  $T = 1000-2500$  К не приводил к напылению на поверхность рабочей ленты каких-либо элементов: регистрировались только Оже-пики вольфрама. Это также свидетельствовало об атомной чистоте не только поверхности, но и объема ленты-атомизатора.

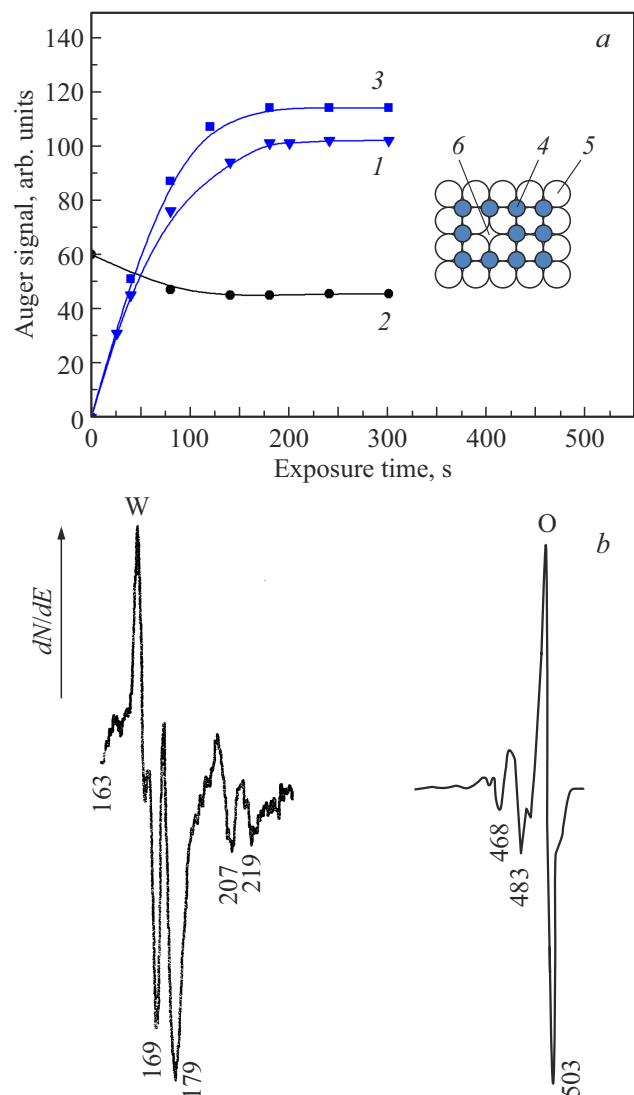
Для измерений использовался триплет Оже-пиков вольфрама с энергиями 163, 169, 179 eV и Оже-пик кислорода с энергией 503 eV. Интенсивность Оже-сигналов измерялась „peak-to-peak“.

Температура образцов при  $T > 1100$  К измерялась оптическим микропирометром, а в области более низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты к комнатной температуре. Однородность по температуре в средней части ленты ( $\sim 45$  мм) была не хуже, чем  $\pm 5$  К. Диаметр анализируемого Оже-спектрометром „пятна“ в средней части ленты составлял  $\sim 1$  мм.

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Образование поверхностного оксида при молекулярной и атомной адсорбции кислорода

В работе [4] ранее наблюдалось образование поверхностных соединений (ПС) кислорода с вольфрамом. При адсорбции молекулярного кислорода при  $P \approx 1 \cdot 10^{-7}$  Торр на вольфраме нагретом до  $T = 1300-1400$  К (см. рис. 1, *a*, кривая 1) Оже-сигнал кислорода растет, а Оже-сигнал вольфрама падает. При времени адсорбции  $\sim 150$  с оба Оже-сигнала выходят на плато, причем интенсивность Оже-сигнала вольфрама уменьшается в  $\sim 1.3$  раза, что характерно для образования именно поверхностного соединения. После достижения этого состояния накопление кислорода на поверхности прекращается и не зависит от дальнейшей выдержки в атмосфере  $O_2$ . Форма кривой изменения интенсивности Оже-сигнала кислорода хорошо аппроксимируется изотермой Ленгмюра.



