## МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

## высшего профессионального образования

«Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова»

JUMB-

На правах рукописи

Тваури Инга Васильевна

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СИСТЕМ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

## **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Магкоев Т.Т.

Владикавказ – 2014

## оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ АДСОРБЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И
ОКСИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ 11
1.1. Теоретические представления об адсорбции атомов 11
на металлических и оксидных подложках11
1.2. Природа взаимодействия адсорбированных частиц 16
Выводы по главе 1 19
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 20
2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)
2.2. Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС)
2.3. Инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИК-спектроскопия) 25
2.4. Термодесорбционная спектроскопия (ТДС) 29
2.5. Измерение работы выхода методом Андерсона
2.6. Описание установки и пробоподготовка 34
2.6.1. Формирование сплошных упорядоченных пленок α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) и
MgO(111) на поверхности Мо(011) 36
2.6.2. Формирование сплошных упорядоченных пленок La, Gd и В 38
на поверхности Мо(011) 38
Выводы по главе 2 40
ГЛАВА 3. АДСОРБЦИОННО-ЭМИССИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ
СВОЙСТВА СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АДСОРБЦИИ АТОМОВ
ТИТАНА, ХРОМА, МЕДИ, ЛАНТАНА, ГАДОЛИНИЯ И БОРА НА
ПОВЕРХНОСТИ Мо(110), ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ 41
3.1. Адсорбция атомов Ті, Сг, Си на Мо(110), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO41
3.2. Адсорбция и формирование пленок La и Gd на Mo(110) 54
3.3. Адсорбция атомов В на Mo(110) 61
3.4. Совместная адсорбция атомов La и Gd с атомами бора 66
Выводы по главе 3

ГЛАВА	4.	АДСОРБЦИЯ	И	ПРЕОБРАЗОВАНИЕ	МОЛЕКУЛ	HA
ПОВЕРХ	HOC	ГИ МЕТАЛЛИЧЕ	СКИХ	Х И МЕТАЛЛООКСИДІ	НЫХ СИСТЕМ	80
4.1. Фор	омиро	вание системы В/М	lo(110	), адсорбция и взаимодей	ствие	80
оксида	углерс	ода и кислорода на	ее пон	верхности		80
4.2. Mo	дель а,	дсорбции и взаимо,	дейст	вия молекул в системе (СС	D+O <sub>2</sub> )/B/Mo(110)	86
4.3. Фот	гохимі	ические свойства м	еталл	органических пленок		89
4.4. Mo	оделир	ование процесса	форм	ирования поверхностной	структуры адат	OMOB
методои	м Мон	те-Карло	•••••			97
4.5. Адс	сорбци	я и преобразовани	е моле	екул оксида углерода и ки	слорода	100
на пове	рхнос	ги Au/TiO <sub>2</sub>	•••••			100
Выводы і	по гла	ве 4	•••••		••••••	106
ЗАКЛЮч	ІЕНИ	Е	•••••			108
СПИСОК	К ИСП	ОЛЬЗОВАННЫХ	K COF	СРАЩЕНИЙ		110
СПИСОК	с лит	ЕРАТУРЫ				111

## введение

#### Актуальность темы диссертации

Одной из основных проблем физики поверхности конденсированного состоянии является установление детальных физико-химических закономерностей формирования тонких пленок, нанокластеров и наноструктур различной природы, а также закономерностей адсорбции и преобразования молекул на их поверхности. Именно такие неоднородные наносистемы представляют наибольший интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1-3]. Научная и практическая значимость систем еще более возрастает с точки зрения рассмотрения их в качестве адсорбентов и/или катализаторов превращения молекул на их поверхности, а также материалов, проявляющих особые свойства при внешнем на них воздействии – фотонном, электронном, ионном, термическом [4-5]. Уникальность неоднородных металлических и металлооксидных пленочных наносистем объясняется тем, что их свойства являются нетривиальной комбинацией свойств каждой в отдельности индивидуальной наноразмерной составляющей и межфазовой границы раздела компонентов. С фундаментальной точки зрения для установления наиболее общих закономерностей формирования неоднородных наносистем представляется необходимым проведение исследований для достаточно широкого комплекса таких систем, что, с одной стороны, может позволить сформулировать соответствующие общие правила, с другой – установить специфические особенности, присущие той или иной системе.

## Степень разработанности темы диссертации

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в данном направлении за последние годы [6-8], многие вопросы фундаментального характера остаются открытыми. В частности, практически нерешенными остаются вопросы, касающиеся установления механизмов формирование неоднородных пленочных наносистем, компонентами которых являются материалы различной физико-химической природы, в частности, металлы разной электронной конфигурации, оксиды металлов, простые неметаллы, металлорганические структуры. Кроме того, исследования подобных систем, проводимых различными группами, не носят систематического характера. Этому в определенной мере препятствует и факт не полной идентичности экспериментальных условий, реализуемых в разных лабораториях. Малоизучены системы, представляющие собой тонкие пленки и кластеры золота, титана, хрома, меди на поверхности пленок оксидов титана, алюминия, магния, двойные пленочные системы бор-Мо(110), бор-лантан, бор-гадолиний, наноразмерные пленки металлорганических соединений, а также процессы адсорбции и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на их поверхности. [9-12].

**Цель работы** заключалась в установлении закономерностей формирования указанных пленочных систем, а также процессов адсорбции и преобразования молекул на их поверхности.

Перечисленные материалы обладают существенно разным электронным строением, и выбор указанных систем обусловлен стремлением, с одной стороны, проследить влияние особенностей электронного строения компонент неоднородной наносистемы на особенности ее формирования и химии молекул на поверхности, с другой – установить возможные общие закономерности, присущие всем исследуемым системам независимо от деталей их электронного строения.

Для достижения цели ставились и решались следующие задачи:

1. Исследовать процессы формирования тонких пленок оксидов алюминия, магния и титана на поверхности атомно-чистой упорядоченной металлической поверхности – Мо(110), а также процессы формирования и свойства двойных и тройных металлических систем – В–Мо(110), La-B–Mo(110), Gd-B–Mo(110) и тонких пленок фталоцианинов марганца и меди.

2. Установить закономерности процесса адсорбции и формирования субмонослойных пленок и кластеров атомов титана, хрома, меди, золота на поверхности указанных оксидных пленок.

3. Исследовать закономерности адсорбции и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на поверхности сформированных металлических и металлооксидных систем.

4. Установить характер влияния воздействия фотонов на свойства рассматриваемых пленочных систем.

Научная новизна. В ходе выполнения представленной диссертационной работы впервые:

1. Показано, что свойства адсорбированных атомов металлов на поверхности оксидных подложек существенно зависят от покрытия адатомов. При малых покрытиях, когда пленку можно рассматривать как состоящую из отдельных атомов и/или малых кластеров, происходит заметная поляризация электронной плотности адатомов металла в сторону оксидной подложки. При возрастании покрытия и, как следствие, эффективного формирования латеральных связей, степень поляризации уменьшается, и при эффективном покрытии в один и более монослоев свойства адатомов приобретают вид, характерный для массивного металла.

2. Установлено, что из двух существующих к настоящему времени противоречивых точек зрения на природу низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных металлов (P3M) предпочтение должно быть отдано формированию двойного дипольного слоя металл-бор на поверхности, чем предположению решающей роли особенностей электронного строения гексаборидов P3M.

3. Показано, что существенную роль в процессе преобразования молекул оксида углерода в диоксид углерода на поверхности системы Au/TiO<sub>2</sub> играет межфазовая граница раздела титан/золото. При этом процесс окисления СО проходит более эффективно при более низкой начальной концентрации СО на поверхности.

4. Установлено, что адсорбционные и каталитические свойства поверхности Mo(110) в отношении адсорбции и преобразования молекул кислорода и оксида углерода существенно изменяются при сплавлении Mo(110) с бором и формировании поверхностного двойного слоя В–Mo(110) со средним отношением поверхностных концентраций атомов бора и молибдена 1:3, соответственно.

## Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты по формированию неоднородных наноструктур могут найти применение при создании элементной базы нового поколения устройств

квантовой и микро- и наноэлектроники, новых композиционных материалов широкого практического применения, гетерогенных катализаторов, устройств хемосенсорики, преобразователей солнечной энергии.

Патенты, полученные на способы формирования тонких пленок оксида магния MgO(111) и оксида алюминия α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1000) на металлических подложках, могут найти применение в технологии изготовления гетерогенных катализаторов, новых композиционных наноматериалов, устройств электронной техники.

Результаты работы использовались при чтении спецкурсов и проведении практических занятий и спецпрактикумов в Северо-Осетинском государственном университете имени К. Л. Хетагурова.

#### Методология и методы исследования

Для установления фундаментальных закономерностей в системах рассматриваемого типа, в которых наличие даже самых незначительных чужеродных примесей может существенно исказить физику явлений, необходимо было достижение атомной чистоты исследуемых объектов. В связи с этим формирование образцов и их исследование проводились в условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов не выше (2-3)×10<sup>-10</sup> Тор. В качестве методов исследования использовались Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИКС), термодесорбционная спектроскопия (ТДС), метод Андерсона для измерения работы выхода, атомно-силовая микроскопия (АСМ), времяпролетная массспектроскопия (ВПМС). Данные методы являются взаимодополняющими и позволяют достижение достаточно полной картины явлений, разворачивающихся в системах рассматриваемого типа.

#### Положения, выносимые на защиту

Способы формирования металлооксидных пленочных систем Ti(Cr) (Cu) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MgO) – Mo(110).

2. Метод экспериментального моделирования поверхности системы гексаборидов редкоземельных металлов путем формирования двойных пленочных системам редкоземельный металл – бор на поверхности Мо(110). 3. Метод повышения каталитической эффективности поверхности Мо(110) к окислению оксида углерода путем сплавления Мо(110) с атомами бора.

4. Методика установления роли оксида титана в процессе каталитического окисления CO на поверхности системы Au/TiO<sub>2</sub> на основе реакции изотопного обмена <sup>18</sup>O: Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> + C<sup>16</sup>O  $\rightarrow$  C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O.

## Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют пункту 1 Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния: теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

Степень достоверности и обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций диссертации подтверждается применением широкого комплекса современных взаимодополняющих аттестованных методов исследований, хорошим совпадением результатов тестовых измерений с литературными данными, высокой повторяемостью результатов, а также их последующей воспроизводимостью другими авторами.

