

# 13

## Величина заряда атомов Fe, адсорбированных на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$

© Т.Т. Магкоев<sup>1</sup>, У. Мен<sup>2</sup>, R. Behjatmanesh-Ardakani<sup>3</sup>, А.А. Такаев<sup>1</sup>, Р.А. Хекилаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

<sup>2</sup> Шанхайский университет инженерных наук, Шанхай, КНР

<sup>3</sup> Ардаканский университет, Йезд-Ардакан, Иран

E-mail: t\_magkoev@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 июля 2024 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2024 г.

Принято к публикации 3 ноября 2024 г.

На основе изучения процессов формирования субмонослойных пленок железа на поверхности пленки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  толщиной порядка 5 нм посредством анализа соотношения интенсивностей оже-триплета Fe  $L_{VV}$  установлен перенос заряда от Fe к оксиду алюминия и измерены абсолютные величины электронных зарядов, приобретаемых адсорбированными атомами железа в области покрытий от 0.12 до 0.96 монослоев. Экстраполяция полученной концентрационной зависимости заряда к нулевому покрытию Fe позволяет оценить величину заряда одиночного атома Fe на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ , которая составляет  $+0.98e$  (в единицах заряда электрона).

**Ключевые слова:** поверхность, адсорбция, тонкие пленки, металлооксидные системы, железо, оксид алюминия, методы анализа поверхности.