**Рис. 1.** *a* — зависимость Оже-сигналов кислорода (1, 3) и вольфрама (2) от времени выдержки образца в атмосфере кислорода при  $T = 1300$  К и  $P \approx 1 \cdot 10^{-7}$  Торр. 1, 2 — атомизатор кислорода выключен; 3 — атомизатор кислорода включен. На врезке — упрощенная иллюстрация к процессу образования поверхностного соединения  $WO_{0.9}$ : атомы кислорода (4), вольфрама (5); 6 — свободный адсорбционный центр на грани  $W(100)$ . *b* — Оже-спектры вольфрама и кислорода из поверхностного соединения.

В этих опытах молекулы кислорода диссоциируют на поверхности, а его атомы накапливаются в адсорбированном слое до концентрации, величина которой была оценена в работе [5] как  $N_O \approx 0.9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Эта величина очень близка к концентрации поверхностных атомов на  $W(100)$ , что заставляет нас считать образующееся адсорбционное состояние поверхностным соединением  $WO$  с некоторым дефицитом по кислороду. Эксперименты по термической десорбции кислорода, выполненные в работах [5,9], показывают, что нет и проникновения кислорода в объем. Отметим, что фор-

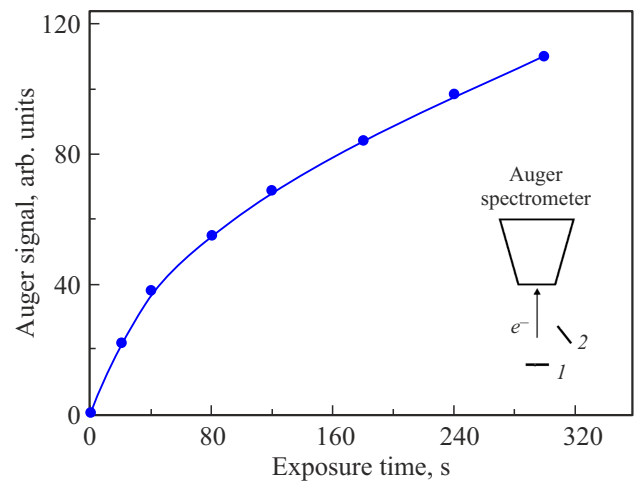
ма Оже-спектра кислорода, как и других  $p$ -элементов, весьма чувствительна к его химическому состоянию. В данном случае в течение всего времени адсорбции она остается постоянной (рис. 1,  $b$ ) и типичной для оксидов металлов [13].

Ситуация меняется, если одновременно с напуском кислорода включить ленту-атомизатор: результаты эксперимента представлены на рис. 1,  $a$  кривая 3. Видно, что скорость накопления кислорода на поверхности несколько возрастает, кривая становится более „угловатой“, при этом интенсивность Оже-сигнала кислорода увеличивается по сравнению с чисто молекулярной адсорбцией. Интенсивность Оже-сигнала подложки остается приблизительно такой же, как и в предыдущем случае: точности эксперимента не хватает для измерения возможных различий.

### 3.2. Термическая десорбция кислорода

Важно понять, имеет ли место проникновение кислорода в объем при его чисто молекулярной адсорбции и при использовании атомизатора. Для этого был поставлен инверсный эксперимент: обе ленты очищали, а затем вспомогательную ленту выдерживали в атмосфере кислорода в условиях, аналогичных описанным выше для кривых 1 и 2 на рис. 1,  $a$ . После этого кислород скачивали, а основную ленту очищали прогревом при 2400 К, затем температуру понижали до 300 К: в этих условиях поверхность становится чистой и на ней регистрируются лишь Оже-пики вольфрама. Затем вспомогательную ленту нагревали до 2400 К: при этом на основной ленте появлялись слабые Оже-пики кислорода на уровне 10–15% монослоя. Это хорошо соответствовало рассчитанной эффективности переноса атомов с поверхности одной ленты на другую. Количество кислорода, десорбированного с одной ленты на другую в таком эксперименте, не зависело от времени выдержки вспомогательной ленты в кислороде после образования на ней монослойного покрытия (для  $t > 150$  с). Эти данные хорошо совпали с экспериментами по термической десорбции кислорода с его масс-спектрометрической регистрацией, выполненными в работе [9]. Там также был сделан вывод, что накопление кислорода в объеме вольфрама ни в форме объемных оксидов, ни в форме твердого раствора не имеет места при  $T > 1300$  К.