#### Личный вклад автора

Диссертация в целом является результатом самостоятельной работы автора, который обобщил полученные лично им и в соавторстве результаты. Исследования свойств фталоцианинов меди и марганца проведены совместно с аспирантами СОГУ Т.Н. Бутхузи и А.Г. Рамоновой, и в данной работе приведена только та часть этих результатов, которая относится к теме данной работы. Частично исследования были проведены в центре коллективного пользования СОГУ «Физика и технологии наноструктур», и техническую помощь в проведении измерений оказана персоналом центра. Выбор направления исследований и руководство соискателем осуществлял научный руководитель, д.ф.-м.н., профессор Магкоев Т.Т.

## Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих научных

конференциях: MRS (2009);форумах, Всемирный форум Boston TechConnectWorld Conference&Expo-2010, Anaheim, CA, США (2010); Междунананотехнологиям Rusnanotech-2010, Москва родный форум ПО (2010);II Международная научно-практическая конференция: «Современная наука: теория и практика», Ставрополь (2011); Всемирный форум TechConnectWorld Conference&Expo-2012, Santa Clara, CA, CIIIA (2012); IC-MAST Budapest (2012), Prague (2013); Международная конференция The 3-rd International Conference on the Physics of Optical Materials and devices (ICOM-2012), Belgrade, Serbia (2012); Международная научно-практическая конференция "Молодые ученые в решении актуальных проблем науки", Владикавказ (2012); VII Всероссийская научнопрактическая конференция молодых ученных "Наука и устойчивое развитие", Нальчик (2013); Всероссийской молодежной конференции в рамках фестиваля науки «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Уфа (2012); и семинарах: «Современные проблемы физики» кафедры физики конденсированного состояния СОГУ, Владикавказ (2010); «Современная промышленность и экология» в Институте индустриальной науки Университета Токио (2010); «Наноразмерные каталитические системы» в Институте химии Свободного университета Берлина, (2011); «Энергоэффективность и энергосбережение» в Университете Генуи, Италия (2013); «Наноматериалы в промышленности» в Силезском техническом университете, Польша (2014).

Работа выполнена в рамках:

– ФЦП Минобрнауки РФ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.», контракт № 02.552.11.7035.

 – АВЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», контракт9 № 2.1.1/3938.

 Программа Минобрнауки РФ стратегического развития Северо-Осетинского госуниверситета на 2012-2014 гг.

– РФФИ, № 10-02-00558-а, 12-02-00909-а.

- РФФИ-JSPS (Япония), грант № 09-02-92109-ЯФ\_а.

- РФФИ-NSF (США), проект № 11-02-92661-ННФ а.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 17 работах. Из них 12 опубликовано в журналах, рекомендованных ВАК, 10 – в зарубежных журналах, получено два патента на изобретение.

## Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 121 странице, содержит 47 рисунков и 1 таблицу. Она состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 110 наименований.

## ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АДСОРБЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

За последние 15–20 лет в физике конденсированного состояния достигнут значительный прогресс. Так подробнейшие теоретические и практические исследования посвящены изучению явлений адсорбции атомов, формирования упорядоченных металлических и металлооксидных пленок на различных поверхностях. Особое внимание в исследовании уделяется адсорбционно-эмиссионным и электронным свойствам образующихся систем, а также каталитическим процессам на их поверхности [1-13].

В первой главе приведены основные теоретические представления об адсорбции атомов на металлических и оксидных подложках. Представлены математические модели физической и химической адсорбции, описывающие состояние адсорбированных атомов и хорошо согласующиеся с практическими результатами. Описана природа взаимодействия адатомов.

# **1.1.** Теоретические представления об адсорбции атомов на металлических и оксидных подложках

Свойства адсорбированного на поверхность твердого тела атома полностью зависят от того, какая при этом возникает адсорбционная связь. Адсорбция в зависимости от типа связи бывает либо физическая, либо химическая. Связь между адатомом и атомами поверхности при физической адсорбции осуществляется при помощи поляризационных сил. В случаях, когда адатом поляризуется, слабое взаимодействие при физической адсорбции осуществляется Ван-дер-Ваальсовыми силами; в случае сильной поляризуемости электронные оболочки атома смещаются в результате взаимодействия с атомами подложки, появляется наведенный дипольный момент, и силы взаимодействия тогда являются диполь-дипольными. Физическая адсорбция происходит крайне редко и при довольно низких температурах. Химическая адсорбция происходит в большинстве случаев адсорбции атомов на поверхность твердого тела. Впервые предположение о химическом взаимодействии адатома и подложки высказал Ленгмюр, а качественную характеристику электронного состояния адатомов при химической адсорбции привел Герни. В результате взаимодействия электронного облака адсорбированного атома и экранирующего поля подложки дискретный уровень адатома размывается в квазиуровень с плотностью состояний  $\rho(\varepsilon)$  и смещается относительно своего изначального положения. Адатом заряжается положительно, если центр его электронного облака смещается в сторону подложки, и отрицательно, если наоборот. Адатом со смещенным центром электронного облака и экранирующее его электронное облако в приповерхностной области представляют собой диполь, который перпендикулярен поверхности.

Образовавшуюся химическую связь между адатомом и подложкой классифицируют так же, как и в случае образования двухатомных молекул. Для этого вводят такие понятия, как потенциал ионизации адатома I, сродство адатома к электрону A и работа выхода  $\varphi$ . В случае, когда потенциал ионизации адатома меньше работы выхода или сродство адатома больше работы выхода подложки, преобладает ионная связь, и адатом заряжается либо положительно, либо отрицательно. В случае, когда  $A < \varphi < I$ , связь в основном ковалентная. Приведенные рассуждения по поводу характера связи необходимо рассматривать как приближенные, так как смещение уровней в адатоме может существенно отличаться от их первоначального положения.

Согласно большинству опубликованных за последнее время исследований, посвященных теоретическому объяснению явления хемосорбции на металлических подложках, развитие получили два квантово-механических приближения [8]. Это метод молекулярных орбиталей – самосогласованного поля, а также приближение Гайтлера-Лондона.

Более широкое распространение получил метод МО – МССП в связи с тем, что в нем учитывается такой фактор, как делокализация приповерхностных электронов в металле. В данном подходе [14] используется модельный гамильтониан Андерсона, который был предложен при описании состояний примесных атомов в

различных сплавах. Гамильтониан Андерсона имеет вид:

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E n_{\alpha\sigma} + \sum_{k,\sigma} (V_{k\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{\alpha\sigma} + \mathfrak{g.c.}) + U n_{\alpha\sigma} n_{\alpha,-\sigma}, \qquad (1.1)$$

где *k* – энергетические состояния электронов в металле,

 $\sigma$  – спиновые состояния;

 $V_{k\alpha}$  – матричный элемент перехода электрона из адатома в металл;

*α* – энергетические состояния электронов в адатомах,

*ε*<sub>*k*</sub> − зонная энергия электрона в металле;

E – энергия электрона адатома относительно уровня Ферми ( $E = \varphi - I$  – адсорбция электроположительных атомов,  $E = \varphi - A$  – адсорбция электроотрицательных атомов);

*U* – энергия взаимодействия электронов в адатоме;

 $a_{k\sigma}^{+}a_{a\sigma}(a_{a\sigma}a_{a\sigma})$  – операторы рождения (уничтожения) электронов в атомном и металлическом состояниях;

 $n_{\alpha\sigma} = a^+_{\alpha\sigma}a_{\alpha\sigma}$ ,  $n_{\alpha k} = a^+_{k\sigma}a_{k\sigma}$  – операторы числа заполнения электронов.

Из уравнения (1.1) следует, что в представленной модели Андерсона кулоновское взаимодействие электронов учитывается только в адатоме.

С помощью приближения Хартри-Фока, гамильтониан (1.1) можно диагонализовать и найти плотность состояний электронов в адатоме

$$\rho_{\alpha\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\varepsilon)}{\left(\varepsilon - E_{\alpha\sigma} - \Delta\right)^2 + \Gamma^2},$$
(1.2)

где

$$\Gamma = \pi \sum_{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k}) |V_{k\alpha}|^{2} , \qquad (1.3)$$

$$\Delta = \sum_{k} \frac{\left| V_{k\alpha} \right|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k}, \qquad (1.4)$$

$$E_{\alpha\sigma} = \tilde{E} + U \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle , \qquad (1.5)$$

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\alpha\sigma}(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon ,$$
 (1.6)

где  $n_F(\varepsilon) - функция Ферми.$ 

Для того, чтобы верно посчитать величины  $E_{\alpha\sigma}$ ,  $\Gamma$  и  $\Delta$  нужно брать конкретные модельные системы металл/адсорбированный атом. Функции  $\Gamma$  и  $\Delta$ , которые определяют ширину и смещение уровня адатома, зависят от исходного положения уровня атома относительно зоны проводимости подложки и величины элементов матрицы  $V_{k\alpha}$  [15]. Если значение энергии  $E_{\alpha\sigma}$  лежит в пределах зоны проводимости, то квазиуровень широкий и адатом взаимодействует с подложкой в целом. При наличии плотности состояний  $\rho_{\alpha\sigma}(\varepsilon)$  представляется возможным вычислить и величину дробного заряда адатома  $\gamma = 1 - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle$ .

Как уже было сказано, в ряде случаев уровень адсорбированного атома может лежать за пределами зоны проводимости подложки. В случае, когда  $V_{k\alpha}$ больше чем ширина зоны, матричный элемент перехода расщепляется на два уровня. Один уровень лежит ниже дна зоны проводимости подложки, второй уровень – выше потолка. Следовательно, образуется локализованная связь, которую можно свести к появлению молекулы [16]. Для оперирования понятием поверхностной молекулы необходимо, чтобы взаимодействие молекулы с другими атомами подложки было очень слабым. От свободного атома данная поверхностная молекула отличается, так как все уровни ниже уровня Ферми в ней заняты, те что выше уровня Ферми – свободны; ее заряд может быть равным нецелому числу электронов.

Энергия связи для данной поверхностной молекулы рассчитывается по модели приближения ХФ [8]. Данная модель ПМ применялась для описания адсорбции водорода на целом ряде металлических подложек [17]. Ее так же успешно применяли при описании адсорбции СО, Na на Ni и переходных элементов 5dпериода на W. В работе [18] таким же способом, но с использованием метода Хюккеля, описана адсорбция водорода, углерода, азота, фтора, кислорода на графите.