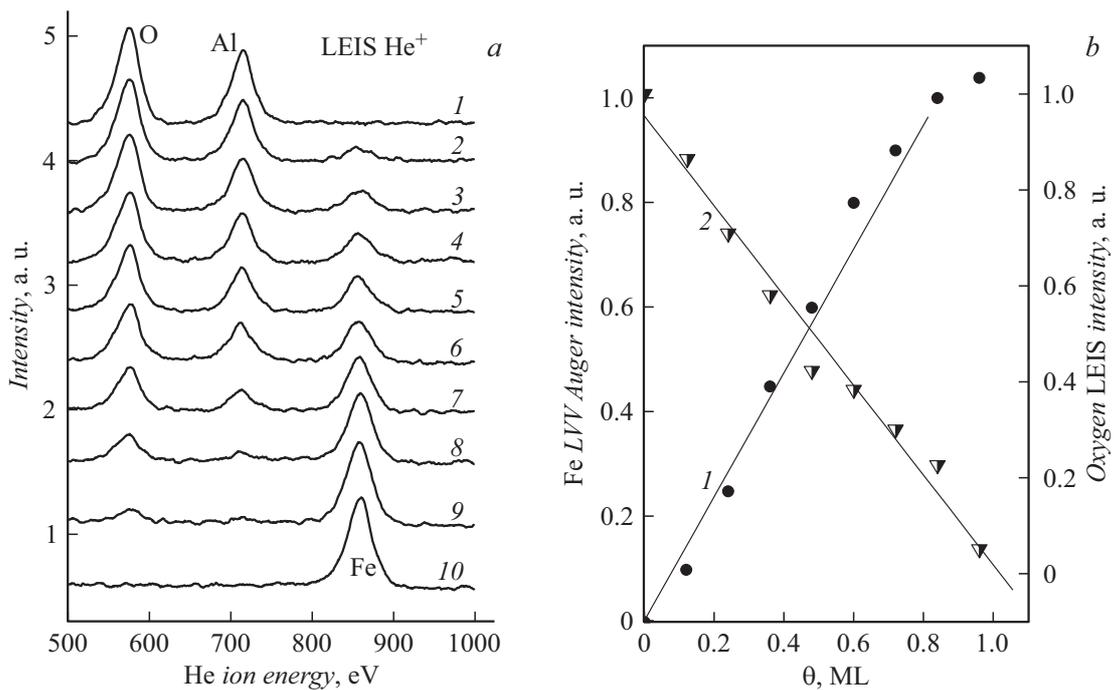
DOI: 10.61011/PJTF.2025.05.59900.20052

Системы, представляющие собой атомы, кластеры и пленки металлов на поверхности оксидов металлов (металлооксидные системы), на протяжении многих лет привлекают повышенное внимание со стороны исследователей, обусловленное главным образом широким практическим применением таких систем в различных областях: от технологии металлокерамики до опто- и микроэлектроники и гетерогенного катализа [1–4]. Уникальность свойств таких систем обусловлена особенностями электронного состояния, приобретаемого атомом металла на поверхности оксида и формируемой межфазной границы раздела металл/оксид. Несмотря на то что накоплен значительный материал, касающийся описания этих особенностей, к настоящему времени не сообщается о результатах измерения абсолютной величины электронного заряда, приобретаемого атомом металла при его осаждении на поверхность оксида, за исключением единичных расчетов [5]. Вместе с тем именно это определяет физико-химическое состояние осажденного металла, межфазной границы раздела и металлооксидной системы в целом. В связи с этим целью настоящей работы являлось экспериментальное определение величины заряда атомов для частного случая адсорбции атомов Fe на поверхности оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Такая металлооксидная система является характерной, моделирующей поведение наиболее широко используемых на практике систем на основе переходного металла и оксида простого металла.

Для сохранения максимально возможной чистоты эксперимента исследования проведены в условиях сверхвысокого вакуума в системе VGS Escalab MkII методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии

обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ), дифракции медленных электронов (ДМЭ), контактной разности потенциалов в варианте Андерсона для измерения работы выхода. Для ЭОС использован однокаскадный электронный анализатор цилиндрического зеркала с коаксиальной электронной пушкой с энергией первичных электронов 3 keV и плотностью тока 10 mA/cm<sup>2</sup>. Спектры регистрировали в виде  $dN(E)/dE$ , общепринято принимая расстояние „от пика до пика“ в качестве интенсивности ( $I$ ) соответствующего оже-перехода. Атомная структура поверхности исследована с помощью метода ДМЭ с применением четырехсеточной электронной оптики с коаксиальной электронной пушкой Varian 981. Спектры СОРИНЭ регистрировались с помощью стандартного полусферического анализатора системы Escalab с применением ионов He<sup>+</sup> с первичной энергией 1 keV. Особенностью данного метода является его чувствительность к самому верхнему атомному слою исследуемого объекта.

Пленка оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  контролируемой толщины формировалась на поверхности кристалла Mo(110) по известной методике реактивного напыления атомов Al в атмосфере кислорода, напускаемого в камеру сверхвысокого вакуума до парциального давления порядка  $10^{-6}$  mbar, и последующей термической обработки [6]. Атомы Fe наносились на поверхность пленки оксида алюминия термическим напылением из ячейки Кнудсена с контролируемой с помощью кварцевого резонатора плотностью потока атомов и верифицируемой по ослаблению оже-сигнала подложки и характеру концентрационной зависимости работы выхода системы Fe–Mo(110). Последнее служит дополнительной вери-



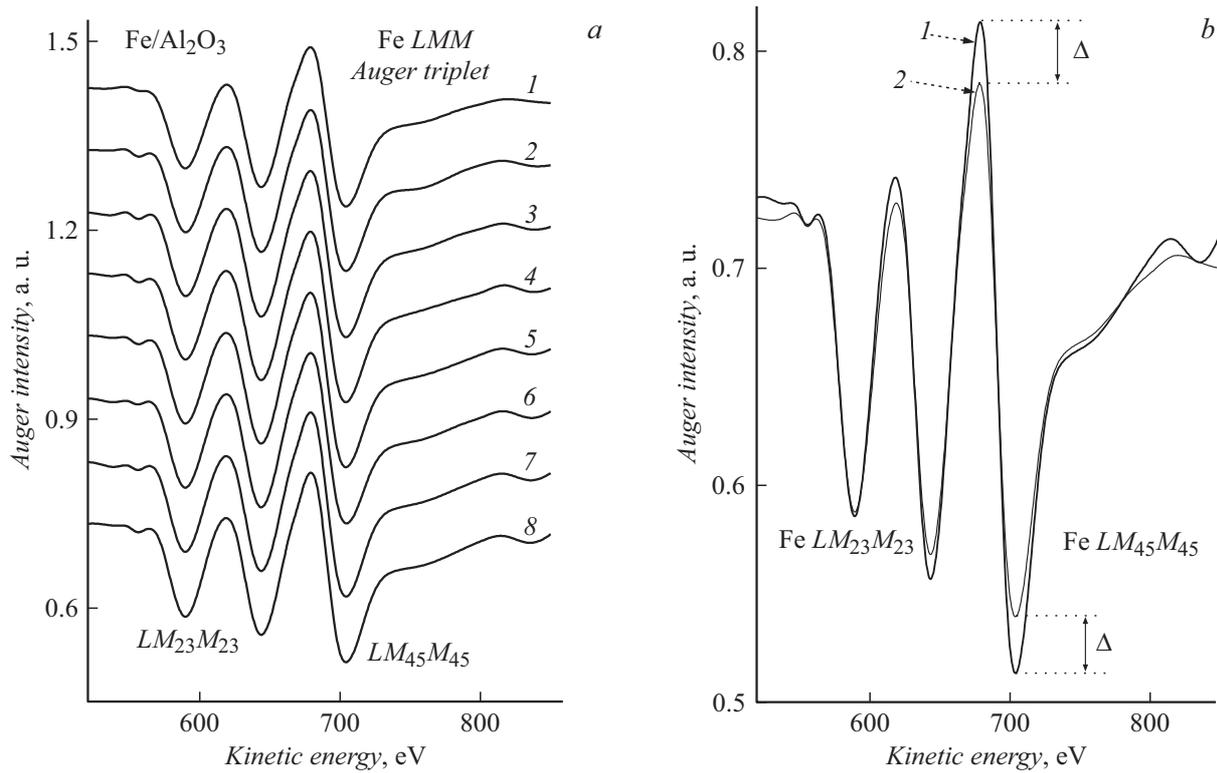
**Рис. 1.** *a* — спектры обратного рассеяния ионов низкой энергии в процессе роста покрытия Fe на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Покрытие Fe, ML: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 0.5, 7 — 0.6, 8 — 0.8, 9 — 0.9, 10 — 1.0. *b* — зависимость интенсивности оже-сигнала Fe LVV (702 eV) (1) и интенсивности обратнорассеянных от кислорода оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  ионов  $\text{He}^+$  (596 eV) (2) от покрытия атомов Fe на поверхности пленки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  толщиной порядка 5 nm, сформированной на Mo(110).