Аналогичный эксперимент был проведен в условиях комбинированной адсорбции кислорода, атомной и молекулярной одновременно. Он снова ставился в инверсном варианте: рабочая лента использовалась как вспомогательная, а вспомогательная — как рабочая. При напуске кислорода, вспомогательная лента выдерживалась при  $T = 1300$  К, а рабочая — при  $T = 2100$  К, так что с нее шел поток атомов кислорода на поверхность вспомогательной ленты. После выдержки системы в таком режиме в течение 20 с кислород скачивали, рабочую ленту очищали, а вспомогательную нагревали до  $T = 2400$  К и измеряли количество кислорода,



**Рис. 2.** Изменение интенсивности Оже-сигнала кислорода на поверхности рабочей ленты (1 — на врезке) при прогреве вспомогательной вольфрамовой ленты (2) — до 2400 К. Каждая точка на кривой соответствует разному времени выдержки вспомогательной ленты (2) при  $T = 1300$  К с использованием комбинированной молекулярно-атомной адсорбции кислорода. Условия нанесения кислорода соответствуют таковым для кривой 3 на рис. 1,  $a$ .

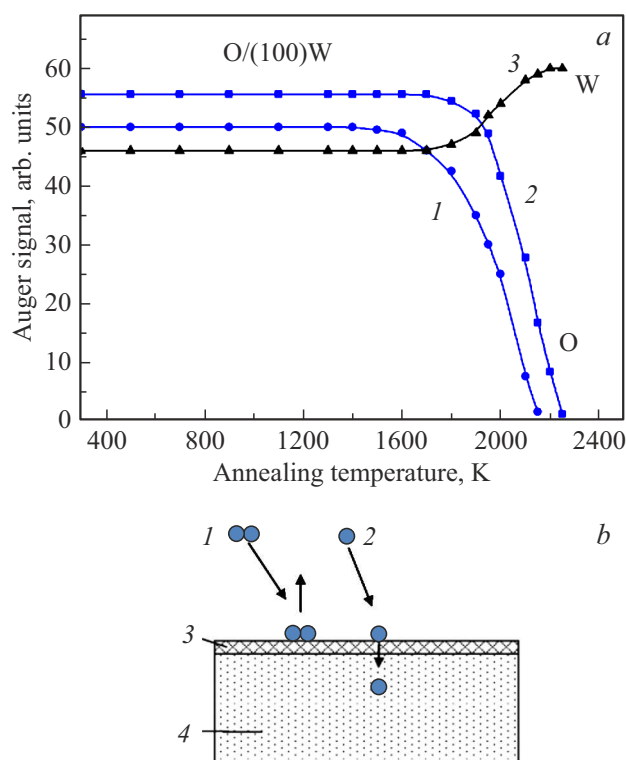
десорбированного с ее поверхности и попавшего на рабочую ленту. Затем эксперимент повторяли: сначала обе ленты очищали от кислорода, а затем время работы атомизатора увеличивали до 40 с, затем до 80 с и т.д. и повторяли всю описанную выше процедуру. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 2.

Как видно, на начальных стадиях имеет место практически линейный рост количества кислорода, десорбированного с вспомогательной ленты. Затем при  $t > 80$  с, этот рост замедляется, но продолжается, причем кривая по-прежнему носит почти линейный характер, но с существенно меньшим наклоном.

Таким образом, наблюдается накопление кислорода в объеме вспомогательной ленты, которая при нагреве выступает как источник атомарного кислорода.