У описанной модели Андерсона есть существенный недостаток. Силы кулоновского взаимодействия учитываются только в адсорбированном атоме, в остальном ими пренебрегают. Данное пренебрежение не дает возможности применять модель при описании и расчете поверхностной молекулы, так как в этом случае силы кулоновского взаимодействия достаточно велики, и ими нельзя пренебрегать. Гамильтониан Хабарда при описании поверхностной молекулы дает лучшую картину [19].

В случаях адсорбции элементов с небольшим потенциалом ионизации, например, щелочных или щелочноземельных, силы кулоновского взаимодействия также существенны, и ими нельзя пренебрегать. Эти адсорбированные атомы частично ионизуются и взаимодействуют с экранирующим их электронным облаком.

В случае учета энергии электронов адсорбированных атомов, которой пренебрегают в приближении Хартри-Фока, появляется серьезная проблема. С позиции одноэлектронного приближения каждый электрон стремится делокализоваться, тогда как кулоновские силы взаимодействия U, наоборот, стремятся локализовать электроны на максимальном расстоянии друг от друга. Модель Хартри-Фока применяется только в случае, когда  $U \leq \Gamma$ ,  $2\Gamma$  – ширина виртуального уровня.

На основе теории неоднородного электронного газа также развивается модель химической адсорбции [20]. В этой модели положительный заряд приповерхностной области металла равномерно распределен по поверхности, а на поверхности металла расположен заряженный адсорбированный атом.

Однородное распределение электронного газа вычисляется исходя из условия минимума энергии, подобным образом можно рассчитать дипольный момент, а также энергию связи, расположение адатома относительно поверхности, квазиуровень адсорбированного атома. Несмотря на серьезные допущения и то, что эта модель пренебрегает структурой подложки, задачи, решаемые в рамках модели в пределах 40 % согласуются с результатами экспериментов [21].

Суммируя все рассмотренные теоретические представления о природе адсорбции можно утверждать, что при химической адсорбции газов на поверхность металла если  $I > \varphi$ , то связь ковалентная, адсорбированный атом заряжен отрицательно и численно равен ~0,1 *е*. Для таких случаев хорошо работает модель ПМ-ССП [8]. Это относится к адсорбированным атомам переходных элементов на поверхность металлов. Отличие теоретических и практических значений теплоты адсорбции отличаются в 2 раза. Если же на поверхность металла адсорбируются щелочные атомы, т.е.  $I < \varphi$ , ионизация адатома близка к единице [22]. В случае адсорбции щелочноземельных элементов  $I \approx \varphi$  положительный заряд равен 0,4 *e*, а вклад энергию связи ионной и «металлической» компонент приблизительно равен.

Исходя из выше сказанного, очевидно, что к настоящему времени подробно и на хорошем уровне исследована адсорбция чужеродных частиц на поверхности металлов. Менее изучены системы, образующиеся при нанесении атомов на поверхности диэлектрических адсорбентов. Сопоставление свойств атомов, адсорбированных на поверхности металлов и диэлектриков, способствовало бы также более глубокому пониманию процесса адсорбции. Поскольку изучение массивных диэлектрических адсорбентов затруднено вследствие «эффекта зарядки» поверхности, необходимую информацию можно извлечь, используя тонкие туннельно-прозрачные диэлектрические пленки, нанесенные на поверхность металла, этому посвящен приведенный ниже материал. При этом независимо от физикохимической природы подложки, характер формирования тонких пленок и кластеров адсорбентов в значительной степени определяется характером взаимодействия адсорбированных частиц с друг другом, с одной стороны, и подложкой – с другой.

## 1.2. Природа взаимодействия адсорбированных частиц

Состояние адсорбированных атомов очень сильно зависит от степени покрытия и изменяется в зависимости от этого. Процесс взаимодействия адсорбированных элементов так же напрямую зависит и от природы связи адатомов и подложки. Как было сказано выше, посредствам диполь-дипольного взаимодействия и Ван-дер-ваальсовых сил реализуется физическая адсорбция, эти силы так же участвуют в процессе взаимодействия адатомов друг с другом, диполь-дипольное отталкивание преобладает на больших расстояниях. Диполь-дипольное отталкивание преобладает на любых расстояниях в случаях, когда связь ионная. На больших межатомных расстояниях потенциал диполь-дипольного взаимодействия можно представить в виде:

$$U_{aa}^{\alpha\beta}(r) = \frac{2e^2d^2}{r^2} (1 - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle)(-1 \langle n_{\beta\sigma} \rangle) -$$
Электроположительная подложка (1.7)

И

$$U_{aa}^{\alpha\beta}(r) = \frac{2e^2d^2}{r^3} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle \langle n_{\beta\sigma} \rangle$$
 – электроотрицательная подложка, (1.8)

где d – расстояние от «центра тяжести»,

r – расстояние между адсорбированными атомами  $\alpha$  и  $\beta$  ( r  $\gg$  d),

 $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle \langle n_{\beta\sigma} \rangle$  – заселенность электронами уровней.

Так как взаимодействие адсорбированных элементов происходит в вакуумном полупространстве, в этих уравнениях приведен коэффициент 2, а не 4, который используется при описании свободных диполей. В процессе сближения адатомов происходит уменьшение их заряда, и при определенном расстоянии происходит прямое обменное взаимодействие.

Предполагается также, существует дальнее обменное взаимодействие, которое осуществляется с помощью электронного газа металла-подложки [23]. В случае, когда расстояние между адатомами больше периода решетки подложки, эта энергия имеет вид:

$$U_{aa}^{KOC6}(r) = \frac{c}{r^3} \cos(2k_{Fr}), \qquad (1.9)$$

где k<sub>F</sub> - импульс электрона с Ферми уровня.

Если дипольный момент связи маленький (≤1Д), энергия дипольного отталкивания меньше энергии взаимодействия.

В описанных выше выражениях говорится об асимптотическом поведении  $U_{aa}^{\kappa o c s}$  при значительных *r*. Эйнштейн и Шриффер [24] при помощи приближения сильной связи исследовали взаимодействие посредствам электронов подложки в ближней зоне, и пришли к выводу –  $U_{aa}^{\kappa o c s}$  экспоненциально уменьшается с *r*.

Фононное поле металла подложки также может осуществлять взаимодей-

ствие адсорбированных атомов, но так как энергия такого взаимодействия очень мала, в большинстве задач ее не учитывают [25].

Из описанных выше исследований следует, что взаимодействие адсорбированных атомов носит очень сложный характер и складывается из многих типов взаимодействий. Взаимодействие адатомов существенно зависит от химической природы подложки и адатомов, кристаллической решетки подложки и многого другого. Благодаря развитию методов дифракционной спектроскопии представляется возможным исследование взаимодействия адатомов [26].

Существуют системы, когда взаимодействие адатомов достаточно легко описывается. Например, система – щелочные (щелочноземельные) адатомы на поверхности тугоплавких металлов, адатомы имеют значительный заряд или система – благородный газ на металлической подложке, существенный дипольный момент. Основную роль в описанных системах играет диполь-дипольное взаимодействие.

Из приведенного рассмотрения видно, что адсорбционно-эмиссионные свойства систем в существенной степени определяются характером взаимной трансформации электронной структуры адсорбированных частиц и адсорбента. Именно этим определяется и латеральная структура адсорбированных пленок, их адсорбционные и каталитические свойства, а также свойства межфазовой границы раздела адсорбат-подложка. Принципиальную роль в формировании физикохимических свойств адсорбционной системы играет сама электронная структура адсорбата и адсорбента. В случае простых sp-металлов в качестве компонентов адсорбционной системы ситуация является более простой по сравнению со случаем переходных металлов, когда d-орбитали существенно усложняют картину явлений. Ситуация еще более усложняется, когда вместо однокомпонентного (одноатомного) адсорбента используются многоатомные, например, сплавы или оксиды металлов. Именно изучению таких явлений и посвящены следующие главы работы.

#### Выводы по главе 1

1. Многочисленные исследования процесса адсорбции атомов и молекул на поверхности конденсированных сред позволили довольно подробно установить закономерности этих процессов, которые определяются особенностями электронного строения компонентов адсорбционной системы и характером его трансформации при адсорбции. По мере усложнения электронного строения адсорбата и адсорбента возрастает разнообразие поверхностных процессов в образующейся адсорбционной системе.

2. Подавляющее большинство исследований свойств адсорбционных систем, проведенных к настоящему времени, относится к однокомпонентным адсорбентам, состоящим из атомов одного вещества. Многокомпонентные адсорбционные системы, представленные сочетанием материалов разной физикохимической природы, исследованы менее подробно, что сдерживает создание единой картины адсорбционных явлений.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии заключается в получении фотоэлектронных спектров, следовательно, измерении кинетической энергии электрона, который выбивается квантом электромагнитного излучения заданной энергии [27].

В основе метода лежат принципы такого физического явления как фотоэффект. В сверхвысоковакуумной камере пучок монохроматического рентгеновского излучения с энергией фотонов hv попадает на исследуемое вещество и поглощается им. За счет поглотившейся энергии фотона, электрон атома вещества переходит в свободное состояние с энергией, которую можно вычислить по уравнению

$$E_{KUH} = h\nu - \varepsilon_{CG} \tag{2.1}$$

В реальных устройствах при исследовании твердых образцов необходимо так же учитывать работу выхода спектрометра $\varphi_s$ , поэтому уравнение (2.1) принимает вид:

$$\varepsilon_{ce} = h\nu - E_{\kappa u \mu} + \varphi_e \tag{2.2}$$

Возбуждение происходит на всех энергетических уровнях атома, где выполняется условие  $\varepsilon_{cs} < hv$ . Зная величину hv и  $E_{\kappa un}$ , возможно вычислить энергию связи электрона на том или ином энергетическом уровне атома. Как известно, значение этой энергии является характерным для каждого элемента периодической таблицы Менделеева. Основываясь на этом, представляется возможным получив спектры фотоэлектронов, проводить идентификацию элементов [28]. Энергетическая диаграмма РФЭС представлена на рисунке 2.1.

На рисунке 2.2 показана зависимость длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии, она составляет 1-10 нм. Источником рентгеновского излучения в РФЭС является рентгеновская трубка. Спектр генерируемого трубкой излучения состоит из тормозного и характеристического излучений и представлен



Рисунок 2.1 – Энергетическая диаграмма РФЭС [27]

Применяя метод РФЭС, проводится качественный и количественный анализ состава поверхности. Определив значение кинетической энергии, с учетом поправки на работу выхода, вычисляется энергия связи. Анализ качественного состава исследуемого твердого тела проводится по графику зависимости интенсивности фотоэлектронов от энергии связи.