фикацией концентрации осажденных атомов Fe, поскольку, как хорошо известно, концентрационная зависимость работы выхода системы Fe–Mo(110) стабилизируется при монослойном покрытии [7]. С учетом того, что поверхностная концентрация атомов грани Mo(110) равна  $1.45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , количество атомов Fe, соответствующих покрытию ( $\theta$ ) в один монослой (ML), составляет  $1.55 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ( $\theta = 1 \text{ ML}$ ). При этом та же величина концентрации атомов Fe, осажденных и на поверхность  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ , также принималась как соответствующая одному монослою. Данное допущение представляется оправданным, поскольку нижеприведенные результаты СОРИНЭ указывают на формирование сплошного покрытия поверхности оксида алюминия при монослойной концентрации Fe. Экспериментальные особенности более подробно описаны ранее [8–10].

Как было показано [6,9], при формировании пленки оксида алюминия на поверхности Mo(110) образуется хорошо упорядоченная пленка начиная с толщины порядка 1 nm, структура которой соответствует  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Толщина пленки оксида алюминия, используемой в настоящей работе, составляет порядка 5 nm. При нанесении на ее поверхность, поддерживаемую при комнатной температуре, атомов железа происходит ослабление интенсивности и размытие структурных рефлексов картины ДМЭ начиная с субмонослойных покрытий и до исследованного значения покрытия порядка 2 ML, при котором наблюдается диффузный фон без явно различ-

мых сверхструктурных дифракционных рефлексов. Это свидетельствует о том, что формируемая на поверхности оксида алюминия пленка Fe неупорядочена при всех исследованных покрытиях. Для установления морфологии пленки проведены измерения методами ЭОС и СОРИНЭ. Для регистрации спектров СОРИНЭ и оже-спектров отдельно формировались системы Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале покрытий от 0.1 до 1.0 ML в первом случае и в интервале покрытий от 0.12 до 0.96 ML во втором. Эволюция спектров СОРИНЭ в процессе роста покрытия Fe приведена на рис. 1, *a*, а концентрационные зависимости интенсивности сигнала СОРИНЭ от кислорода (596 eV), входящего в состав оксида алюминия, и интенсивности оже-сигнала Fe LVV (702 eV) приведены на рис. 1, *b*. Сопасающийся линейный ход этих зависимостей и практически нулевая интенсивность линии СОРИНЭ при монослойном покрытии Fe довольно однозначно указывают на формирование двумерной пленки железа на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ , по крайней мере в субмонослойной области. Это указывает на преобладающую роль хемосорбционной связи  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  над латеральными связями  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}$ .