### 3.3. Термическая стабильность поверхностного оксида при различных способах его образования

На рис. 3,  $a$  представлена зависимость Оже-сигнала кислорода от температуры отжига поверхностного оксида WO, образованного разными способами. Как видно, в случае образования поверхностного оксида чисто молекулярной адсорбцией (кривая 1 на рис. 3,  $a$ ) Оже-сигнал кислорода практически стабилен до  $T = 1500$  К, после чего уменьшается с ростом  $T$  и полностью удаляется с поверхности при  $T \geq 2100$  К; одновременно восстанавливается величина Оже-сигнала вольфрама. Процесс, описываемый кривой (1) на рис. 3,  $a$ , является необратимым — кислород уходит с поверхности безвозвратно.



**Рис. 3.** Термическая стабильность поверхностного оксида вольфрама. *a* — зависимость интенсивности Оже-сигнала кислорода (1) от температуры отжига поверхностного оксида  $WO_{0.9}$ , полученного адсорбцией молекул  $O_2$  при 1300 К и Оже-сигналов кислорода (2) и вольфрама (3) от температуры отжига поверхностного оксида  $WO$ , полученного с использованием атомизатора. Время ожидания в каждой точке — 20 с, измерения проводились непосредственно при температуре отжига. *b* — упрощенная иллюстрация к процессам взаимодействия кислорода с  $W(100)$  при работающем атомизаторе кислорода: 1 — молекула  $O_2$ , 2 — атом кислорода, 3 — поверхностный оксид  $WO$ , 4 — вольфрамовая подложка.

Использование метода термодесорбционной спектроскопии в работах [5,9] позволяет уверенно утверждать, что уход кислорода с поверхности обусловлен термодесорбцией в основном в виде отдельных атомов, диффузия атомов кислорода из поверхностного оксида  $WO$  в объем металла практически отсутствует.

Отметим, что каждая из точек, представленных на кривой 1 рис. 3 практически стационарна, что указывает на сильную зависимость энергии активации десорбции  $E_d$  от покрытия. В работе [4] нами была изучена кинетика десорбции кислорода с  $W(100)$  и определена концентрационная зависимость энергии активации десорбции  $E_d$ , которая хорошо согласуется с результатами, представленными на рис. 3, *a*. Так,  $E_d \approx 4.7$  eV для  $\theta_O \approx 1$ ; и  $E_d = 6.0$  eV для  $\theta_O \ll 1$ .

Если же поверхностный оксид создан с применением атомизатора, то ситуация существенно меняется. В этом случае увеличивается на  $\sim 10\%$  концентрация кислорода

в фазе поверхностного оксида, т.е. получается полноценное поверхностное соединение  $WO$ . Кроме того, как показали описанные выше опыты, открывается канал диффузии атомов кислорода в объем вольфрама в состоянии твердого раствора, причем отсутствует образование объемных окислов (см. рис. 3, *b*). Накопленный в объеме образца кислород увеличивает термическую стабильность поверхностного оксида за счет подпитки кислородом, выделяющимся из объема металла. В этом случае кривая отжига смещается в область более высоких температур почти на 200 К — кривая 2 на рис. 3, *a*.

#### 4. Обсуждение результатов

Обсудим получившиеся результаты. Экспозиция грани  $W(100)$  в атмосфере кислорода до насыщения при  $T \approx 1300\text{--}1400$  К приводит к диссоциативной адсорбции кислорода до концентрации  $\sim 0.9 \cdot 10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$  [5], т.е. к формированию поверхностного оксида  $WO$  с небольшим дефицитом кислорода. Если опираться на физическую картину адсорбции кислорода на  $W(100)$  развитую в работах [2,4], то адсорбция  $O_2$  носит диссоциативный характер. Авторы разумно предполагают, что геометрическим местом посадки атома кислорода являются „ямки“ между четырьмя атомами вольфрама — места с наиболее сильной химической связью — см. врезку на рис. 1, *a*. Для диссоциации молекулы кислорода на  $W(100)$ , по-видимому, требуется наличие двух рядом расположенных „ямок“, свободных от адсорбата. Очевидно, что на конечном этапе адсорбции  $O_2$  должны появиться одиночные свободные „ямки“ — рядом расположенные будут уже заняты атомами кислорода. Моделирование процесса произвольного попадания молекул  $O_2$  на  $W(100)$  показывает, что на конечном этапе адсорбции на поверхности остается  $\sim 10\%$  одиночных „ямок“. Поэтому в случае образования поверхностного оксида вольфрама возможен небольшой дефицит кислорода, как это и отмечалось в работе [5].