Контроль процесса формирования пленок оксидов и нанесенных кластеров металлов в данной работе осуществлялся с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), реализованного на базе анализатора типа полусферического дефлектора с возбуждением фотоэлектронов излучением характеристической линии К<sub>α</sub> алюминиевого антикатода с энергией кванта 1486.6 эВ.



Рисунок 2.2 – Зависимость глубины выхода и кинетической энергии фотоэлектронов [27]



Рисунок 2.3 – Спектр тормозного и характеристического спектра рентгеновской трубки [27]

## 2.2. Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС)

Электронная Оже-спектроскопия на сегодня один из самых широко распространенных спектроскопических методов качественного анализа поверхности [27]. Преимущество ЭОС метода заключается в том, что он позволяет анализировать состав сразу нескольких приповерхностных уровней исследуемого образца. В методе ЭОС поверхность образца бомбардируется электронами с энергией порядка нескольких кэВ, что является достаточным для выбивания электронов с приповерхностных атомов. Выбитые электроны могут вернуться в оболочку остова несколькими путями, одним из которых является испускание рентгеновского излучения или в результате сложного процесса, в ходе которого часть энергии передается вылетающему электрону, часть энергии передается фононам решетки образцы, а часть тратится в виде излучения. Однако только в случае Ожепроцесса, вылетевший электрон несет энергию, характеризующую данный атом.

Физика Оже-процесса заключается в переходе электрона с внешней оболочки на незаполненный нижний энергетический уровень. Энергия, которая при этом переходе высвобождается, передается электрону на внешней оболочке атома и он вылетает из атома и образца с определенной энергией, этот электрон называется Оже-электроном. Из описанного следует, что энергия Оже-электрона никак не зависит от энергии первоначального падающего электрона и определяется только энергией оболочки атома, из которого он вылетел.

На рисунке 2.4 показан один из возможных Оже-процессов. Электрон из пучка выбивает К электрон, на образовавшуюся вакансию переходит электрон с оболочки М, и выделившаяся при этом энергия передается N электрону. Он покидает атом с соответствующей данному атому характеристической энергией. В результате данного Оже-процесса наблюдаем пик, связанный с КМN переходом.

На рисунке 2.5 представлена схема Оже-спектрометра. На рисунке 2.6 приведены основные типы анализаторов, использующиеся в электронной спектроскопии поверхности.



Рисунок 2.4 – Схема энергетических уровней, иллюстрирующая заполнение дырочного уровня А, приводящего к испусканию рентгеновского фотона (слева) или эмиссии Оже-электрона (справа) [27]



Рисунок 2.5 – Схема Оже-спектрометра: ЭП – электронная пушка; СД – синхронный детектор; СП – самописец; М – модулятор; К – коллектор;

С – задерживающая сетка; О – образец [27]



Рисунок 2.6 – Схема геометрии анализатора и траектории электронов в 127°-ном анализаторе: а – цилиндрические электроды, концентрический полусферический анализатор; б – «цилиндрическое зеркало» анализатор (АЦЗ) с электродами сферического сектора; в – анализатор типа «цилиндрическое зеркало», обладающий цилиндрической симметрией [27]

Энергетическое разрешение и угол сбора (входной угол) – два самых важных параметра при конструировании и выборе анализатора для каждого конкретного эксперимента. Эти параметры полностью определяют чувствительность прибора. Во всех приборах разрешение по энергии связано с их физическим размером. Если определить разрешающую способность как  $\frac{E_0}{\Lambda F}$ , то, исключив аберрационные члены, получим, что разрешающая способность каждого прибора задается отношением его физического размера, определяемого как полная длина пути электронов в анализаторе, к размеру задающей диафрагмы. Для АЦЗ разрешающая способность составляет приблизительно  $\frac{5,6R_1}{s}$ , где  $R_1$  – радиус внутреннего цилиндра, а S – размер задающей апертуры; для АЦЗ это размер апертуры не внутреннего цилиндра, а апертуры между внутренним цилиндром и точками расположения источника и изображения. Обычно реальная входная апертура отсутствует, так что ее размеры определяются размерами источника. АЦЗ может регистрировать все электроны, векторы скоростей которых лежат в телесном угле между конусами с углами полураствора 42,3 +6<sup>°</sup> и 42,3 - 6<sup>°</sup> при любых азимутальных углах. Большой угол сбора приводит к увеличению сигнала и улучшению отношения сигнал/шум [27].

## 2.3. Инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИК-спектроскопия)

Вся современная инфракрасная спектроскопия, как в отражающем, так и в просвечивающем режиме работает с использованием реализуемого на аппаратном разложении ИК света составляющие уровне на частоты С помощью преобразования Фурье [29]. Представленного типа спектрометры заменили старые, которые разлагали ИК излучение источника на составляющие с использованием специальных дисперсионных призм. В спектрометрах старого типа детектор фиксировал интенсивность каждой частоты отдельно, и это соотвествовало инфракрасному спектру. И, как следствие, у спектрометров дисперсионного типа в качестве основного недостатка представлена крайне

низкая скорость измерения. Для решения данной проблемы искали способ возможности обработки всех частот одновременно, и решение нашли в использовании такого оптического прибора как интерферометр. Интерферометр дает сигнал, в котором определённым образом закодированы все инфракрасные компоненты. Благодаря этому есть возможность достаточно быстро проводить все измерения, так как время измерения данного сигнала оказывается малым, равным единицам или даже долям секунд, чего нельзя сказать о ранее используемом измерении каждой отдельной составляющей частоты общего сигнала. В интерферометре свет от ИК-источника падает на кристалл и разделяется на два пучка. Далее ОДИН ИЗ разделенных лучей падает И отражается OT зафиксированного плоского зеркала, и второй, падая на плоское подвижное зеркало, перемещающееся в пространстве относительно кристалла на несколько миллиметров, тоже отражается. Два отраженных от соответствующих зеркал луча опять попадают на кристалл. Так как длина оптического пути первого пучка фиксирована, длина второго меняется в результате движения зеркала, световой сигнал фиксируемый на детекторе – суперпозиция двух интерферированных лучей. Именно этот сигнал и называется интерферограммой. Каждая точка интерферограммы является функцией положения подвижного зеркала и обладает информацией о соответствующей этому полОжению частоте инфракрасного сигнала источника. Следовательно, однократно измереная интерферограмма соответствует ряду измерений, проведенных при разных величинах частот инфракрасного излучения [30].

В современных спектрометрах не происходит прямого измерения интерферограммы, так как оно малоинформативно, происходит измерение спектра. С использованием преобразования Фурье происходит декодировка сигнала на составляющие частоты и идентификация каждой компоненты ИКсигнала. Все необходимые расчеты при использовании преобразования Фурье проводятся численными методами и для ускорения и автоматизации данного процесса с помощью программного комплекса для ПК. Получившийся после преобразований спектр представляет из себя зависимость интенсивности

поглощения(отражения) от частоты падающего излучения, в качестве примера ИК-спектр схематически показан на рисунке 2.7.

При использовании скользящих уголов падения первичного пучка, достигается максимальная эффективность применения метода ИК Фурье спектроскопии при изучении поверхностных свойств образцов [31]. Так как именно исследование поверхностных свойств является целью данной работы, то это обстоятельство послужило решающим при выборе представленной на рисунке 2.8. конструкции измерительного устройства.

В представленной конструкции образец закреплен в камере сверхвысокого вакуума (3). ИК-излучение с р-поляризаций, выйдя из блока интерферометра (1), сфокусировано на поверхности закрепленного образца, угол падения при этом  $85^{\circ}$ . Для того, чтоб ИК излучение бесприпятственно попадало в камеру сверхвысокого вакуума используются прозрачные для данного дипазона излучения окна (2), изготовленные из CaF<sub>2</sub>. Отраженный от поверхности исследуемого образца ИК луч попадает на детектор из CdHgTe. Чтобы облегчить процесс фокусировки ИКлуча на поверхности исследуемого образца, в конструкции установлен гелийнеоновый лазер, луч которого лежит в видимом диапазоне излучений и повторяет ход ИК-луча. Помимо этого, луч лазера служит для стандартом при внутренней калибровке. В ходе данных исследований проводят измерение опорного спектра для получения относительной шкалы интенсивности поглощения. Для этой цели используют спектр металла подложки без адсорбата, который потом используется как опорный и сопоставляется со спектром исследуемого образца. Таким образом достигается независимость проводимых исследований от характеристик прибора, получаемые спектры формируются полностью с использованием исследуемого образца [32].

Из представленной на рисунке 2.8 блок-схемы видно, что путь ИК-пучка, до взаимодействия с образцом и после взаимодействия частично расположен за окнами СВВ камеры. Эта особенность конструкции оказывала существенное воздействие на исследования и затрудняла процесс сравнения опорного и отраженного лучей, так как ИК-излучение сильно зависит от особенностей

атмосферы за пределами камеры.

Для устранения данного недочета, сверхвысоковакуумная камера, интерферометр и детектор были размещены в вакуумной камере с давлением 10<sup>-2</sup> Тор. Этой меры хватило, чтобы устранить описанные выше возникшие сложности, при проведении измерений.



Рисунок 2.7 – Фурье-преобразование интерферограммы для получения ИК-спектра



Рисунок 2.8 – Блок-схема прибора для измерения ИК-спектров: 1 – интерферометр, 2, 3 – входное и выходное окно СВВ камеры, 4 – образец, 5 – детектор

## 2.4. Термодесорбционная спектроскопия (ТДС)

Как известно, адсорбированные на поверхности твердого тела атомы в большинстве случаев претерпевают химическую адсорбцию и, следовательно, обладают достаточно высокой энергией связи с подложкой. Скорость десорбции определяется так называемым фактором Больцмана. Очевидно, что увеличить скорость десорбции адсорбированных на поверхность атомов можно, передав им определенную энергию. Метод термической десорбции с использованием нагревания подложки является наиболее простым. Именно этот описанный механизм температурной десорбции адатомов с поверхности и является основополагающим в методе ТДС. Масс-спектрометр, который оборудован на выходе из камеры СВВ, дает возможность фиксировать и идентифицировать все десорбированные в результате нагрева подложки атомы или молекулы [33].

Логично предположить, что регулируя скорость нагрева подложки, можно регулировать скорость десорбции атомов и молекул с поверхности, а значит увеличивать мгновенные значения плотности газа в атмосфере камеры. Измерив это мгновенное увеличение, можно получить информацию о количественном состоянии адатомов.