Для оценки абсолютной величины переноса заряда при образовании хемосорбционных связей (заряда атома Fe) можно воспользоваться хорошо установленными закономерностями, связывающими вероятность оже- и фотоэлектронных переходов с величиной заряда на соответствующих уровнях атома [11,12]. В част-

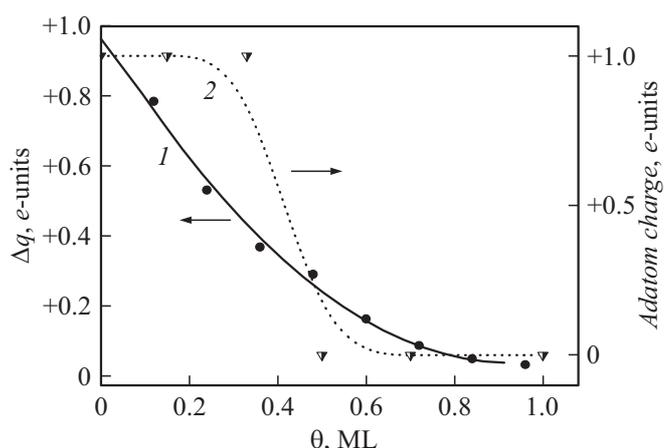


**Рис. 2.** *a* — Fe LMM оже-спектры в процессе роста покрытия Fe на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Покрытие Fe, ML: 1 — 0.12, 2 — 0.24, 3 — 0.36, 4 — 0.48, 5 — 0.60, 6 — 0.72, 7 — 0.84, 8 — 0.96. *b* — сопоставление оже-спектров при покрытии Fe 0.96 (1) и 0.12 ML (2). Спектры нормализованы по интенсивности низкоэнергетической компоненты триплета  $LM_{23}M_{23}$  для более наглядного представления относительного изменения интенсивности ( $\Delta$ ) высокоэнергетической компоненты  $LM_{45}M_{45}$  с изменением покрытия.

ности, для зависимости интенсивности ( $I$ ) сигналов  $L_{VV}$  оже-триплета  $3d$ -металлов от заряда ( $q$ ) на их валентной оболочке ( $R$ ) имеет место соотношение  $R = I(L_{VV})/I(L_{MM}) = Cq(q - 1)$ . При образовании хемосорбционной связи атома Fe с поверхностью оксида алюминия с переносом заряда величиной  $\pm\Delta q$  к/от атома металла это соотношение переписывается в виде  $R = C(q + \Delta q)(q + \Delta q - 1)$ . На основе измерения отношения интенсивности сигналов  $L_{VV}$  и  $L_{MM}$  в процессе эволюции спектров по мере роста поверхностной концентрации атомов Fe на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  (рис. 2) можно оценить величину заряда ( $\Delta q$ ) хемосорбированного атома Fe при разных поверхностных концентрациях. Соответствующая зависимость  $\Delta q(\theta)$  в интервале покрытий от 0.12 до 0.96 ML приведена на рис. 3. Полученные значения  $\Delta q(\theta)$  достаточно точно аппроксимируются нелинейной зависимостью (кривая 1). Видно, что по мере увеличения покрытия Fe заряд адатома закономерно уменьшается, достигая значения, близкого к характерному для нейтрального атома ( $\Delta q \approx 0$ ). Экстраполяция этой зависимости к  $\theta \rightarrow 0$  позволяет оценить величину заряда одиночного атома Fe, хемосорбированного на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ , которая составляет  $+0.98e$  (в единицах заряда электрона).

Данная величина значительно выше, чем для ранее исследованного случая адсорбции Fe на по-

верхности Mo(110):  $+0.15e$  [10], что указывает на большую степень поляризации хемосорбционной связи Fe  $\rightarrow$   $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Кроме того, различие заключается и в том, что в случае металлического адсорбента концентрационная зависимость заряда адатома имеет линейный характер, в то время как в рассматриваемом случае зависимость является нелинейной. На нелинейный характер этой зависимости качественно указывают и результаты теоретических расчетов, свидетельствующих о резком переходе состояния адатома на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  из ионной формы в нейтральную при покрытии, превышающем 0.33 ML [13], схематически представленном кривой 2 на рис. 3 для удобства сопоставления. Эти два обстоятельства указывают на разный механизм адсорбции и трансформации хемосорбционной связи с покрытием атомов металла на поверхности металлической и оксидной подложки. Согласно результатам расчетов [13], в отличие от металлических подложек, на поверхности которых происходит гибридизация орбиталей соответствующей симметрии адатома и адсорбента, на поверхности оксида при малых покрытиях имеет место вызванная потенциалом Маделунга поляризация заряда адатома. С ростом покрытия электростатическое взаимодействие уменьшается за счет формирования латеральных связей между адатомами, и преобладающими становятся