Наоборот, при использовании атомизатора концентрация кислорода в насыщении оказывается примерно на 10% выше, т.е. хорошо соответствует стехиометрии  $WO$ . Видимо, атомы кислорода, попадая на поверхность вместе с молекулами  $O_2$ , занимают те свободные адсорбционные места, которые оказываются недоступными при чисто молекулярной адсорбции.

Интересно отметить, что адсорбция на нагретом  $W(100)$  таких атомов как C, Si, Be, S, P не имеет указанных выше особенностей, связанных с диссоциативной адсорбцией, и на поверхности  $W(100)$  образуются ПС стехиометрии  $WC$ ,  $WBe$ ,  $WSi$ ,  $WS$ ,  $WP$  [14]. Указанные выше соединения образуются при адсорбции самых первых порций атомов на поверхности металлов. По-видимому, все указанные выше атомы занимают одинаковые места на грани  $W(100)$  — „ямки“ между четырьмя атомами вольфрама. Образование ПС резко

меняет энергетику процессов на поверхности. Например, если адатом С при  $\vartheta_C \ll 1$  имеет энергию активации растворения в объем вольфрама  $E_s = 5.0$  eV, то после образования ПС WC вновь поступающие атомы легко растворяются в металле при  $T = 800$  К с энергией активации растворения  $E_s = 2.5$  eV [14]. Отметим, что после образования, например, поверхностных соединений WSi и WBe открывается канал для растворения вновь поступающих атомов этих элементов в объем вольфрама, как это имеет место и в случае кислорода.

Отметим еще раз, что кислород из состава поверхностного оксида WO сильно связан с поверхностными атомами вольфрама и полностью удаляется с поверхности путем десорбции при  $T \geq 2100$  К (рис. 3, а). Использование метода термодесорбционной спектроскопии позволяет уверенно утверждать, что уход кислорода с поверхности обусловлен термодесорбцией, диффузия атомов кислорода из ПС WO в объем металла отсутствует.

Можно предположить, что одной из возможных причин отсутствия растворения кислорода в объеме металла при его молекулярной адсорбции после образования поверхностного соединения WO является резкое снижение эффективности дальнейшей диссоциации молекул O<sub>2</sub>.

## 5. Заключение

Таким образом, для растворения кислорода в объеме вольфрама с формированием твердого раствора необходимо наличие трех факторов: образование полноценного поверхностного оксида, поступление кислорода на его поверхность в виде атомного потока и достаточно высокие температуры,  $T > 1300$  К.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] E. Bauer, H. Poppa, Y. Viswanath. Surf. Sci. **58**, 517 (1976).
- [2] N.P. Vas'ko, Yu.G. Ptushinskii, B.A. Chuikov. Surf. Sci. **14**, 448 (1969).
- [3] N. Moslemzadeh, S.D. Barrett. Surf. Sci. **600**, 2299(2006).
- [4] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Г.Л. Плехоткина. Поверхность **10**, 22 (2000).
- [5] Ю.Г. Птушинский, Б.А. Чуйков, ФТТ **10**, 3, 722 (1968).
- [6] T.E. Madey. Surf. Sci. **33**, 355 (1972).
- [7] A.M. Bradshaw, D. Menzel, M. Steinkilberg. Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.2, 841 (1974).
- [8] V.J. Hopkins, G.D. Watts, A.R. Jones. Surf. Sci. **52**, 715 (1975).
- [9] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. ФТТ **11**, 11, 3200 (1969).
- [10] Х.Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Мир, М. (1971). 424 с.
- [11] В.Н. Агеев, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Н.А. Холин, ФТТ, **23**, 2248 (1981).

- [12] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наукова думка, Киев (1981).
- [13] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, second ed. Physical Electronics Division, PerkinElmer Corporation, Eden Prairie, MN (1978).
- [14] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Рос. хим. ж. XLVII, 7, 13 (2003).

*Редактор К.В. Емцев*