Существует два возможных способа проведения данного эксперимента. Оба способа подробно описаны в источнике [27]. Первый реализуемый на практике метод называется импульсной десорбцией. В нем нагрев подложки и десорбция атомов происходит настолько быстро, что система откачки не успевает очищать камеру, потому проводится он, как правило, без откачки.

Во втором случае, наоборот, нагрев подложки происходит достаточно медленно, так, чтобы адсорбированный с поверхности при данной температуре газ мог в процессе нагрева равномерно откачиваться из СВВ камеры, проходя в дальнейшем через масс-спектрометр. Благодаря такому процессу на регистрируемом манометром сигнале наблюдаются пики, каждый из которых определенному десорбированных соотвествует типу частиц, при соответствующей им температуре. Именно эта зависимость и называется спектром термодесорбции. На рисунке 2.9 для сравнения показаны спектры импульсной и температурно-программируемой десорбции оксида углерода с поверхности вольфрама [27].

На рисунке 2.10 показана простая система, применяемая для исследований ТДС. Во всех возможных случаях есть необходимость конролировать состав и количество десорбированных атомов и молекул, для чего и установлен массспектрометр. Особое значение в ТПД иследовании поверхности играет способ нагрева поверхности исследуемого образца.



Рисунок 2.9 – Кривые десорбции, выявляющие состояния *α*, *β*<sub>1</sub> и *β*<sub>2</sub> CO на W [27]: а – термодесорбция; б – импульсная десорбция

В описанных дальше экспериментах мы использовали два возможных способа нагрева подложки. Первый способ заключался в бомбардировке электронами тыльной стороны образца. Этот способ имеет определенные преимущества, такие как равномерный нагрев всей поверхности образца, и, так как ток эмитированных электронов легко контролируется в ходе эксперимента, соответственно, и температуру подложки можно довольно легко контролировать. Второй способ нагрева поверхности образца осуществлялся за резистивно [32].



Рисунок 2.10 – Схема термодесорбции [27]:

 откачка; 2 – баллон подачи газа; 3 – ловушка; 4 – шаровой вентиль Деккера и стеклянный вентиль с притертым гнездом; 5 – часть прибора, помещаемая в нагревательную печь; 6 – ячейка для ЭСД; 7 – ячейка для импульсной десорбции;

8 - ионизационные манометры; 9 - квадрупольный масс-спектрометр;

10 – полевой электронный микроскоп

## 2.5. Измерение работы выхода методом Андерсона

Одной характеристик поверхностных свойств ИЗ самых значимых работа конденсированных выхода электронов. Самым сред является распространенным и общепринятым на сегодняшний день методом измерения работы выхода является так называемый метод Андерсона, использующий задерживающее поле [34-36]. Суть данного метода заключается в измерении вольтамперной характеристики (ВАХ) кривых задержки В системе катод электронной пушки и в качестве анода исследуемый образец, как показано на рисунке 2.11). Зависимость тока эмиссии от приложенной разности потенциалов

имеет вид:

$$I(U) = AT^{2} \exp\left[\frac{-e(U+\varphi)}{kT}\right],$$
(2.3)

где А – константа, которая зависит от размеров катода,

*k* – постоянная Больцмана,

 $\varphi$  – работа выхода исследуемого образца,

е-заряд электрона.

Уравнение (2.3) справедливо только для начальных уровней кривых, пока не столь значительны эффекты пространственного заряда. Для примера, на рисунке 2.12 показаны кривые задержки I(U) в процессе  $\varphi$  при адсорбции атомов титана на поверхности Mo(110), температура в ходе измерения была комнатной. Как видно,  $\Delta U$  в точках, соответствующих одинаковым значениям тока на линейных участках вольт-амперной характеристики, пропорционально изменению  $\varphi$ . Важным условием является то, что работа выхода и температура эмиттера не меняются в ходе измерений. Температурная стабильность эмиттера на установке достигается за счет использования моста Уитстона. Также важным допущением является то, что размер катода, эмитирующего электроны, считается неизменным в ходе всего измерения.

Простота реализации метода, высокая точность, широкий интервал, измеряемых методом Андерсона значений работ выхода и хорошая скорость, дали данному методу широкое распространение. В данной работе показано, что метод Андерсона, помимо измерений работы выхода, дает информацию и об электронном состоянии исследуемой поверхности при тщательном рассмотрении изменений линий ВАХ в некоторых случаях.

К недостаткам метода Андерсона можно отнести то, что с поверхности нагретого до высоких температур катода могут вылетать атомы вещества катода и, адсорбировавшись на исследуемый образец, загрязнять его. При этом так же возможно изменение работы выхода образца, а также понижение уровня вакуума в камере. Проблема частчно решается за счет регулярной процедуры обезгаживания катода [37].



Рисунок 2.11 – Схематическое изображение измерений контактной разности потенциалов между катодом электронной пушки и исследуемым образцом



Рисунок 2.12 – Серия кривых задержки при адсорбции атомов Ті на поверхности Мо(110)

Еще одним недостатком данного метода является то, что он используется только в условиях СВВ, и применение метода Андерсона при давлении остаточных газов 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-5</sup> Тор практически невозможно, так как катод начинает охлаждаться из-за теплопроводности остаточного газа. Также при исследовании поверхности данным методом необходимо учитывать воздействие бомбардировки электронами, фотонного излучения нагретого катода на изменение свойств исследуемого образца. Данные виды воздействия оказывают значительное воздействие на свойства таких исследуемых образцов с адсорбированными на поверхность атомами органических соединений, комплексных молекул и пр. [38-40].

В целом ряде случаев метод Андерсона реализуется на базе стандартной аппаратуры для дифракции медленных электронов [40-44]. Точность измерений составляет около 0.01 эВ. Последняя может быть повышена при использовании низкоэнергетической пушки, которая формирует хорошо сфокусированный пучок электронов с энергией < 10 эВ [32]. Все измерения работы выхода, представленные в этой работе, проведены с использованием подобной пушки.

## 2.6. Описание установки и пробоподготовка

Для фундаментальных закономерностей формирования выяснения электронных адсорбционных свойств И систем рассматриваемого типа необходимо было исключить неконтролируемое влияние чужеродных частиц на свойства исследуемых систем. В связи с этим соблюдалась атомная чистота в процессе проведения исследований, ЧТО было достигнуто В условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) (10<sup>-10</sup> мм. рт. ст). СВВ является и необходимым условием корректного функционирования ряда используемых в работе методов исследования, таких как электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, УФЭС). В связи с ЭТИМ все исследования проводились В сверхвысоковакуумной камере, оборудованной рядом поверхностно-чувствительных методов измерения: ЭОС, РФЭС, УФЭС, ИК-спектроскопией, термодесорбционной спектроскопией (ТДС), а также с использованием зондовой нанолаборатории «Интегра-Аура».

Исследования проводились в сверхвысоковакуумной установке ESCA-LabV производителя VacuumGenerators (VG). Изображение установки приведено на рисунке 2.13, где номерами обозначены рабочие элементы:

- 1. Ионный и электронный анализатор (РФЭС, УФЭС, РМИ);
- 2. Рентгеновский источник (РФЭС);
- 3. Ионная пушка (РМИ);
- 4. УФ-лампа;
- 5. Macc-спектрометр QMG 311 фирмы Balzers;

6. ДМЭ установка фирмы VSI;

7. Ионная пушка фирмы Riber (очистка поверхностей);

8. Испаритель титана (электронная пушка испаритель EFM3 фирмы Omicron);

9. Испаритель золота;

10. Манипулятор (x, y, z и вращение с точносью  $0,1^{0}$ ).



Рисунок 2.13 – Сверхвысоковакуумная камера ESCA-LabV

Нагрев образца внутри камеры осуществляется как бомбардировкой электронами, так и резистивно. Для измерения и контроля температуры образца используется термопара типа D (W-3%Re/W-25%Re), точечно приваренная к нижней стороне образца. Температура образца может изметняться от комнатной до 2400 К, и при этом максимальная скорость нагрева в случае электронной бомбардировки составляет 100 К/с, в случае резистивного нагрева – 10 К/с. На

рисунке 2.13 красной стрелкой показано главное окно CBB камеры, в которое можно наблюдать за ходом эксперимента. На рисунке 2.14 приведены фотографии сделанные с главного и бокового окна камеры CBB.



Рисунок 2.14 - Вид в главное а) и боковое б) окна камеры СВВ

# 2.6.1. Формирование сплошных упорядоченных пленок α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) и MgO(111) на поверхности Mo(011)

В ходе процесса формирования пленок  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) и MgO(111) на поверхности Mo(011) давление остаточных газов в рабочем режиме не превышало  $3 \times 10^{-8}$  Па. Чистоту исходной поверхности Mo(011) и наносимых слоев адсорбатов контролировали по Оже-спектрам. Изменение работы выхода проводили методом Андерсона по сдвигу вольт-амперных характеристик в тормозящем поле. В условиях сверхвысокого вакуума порошки  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) и MgO(111) нагревались вольфрамовой спиралью до t  $\approx 2500-2700$  C<sup>0</sup>. При данной температуре происходит испарение с последующим осаждением частиц  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) и MgO(111) на металлические подложки.

Температура подложки  $T \ge 600$  К, при которой происходит конденсация на поверхности MgO, способствует формированию грани (111), устойчивой до толщины пленки, соответствующей 5-6 мономолекулярным слоям. При большей толщине структура (111) разупорядочивается. На атомную структуру растущих
пленок значительное влияние оказывают параметры поверхностой решетки, котрые в случае Mo(110) близка к таковым для MgO(111). При получении кислорода оксидной пленки молекулы В камере не обнаружены, что свидетельствует о том, что не происходит разрушение межионной связи MgO в процессе испарения оксида магния. Пленка, состоящая уже из двух-трех молекулярных слоев, полученная данным способом, проявляет электронные свойства, характерные для массивного кристалла MgO. Данное обстоятельство позволяет формировать неоднородные атомно-упорядоченные металлооксидные наноструктуры с характерными размерами в области единиц и десятков ангстрем, сохраняя резкость межфазовых границ на атомном уровне [45].