**Рис. 3.** Зависимость величины заряда адатомов Fe от их покрытия на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  (1). Для удобства сравнения в сопоставимых координатах построены результаты работы [13] (2), свидетельствующие о переходе адатомов переходных металлов из ионного ( $\theta < 0.33$  ML) в нейтральное состояние по мере роста их покрытия на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

более слабые силы поляризационного взаимодействия. Знание абсолютной величины заряда атома на поверхности оксида способствует более полному пониманию особенностей соответствующей металлооксидной системы, а возможность варьирования этой величины за счет покрытия позволяет осуществлять контролируемую настройку параметров системы для тех или иных практических приложений. Кроме того, возможность сопоставления этой величины с результатами расчетов может способствовать более полному обоснованию и подбору соответствующих теоретических моделей.

В результате проведенного исследования показано, что при осаждении атомов Fe на поверхность оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  в условиях сверхвысокого вакуума происходит формирование двумерной пленки металла в пределах первого моноатомного слоя. Формируемая таким образом пленка Fe не обладает дальним структурным порядком при всех покрытиях в субмонослойной области. Посредством анализа соотношения интенсивностей компонент оже-триплета Fe *L*VV в процессе роста пленки показано, что происходит перенос заряда от Fe к оксиду алюминия. Определена зависимость величины приобретаемого при этом заряда адатомов Fe от их покрытия. Проведена оценка величины заряда одиночного атома Fe, адсорбированного на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ , которая составляет  $+0.98e$  (в единицах заряда электрона). Знание этой величины имеет как прикладное, так и фундаментальное значение, в частности с точки зрения подстройки соответствующих теоретических моделей.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научной части госзадания (код научной темы FEFN-2024-0002) и коллаборации ARIADNA NICA (FEFN-2024-0006) (ОИЯИ, Дубна). У. Мен выражает благодарность Национальному фонду естественных наук КНР за поддержку в рамках проекта № 22179081.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Moharana, B.B. Sahu, S.K. Satpahy, T.A. Nguyen, *Electric and electronic applications of metal oxides* (Elsevier, Amsterdam, 2024).
- [2] A.L. Ravensburg, M.P. Grassi, B. Hjørvarsson, V. Kapaklis, *Phys. Rev. B*, **109**, 224404 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.109.224404
- [3] S. Chen, F. Xiong, W. Huang, *Surf. Sci. Rep.*, **74**, 100471 (2019). DOI: 10.1016/j.surfrep.2019.100471
- [4] J. Ye, Q. Fe, *Chem. Commun.*, **59**, 8488 (2023). DOI: 10.1039/D3CC01733H
- [5] S.W. Lee, H. Lee, Y. Park, H. Kim, G.A. Somorjai, J.Y. Park, *Surf. Sci. Rep.*, **76**, 100532 (2021). DOI: 10.1016/j.surfrep.2021.100532
- [6] P.J. Chen, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, **312**, L767 (1994). DOI: 10.1016/0039-6028(94)90719-6
- [7] A. Canzian, H.O. Mosca, G. Bozzolo, *Appl. Surf. Sci.*, **249**, 97 (2005). DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.11.062
- [8] T.T. Magkoev, U. Men, R. Behjatmanesh-Ardakani, M. Elahifard, V.T. Abaev, P.N. Chalikidi, V.B. Zaalishvili, T.T. Magkoev, Jr., O.G. Ashkhotov, *Solid State Commun.*, **378**, 115409 (2024). DOI: 10.1016/j.ssc.2023.115409
- [9] T.T. Magkoev, *Vacuum*, **189**, 110220 (2021). DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110220
- [10] T.T. Magkoev, K. Christmann, P. Lecante, A.M.C. Moutinho, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, L273 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/12/107
- [11] G.C. Allen, P.M. Tucker, R.K. Wild, *Surf. Sci.*, **68**, 469 (1977). DOI: 10.1016/0039-6028(77)90240-0
- [12] L. Bignardi, P. Lacovig, R. Larciprete, D. Alfe, A. Baraldi, *Surf. Sci. Rep.*, **78**, 100586 (2023). DOI: 10.1016/j.surfrep.2023.100586
- [13] C. Verdozzi, D.R. Jennison, P.A. Shultz, M.P. Sears, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 799 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.799