При конденсации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности подложки Mo(110) при температуре Т $\geq$ 900 К происходит фомирование плотноупакованной грани  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), что также обусловлено близостью структурных парметров подложки и пленки. В процессе формирования пленки, после каждого очередного нанесенного монослоя, систему подвергают экспозиции молекулярного кислорода при парциальном давлении 10<sup>-7</sup> мм. рт. ст. в течение 3 минут при температуре подложки 700C<sup>0</sup>. Это необходимо для поддержания стехиометрии пленки оксида алюминия в виду возможной потери кислорода при испарении оксидных частиц. Получаемая таким образом пленка оксида алюминия, начиная с толщины в 5 ангстрем, обладает стехиометрией Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, атомной структурой соответствующей поверхности α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), и электронными свойствами, характерными для массивного оксида алюминия. В процессе формирования пленки оксида алюминия указанным способом не происходит диффузии напыляемых частиц AlO и (AlO)<sub>2</sub> в подложку, что обеспечивает формирование резких межфазовых границ металл-оксид на атомном уровне. Вместе с тем при непосредственном контакте частиц AlO с поверхностью подложки происходит изменение свойств межатомной Al-O связи по сравнению со связью Al-O в массивном оксиде алюминия. Как следствие, первый мономолекулярный слой обладает новыми уникальными электронными свойствами, не характерными для массивного кристалла.

Свойства этих пленок, как показано в работе [46], близки к свойствам

массивных материалов при толщинах, превышающих по крайней мере два мономолекулярных слоя. При термической обработке не обнаружено изменений свойств этих пленок вплоть до температуры десорбции (T ≥ 1400 K).

# 2.6.2. Формирование сплошных упорядоченных пленок La, Gd и В на поверхности Mo(011)

Лантан и гадолиний наносились на Мо(110) методом термического напыления, путем прямого нагрева танталовой фольги толщиной 0,2 мм и шириной 1 мм, имеющей М-образную форму, к которой точечной сваркой под каплей этанола приваривались соответствующие вещества (объемом около 0,5 мм<sup>3</sup>) 99,97% (La) и 99.98% (Gd). Полоски с привареными металлами были помещены в танталовый экран. Спроектированный таким образом источник редкоземельных металлов давал высокую стабильность получаемого потока.

Для испарения бора необходима более высокая температура, которая была достигнута путем электронной бомбардировки. Это было реализовано с помощью вольфрамовой спирали (F) диаметром 0,2 мм, обернутой вокруг танталового стержня с кусочками бора, на который подавалось напряжение (+2 кВ), и помещенной на танталовый экран (1), чтобы исключить взаимодействие с испаряемым бором и последующее разрушение спирали (рисунок 2.15). Важным условием является, расположение плоскости спирали ниже плоскости верхней части экрана (1), в противном случае атомы бора в процессе испарения могут попадать на спираль.

Автором лично изготовлены и смоннтированы в сверхвысоковакуумной камере все источники адсорбатов, низкоэлектронная пушка для измерения работы выхода методом Андерсона, кварцевый резонатор, откалиброваны потоки адсорбируемых частиц, настроены оптимальные парметры электронных ИК-излучения анализаторов, подобран оптимальный падения угол на исследуемую поверхность [47] (в данной работе мною проведены измерения адсорбционно-эмиссионных параметров рассматриваемых адсорбционных систем,





Рисунок 2.15 – Конструкция источника напыления бора. Кусок бора фиксируется на танталовой пластинке и нагревается до высокой температуры электронной бомбардировкой вольфрамовой нити F. Танталовые экраны 1 и 2 служат для защиты вольфрамовой нити F от осаждения бора, а также для коллимации потока [47]

#### Выводы по главе 2

1. Установление детальных закономерностей формирования неоднородных адсорбционных систем требует применения комплекса взаимодополняющих методов анализа поверхности, таких как рентгеновская фотоэлектронная и Ожеспектроскопия, термодесорбционная и инфракрасная Фурье-спектроскопия, контактная разность потенциалов, время-пролетная масс-спектроскопия.

2. Для достижения наибольшей корректности получаемых результатов необходимо in-situ формирование исследуемых многокомпонентных систем в условиях сверхвысокого вакуума с целью достижения максимальной степени контролируемости процесса формирования и соблюдения атомной чистоты исследуемых объектов.

3. Учитывая «разрушающий» характер методов анализа поверхности, основанных на применении высокоэнергетических Рентгеновских и электронных лучей, в особенности для таких «деликатных» систем как молекулы газов (СО, О<sub>2</sub>, СО<sub>2</sub>) на поверхности адсорбента, необходимо применение дополнительного неразрушающего метода, который, вместе с тем, обладает высокой чувствительностью к процессам в рассматриваемых системах. В качестве такого метода использован метод инфракрасной Фурье-спектроскопии в модификации, чувствительной к процессам на поверхности адсорбента.

# ГЛАВА 3. АДСОРБЦИОННО-ЭМИССИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ТИТАНА, ХРОМА, МЕДИ, ЛАНТАНА, ГАДОЛИНИЯ И БОРА НА ПОВЕРХНОСТИ Мо(110), ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ

Как указано в Главе 1, несмотря на значительную активность в области исследований адсорбции атомов металлов на металлических подожках, многие вопросы фундаментального характера, даже в случае относительно простых щелочных и щелочноземельных адатомов, остаются открытыми [30]. Ситуация еще больше усложняется при адсорбции атомов переходных элементов, что связывается с существенным участием d-орбиталей в образовании хемосорбционной связи [48]. В связи с этим не теряет своей актуальности проблема изучения процесса адсорбции атомов металлов, в особенности характеризуемых более сложным по сравнению с простыми металлами электронным строением, таких как переходные и редкоземельные металлы, на поверхности как металлических, так и оксидных подложек.

# 3.1. Адсорбция атомов Ті, Сг, Си на Мо(110), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO

Цель описанной в данном пункте работы заключается в установлении закономерностей адсорбции атомов титана, хрома и меди на поверхности кристалла Mo(110) и пленок оксидов алюминия и магния. Выбор данных адсорбатов обусловлен разной степенью заполнения 3d-орбитали при равной конфигурации внешней электронной оболочки 4s<sup>2</sup>, что позволяло надеяться на установление степени значимости d-орбитали для адсорбционно-эмиссионных свойств рассматриваемых систем.

Исследования проводили описанными выше методами контактной разности потенциалов (КРП), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции медленных электронов (ДМЭ) в сверхвысоковакуумной камере. Изменение работы выхода измеряли методом Андерсона по сдвигу вольт-амперных характеристик в

тормозящем поле. При адсорбции атомов Ti, Cr и Cu на поверхности Mo(110) изменение формы вольт-амперной характеристики не обнаружено [49] (в данной работе мною проведены измерения методом Оже-спектроскопии и построены соответствующие концентрационные зависимости отношений Оже-сигналов, установлены механизмы роста пленок, Тваури И.В. – 70%).

Источники атомов Ti и Cr представляли собой предварительно обезгаженные в высоком вакууме М-образные танталовые полоски, к которым под каплей этанола приваривали кусочки соответствующих адсорбатов. Медь чистотой 99,999 % напыляли из спирали, изготовленной из проволоки диаметром 0,3 мм из сплава BP-20. Поверхностную концентрацию адатомов *n* определяли по сдвигу частоты кварцевого резонатора. Дополнительно эту величину оценивали, используя соотношение Оже-сигналов от адсорбата и подложки [49]:

$$n \approx \frac{1,43 \cdot 10^{15} R}{\left[(1 - \omega_s)(1 + R)\right]}$$
, (3.1)

ГДе  $\omega_s = \exp(\frac{-d}{\lambda_s});$ 

*d* – диаметры адатомов;

 $\lambda_s$  – эффективная глубина выхода Оже-электронов подложки:  $R = I_a S_s / (I_s S_a)$ ;

*I*<sub>a</sub>, *I*<sub>s</sub> – интенсивности Оже-пиков соответственно адсорбата и подложки;

 $S_{a}$ ,  $S_{s}$  – коэффициенты относительной элементной чувствительности [5].

Использование соотношения (3.1) в данном случае оправдано, поскольку диаметры адатомов и атомов подложки сравнимы. В настоящей работе величину  $\lambda_s$  определяли для каждого адсорбата непосредственно в процессе измерений из концентрационных зависимостей Оже-сигналов. Полученные таким образом величины *n* согласуются в пределах 15-20% со значениями, определенными с помощью кварцевого резонатора.

При адсорбции атомов Ti, Cr, Cu на поверхности сформированных на Mo(110) пленок оксидов алюминия и магния, наблюдаются некоторые общие закономерности. С ростом поверхностной концентрации адатомов металлов во всех случаях приблизительно одинаково трансформируется форма вольт-амперной характеристики (BAX). В качестве примера на рисунке 3.1 приведены ВАХ систем Cu - MgO - Mo(011). Видно, что для MgO - Mo(011) величина тока *i* в цепи образца при повышенных энергиях первичных электронов (участок аб) минимальна и увеличивается с ростом поверхностной концентрации Cu. Относительные изменения тока можно приблизительно представить в виде величины r = A/B, характеризующей эффективный коэффициент отражения электронов (КОЭ). Такое сопоставление представляется в какой-то мере оправданным, поскольку с ростом ускоряющих напряжений свыше ~ 2 эВ не происходит заметного изменения величины *I* (рисунок 1, б).



Рисунок. 3.1 – ВАХ системы Cu–MgO–Mo(011). Значения θ Cu: 1, 2-0, 3-0,3, 4-0,7, 5-1. Значения θ MgO: 1, 3-5-2, 2-30; T = 300 K [49]

Концентрационные зависимости  $\varphi(n)$ , I(n) и r(n) при нанесении атомов металлов на поверхности Mo(110) и систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, MgO – Mo(011) приведены на рисунках 3.2 и 3.3., соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что в случае систем металл–оксид–Mo(110) работа выхода и КОЭ с ростом n монотонно стремятся к стационарным значениям, наблюдаемым для массивных пленок соответствующих металлов на поверхности Mo(011):  $\varphi$  – 3,9, 4,35 и 4,6 эВ для Ti, Cr и Cu соответственно; r = 0,05.



Рисунок 3.2 – Концентрационные зависимости работы выхода (1–4) и интенсивности Оже-пика Ti*LMM* (5) при адсорбции атомов Ti(1), Cr(2) и Cu(3, 4) на поверхности Mo(111). Температура термической обработки T (K): 1 – 3, 5 – 300, 4 – 450. Значение степени покрытия  $\theta$  = 1 соответствует поверхностным концентрациям адатомов *n* (10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>): Ti – 1,2; Cr – 1,6; Cu – 1,6 [49]

Во всех случаях при адсорбции на  $Al_2O_3 - Mo(011)$  зависимости  $\varphi(n)$  и r(n) стабилизируются при значениях n, соответствующих заполнению первого сплошного монослоя:  $1,2\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup> для Ti и  $1,6\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup> для Cr, Cu (покрытие  $\theta$  при указанных n принимали равным единице).

В процессе нанесения адатомов на поверхность системы MgO – Mo(011) при комнатной температуре для достижения стационарных значений  $\varphi$  и г необходима приблизительно вдвое большая концентрация атомов Ti, Cr и Cu. Столь существенное расхождение в значениях n связано с тем, что на поверхности систем MgO – Mo(011) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011) различаются механизмы роста пленок адсорбатов. Это подтверждают результаты ЭОС. Положение и форма Оже-пиков с ростом концентрации атомов Ti, Cr и Cu на поверхности систем оксид – Mo(011) не претерпевают заметных изменений и соответствуют наблюдаемым для массивных адсорбатов. Это позволило применить стандартную процедуру извлечения информации о механизме роста адсорбируемой пленки на основе данных ЭОС [50].

В качестве примера на рисунке 3.3 приведена зависимость I(n) при нанесении атомов Ті на поверхность системы  $Al_2O_3 - Mo(011)$ . Линейный участок зависимости до значения  $n = 1,2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> свидетельствует о послойном механизме роста пленки титана. Отклонения при больших *n* связаны с тем, что на поверхности сплошного монослоя Ті образуются трехмерные островки адсорбата. Подобный описанному механизм роста наблюдается и при адсорбции атомов Си на поверхности  $Al_2O_3$  [51].



Рисунок. 3.3 – Зависимость работы выхода  $\varphi$  (1-6), r (7,8) и интенсивности I Ожепика Ti LVV (387 эВ) (9) от покрытия атомов Ti (1, 2, 7-9), Cr (3, 4) и Cu (5, 6) при адсорбции на поверхности систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011) (2, 4, 6, 8, 9) и MgO – Mo(011) (1, 3, 5, 7) [49]

Для системы Cr – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011) корректно определить механизм формирования слоя Cr не удалось ввиду суперпозиции Оже-линий адсорбата LVV (490 и 527 эВ) и подложки OKLL (502 эВ). Тем не менее, возможны косвенные оценки. Можно предположить, что при адсорбции Cr на  $Al_2O_3$  в пределах, по крайней мере, первого слоя образуется сплошная двумерная пленка. Предположение базируется на том, что для системы Cr –  $Al_2O_3$  – Mo(011), как и для Ti(Cu) –  $Al_2O_3$  – Mo(011), зависимость  $\varphi(n)$  достигает стационарного значения при n, соответствующей заполнению сплошного моноатомного слоя.

Таким образом, можно полагать, что при адсорбции атомов Ti, Cr и Cu на поверхности  $Al_2O_3 - Mo(011)$  в пределах первого слоя образуются двумерные сплошные пленки адсорбатов. Иной механизм роста наблюдается на поверхности системы MgO – Mo(011). Из зависимостей I(n) следует, что уже при небольших концентрациях адсорбата на поверхности MgO – Mo(011) формируются трехмерные островки титана. Данное обстоятельство и объясняет более затянутую по сравнению со случаем адсорбции на  $Al_2O_3$  – Mo(011) зависимость  $\varphi(n)$ . Аналогичный механизм роста имеет место и при адсорбции Cu на MgO [5].

Из сопоставления зависимостей  $\varphi(n)$  для Ti, Cr и Cu на MgO – Mo(011) можно предположить, что и в случае адсорбции Cr на MgO – Mo(011) образуются трехмерные кластеры. Таким образом, механизмы роста пленок Ti, Cr и Cu на поверхности систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011) и MgO – Mo(011) различны: в первом случае образуются сплошные моноатомные слои, во втором – трехмерные островки. Такое поведение обусловлено тем, что энергия связи адатомов с поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше, а с MgO меньше, чем энергия связи их друг с другом. Последнюю можно приближенно положить равной энергии сублимации, составляющей 4,8, 4 и 3,4 эВ для Ti, Cr и Cu соответственно [52-53]. Приведенные цифры являются оценками сверху для MgO и снизу для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> энергии адсорбции атомов  $E_{\alpha}$  на поверхности оксидов. Различие в величинах  $E_{\alpha}$  свидетельствует о том, что в адсорбционной связи принимают участие как кислород, так и Al и Mg.

Для извлечения более подробной информации об электронных состояниях адсорбированных на поверхности оксидов атомов металлов применяли СХПЭЭ. С ростом поверхностной концентрации адатомов на пленке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменения в спектрах ХПЭЭ заключаются в том, что уже при покрытиях ~ 0,1 монослоя появляются линии плазменных потерь металлов. В качестве примера на рисунок 3.4 приведены СХПЭЭ для системы Ti – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011).



Рисунок. 3.4 - СХПЭЭ систем Ti – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011) (1-4), Ti – Mo(011) (5), Ti – MgO – Mo(011) (6-8). Значение θ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 8. Значения θ Ti: 1-0, 2-0,1, 3-0,4, 4-8-1. Значения θ MgO: 6, 7-5, 8-30. Значение *T*(*K*): 1-6-300, 7, 8-500 [49]

Видно, что с ростом  $\theta$  увеличивается интенсивность линии поверхностной плазменной потери Ti на поверхности Mo(011) (кривая 5). При адсорбции на MgO – Mo(011) аналогичного соответствия получить не удалось (кривая 6). Это прежде всего связано с тем, что при T = 300 K на поверхности оксида магния, как указано выше, образуются трехмерные островки металлов, в которых возможно наличие собственных плазменных колебаний адсорбата. Суперпозиция их с таковыми для Mo и приводит к виду спектра, приведенного на рисунок 3.4 (кривая 6).

Повышение температуры подложки приводит к изменению механизма формирования пленок. Если атомы Ti адсорбируются на поверхности MgO – Mo(011) при температуре T ~ 500 K, то, как следует из зависимости I(n), образуется сплошной монослой атомов Ti. При этом характер изменения спектров XПЭЭ аналогичен приведенному на рисунке 3.4. СПХЭЭ при  $\theta$ ~1 для системы Ti – MgO – Mo(011) (T~500K), как и для Ti – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011), близки к спектру массивного титана. В отличие от Ti, термическая обработка систем Cr-, Cu – MgO – Mo(011) приводит к образованию трехмерных островков хрома и меди, обладающих размером по нормали к поверхности большим, чем имеет место при комнатной температуре. Таким образом, результаты свидетельствуют о том, что когда на поверхности оксидов формируется сплошной слой атомов металлов, то его свойства близки к наблюдающимся у массивных адсорбатов: спектры ОЭС и ХПЭЭ на поверхности оксидов и Мо(011) подобны, а стационарные значения  $\varphi$  и *r* при  $\theta \sim 1$ согласуются друг с другом в пределах экспериментальной ошибки. Данное обстоятельство позволяет предположить, что не происходит внедрения атомов Тi, Cr и Cu в пленки оксидов при T = 300 K.

Формирование свойств массивных адсорбатов в моноатомных слоях может быть обусловлено эффективностью межатомного электронного обмена вдоль слоя и туннелированием электронов сквозь барьер, создаваемый на поверхности Мо(011) диэлектрической пленкой. Для ответа на вопрос, насколько существенен последний процесс, следили за изменением свойств системы с ростом толщины оксидных прослоек. Последнее варьировались от нескольких до десятков монослоев. При этом оказалось, что при толщине слоя MgO, соответствующей  $\theta \sim 30$ , наблюдается изменение формы ВАХ (рисунок 3.1, кривая 2). Эффективное смещение ее в сторону больших значений V свидетельствует, по-видимому, о появлении падения потенциала в адпленке. Величина сопротивления R слоя в нормальном направлении определяется изменением наклона линейного участка ВАХ. Значение R можно положить равным  $\Delta V / \Delta i$ , где  $\Delta V$  – напряжение задержки, необходимое для компенсации дополнительного потенциала, возникающего вследствие заряжения поверхности. С учетом толщины слоя (~ 100 Å) и области воздействия первичного электронного луча (~ 0,1 см<sup>2</sup>) рассчитанное удельное сопротивление  $\rho$  пленки MgO составляет ~  $10^{12}$  Ом × см, что по порядку величины близко к величине  $\rho$  массивного кристалла MgO (10<sup>15</sup> Ом × см). Некоторое расхождение в значениях р может быть связано с более несовершенной структурой и большим количеством дефектов в адсорбированной пленке по сравнению с массивными образцами.

С ростом толщины диэлектрических прослоек СХПЭЭ, а также зависимости

 $\varphi(n)$  и r(n) не претерпевают существенных изменений. В качестве примера на рисунке 3.4 приведены спектры ХПЭЭ для системы Ti – MgO – Mo(011) при  $\theta$  Ti ~ 1 для толщин слоя MgO в 5 и 30 мономолекулярных слоев. Отсутствие кардинальных изменений СХПЭЭ и  $\varphi$  (n) с ростом толщины диэлектрического слоя позволяет предположить, что преобладающую роль в формировании металлических свойств нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO моноатомных слоев играет не столько туннелирование электронов сквозь прослойку диэлектрика, сколько латеральный электронный обмен между адсорбированными на его поверхности атомами. Возможен также обмен зарядами между адатомами и состояниями поверхностной зоны пленок оксидов [54].

Несмотря на то, что не наблюдается принципиального различия в спектрах ХПЭЭ металлов, адсорбированных на поверхности диэлектрических пленок разных толщин, имеется тем не менее некоторое их несоответствие друг другу. Наиболее заметно оно для MgO (рисунок 3.4, кривые 7 и 8). В частности, при θ MgO ~ 30 полуширина линии поверхностной плазменной потери Ti (5,4 эB) больше, чем при θ MgO ~ 5 (4,8 эB). Подобное различие связывают обычно с разной структурой исследуемых объектов: для аморфных материалов полуширина линий плазменных потерь больше, чем для упорядоченных [55]. Результаты ДМЭ свидетельствуют о том, что пленки металлов на поверхности оксидов аморфны. Не исключено при этом, что подложка оказывает некоторое ориентирующее влияние на адслой.

В случае, когда покрытие оксида магния не превышает шести мономолекулярных слоев, на поверхности Mo(011) образуется структура (111) кристалла MgO. С ростом θ происходит разупорядочение, и при θ ~ 30 пленка MgO аморфна. Это обусловлено нестабильностью грани MgO(111), и при больших толщинах пленки возможно образование более устойчивых структур (в частности, MgO(011) и (001)), размер которых не превышает зоны когерентности электронографа. Указанные два типа покрытия (аморфное и упорядоченное MgO(111)), повидимому, по-разному структурно ориентируют адсорбированные пленки металлов, что и приводит к различию полуширин линий плазменных потерь. Термическая обработка приводит к необратимым изменениям свойств систем. При некотором значении *T* резко уменьшается интенсивность Оже-пиков металлов и возрастает *I* подложки. Такие изменения связаны с деградацией структур, по-видимому, в результате взаимной диффузии слоев. Температуры *T*, выше которых наблюдается заметный спад интенсивностей Оже-пиков адсорбатов, составляют 500, 900 и 1000 К для Cu, Cr и Ti на  $Al_2O_3$  и 600, 1000 и 1100 К – на MgO – Mo(011) соответственно. Не обнаружено зависимости величины *T* от концентрации атомов металлов, по крайней мере, в области  $0,1 \le \theta \le 2$ .

В процессе термической обработки имеет место, по-видимому, взаимодействие компонент пленочных систем. Об этом свидетельствует, в частности, уширение Оже-линии CrLVV и ее смещение в сторону меньших кинетических энергий на ~ 0,9 эВ при отжиге Cr – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011), что, возможно, связано с окислением Cr, поскольку аналогичное поведение наблюдалось при взаимодействии хрома с кислородом [56]. Характерной особенностью при отжиге системы Cu – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo(011), в отличие от других систем, является возникновение слабого дополнительного пика с энергией E = 518 эВ в высокоэнергетической области Ожелинии OKLL (502 эВ). Подобная особенность наблюдалась также при нанесении Pt на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в работе [57], в которой выдвинуто предположение о межатомном характере новой линии. Это, по-видимому, применимо и в данном случае. В результате заполнения остовной вакансии O<sup>1</sup>s валентными электронами меди наблюдается Оже-эмиссия K(O)V(Cu)V(Cu), регистрируемая в виде указанного пика.

Отсутствие подобных особенностей в случае систем с участием Ті и Сг может быть связано с разным характером строения зон Ті, Сг и Сг. Интенсивность Оже-линии в случае переходов KVV определяется соотношением [58]:

$$N(E) = \int_{\alpha}^{\varepsilon_F} g(E)g(E')dE', \qquad (3.2)$$

где g(E) – плотность состояний в валентной зоне. Видно, что наибольший вклад вносят электроны с энергией, соответствующей максимуму плотности состояний. С уменьшением g(E) интенсивность Оже-линии падает. У Си главный максимум плотности состояний является заполненным, в случае Ті и Сr – свободным [5961]. В связи с этим межатомный Оже-переход О – Си является наиболее интенсивным. Аналогичные переходы для систем с участием Ті и Сr, если и имеют место, то выражены менее ярко и не превышают предел чувствительности спектрометра.

Для систем металл-Мо(110) с изменением работы выхода коррелируют и структурные превращения. По результатам ДМЭ слои металлов на Мо(110), нанесенные при T = 300 K, аморфны во всей области покрытий. При адсорбции на подогретой подложке формируются структурно упорядоченные слои. Картины ДМЭ при T ~ 600 и 450 K в случае Cr и Cu соответственно аналогичны приведенным в работах [62-64]. При степени покрытия  $\theta \sim 1$  в обоих случаях образуются плотноупакованные грани Cr (011) и Cu (111). Следует заметить, что поверхностные концентрации атомов указанных граней (1,69·10<sup>15</sup> и 1,77·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>) хорошо согласуются со значениями для монослойных покрытий, полученными в настоящей работе. Фотоэлектрические исследования сверхчистых монокристаллических образцов Cu [65] показывают, что работа выхода грани (111) составляет 4,9 эВ, что хорошо согласуется с приведенным выше значением.

Слои титана при адсорбции при комнатной температуре, как и в предыдущем случае, аморфны. Упорядочение наблюдается только при повышенных температурах, причем наибольшую яркость сверхструктурные рефлексы достигают при T ~ 800 К. В области  $\theta \sim 0,1-0,6$  на электронограмме наблюдаются полосы, соединяющие основные рефлексы Мо(110) в направлении (00) – (01). При дальнейшем росте покрытия полосы расщепляются на отдельные рефлексы, интенсивность которых падает по мере удаления от основного рефлекса. Часть из них можно связать с многократным рассеянием электронов в системе адпленка – подложка. При  $\theta \sim 1$  картина ДМЭ соответствует наиболее стабильной базисной грани  $\alpha$ -Ti(0001), ориентированной в соответствии с потенциальным рельефом подложки так, что плотноупакованные ряды атомов подложки и двумерной пленки адсорбата параллельны друг другу, что соответствует наиболее выгодному энергетическому состоянию [66-70].

Исследования с помощью ЭОС показали, что при упорядочении слоев

вследствие термического отжига не наблюдается изменения концентрации адсорбатов, т.е. отсутствует заметная диффузия в объем образца или уход адатомов на обратную его сторону. На рисунок 3.5 приведена зависимость интенсивностей Оже-пиков Cu, Cr и Mo и работы выхода от температуры термической обработки систем. Для Ti-Mo (011) качественный ход зависимостей аналогичен приведенным на рисунке 3.5*a*.



Рисунок 3.5 – Зависимость интенсивностей Оже-пиков Cu *LVV* (1), Cr *LMM*(7), Mo *MNV* (2, 6) и работы выхода (3, 5) от температуры термической обработки систем:  $a - \text{Cu} - \text{Mo}(011), \ \delta - \text{Cr} - \text{Mo}(011); 4$  – отношение интенсивностей Оже-линий Cu: I(LVV)/I(MVV). Степень покрытия  $\theta$ :  $a - 2, \ \delta - 1,5$  [49]

Видно, что не наблюдается изменения поверхностной концентрации адатомов до значений T ~ 1000К (Cu) и 800К (Cr). При больших температурах величина *n* резко уменьшается. Аналогичное значение T для системы Ti – Mo(011) составляет 1400 К. Изменение концентрации адатомов может происходить по меньшей мере в силу трех причин: термической десорбции, миграции адсорбата на обратную сторону образца и его диффузии в объем подложки. Последний процесс можно отделить от остальных, если использовать отношение интенсивностей высоко- и низкоэнергетических Оже-пиков адсорбата. Из полученной зависимости I(LVV)/I(MVV) для системы Cu – Mo(011) (рисунок 3.5*а*, кривая 4) видно, что уменьшение поверхностной концентрации при T  $\geq$  1000K не связано с диффузией атомов меди в решетку адсорбата. Аналогичные данные в случае систем Ti – Mo(011), Cr – Mo(011) не удалось получить ввиду налОжения низкоэнергетических Оже-пиков адсорбента *NVV* и адсорбатов *MVV*. Тем не менее можно заключить, что и в случае системы Ti – Mo(011) не происходит проникновение адатомов в объем подложки: до *T* ~ 1400K, как следует из результатов ЭОС, поверхностная концентрация атомов не уменьшается. Лишь при больших *T* происходит резкое снижение величины *n* в довольно узком температурном интервале (150°), что, по-видимому, связано с термической десорбцией.

Выводы относительно системы Cr – Mo(011) менее определенны. Зависимости I(T) и  $\varphi(T)$ , как видно из рисунка 3.56, немонотонны; при  $T \sim 400$  К наблюдается увеличение интенсивности Оже-пика и спад Оже-сигнала от подложки при покрытиях  $\theta > 1$ . При малых  $\theta$  подобных изменений не зафиксировано. Это свидетельствует в пользу предложенного выше механизма роста Странски-Крастановой пленки Cr на Mo(011); отжиг приводит к разрушению трехмерных островков, сформированных на поверхности первого монослоя, и образованию более однородной адпленки. При  $T \ge 800$ К наблюдается затянутый спад интенсивности Ожелинии Cr и соответствующий рост сигнала от подложки. Работа выхода при этом меняется немонотонно. Такое поведение может быть связано с проникновением атомов Cr в объем подложки, поскольку в случае испарения с поверхности изменения заканчивались бы в более узкой температурной области, и следовало бы ожидать также монотонного изменения работы выхода. Полученные результаты позволяют утверждать, что в случае Cr при T < 800 K, а в случае Ti и Cu и при более высоких температурах не наблюдается образования сплавов с атомами подложки. Это позволяет исследовать кинетику поверхностной диффузии, изучая скорость упорядочения в зависимости от температуры. Полученные при этом зависимости  $\ln t = f(\frac{1}{T})$  для всех систем с достаточной степенью точности линейны.

Это позволяет определить константы в выражении  $t = t_0 \times \exp(-\frac{Q}{kT})$ ,

где *Q* – энергия активации перехода пленки из аморфного состояния в упорядоченное. Определенные таким образом величины приведены в таблице 1. Значения *Q* хорошо согласуются с результатами, полученными при изучении поверхностной диффузии.

Таблица 1 – Энергии активации *Q* перехода пленок из аморфного состояния в упорядоченное [49]

Элемент	$lg[t_0(c)]$	Q, эВ	Энергия миграции,
			эВ
Ti	-12	1,2	1,4 [71]
Cr	-11	0,7	1,0 [72]
Cu	-10	0,5	0,54 [73]
			0,35 [74]

В результате проведенного исследования показано, что, в отличие от ряда щелочных и щелочноземельных металлов, адсорбционно-эмиссионные характеристики свойств изученных систем существенно зависят от адатома, что указывает на существенную роль электронной 3d-орбитали в формировании хемосорбционной связи, а также латеральных связей между адатомами. Степень поляризации хемосорбционной связи уменьшается в последовательности Ti – Cr – Cu, свидетельствуя о большей устойчивости заполненной (Cu) и полузаполненной (Cr) 3dорбитали при адсорбции.

# 3.2. Адсорбция и формирование пленок La и Gd на Mo(110)

Перед изучением совместной адсорбции La и B, Gd и B на поверхности Mo(110) было бы информативно описать исследования адсорбции каждого из этих элементов по отдельности. На рисунке 3.6 показана зависимость работы выхода и интенсивность Оже-сигнала Mo MVV (221 эB) при адсорбции La и Gd на поверхность Mo(110). Выводы на основе построения концентрационных зависимостей Оже-линий La и Gd достаточно неоднозначны, так как при энергии ниже

170 эВ они пересекаются с Оже-линией Мо. Линейное уменьшение интенсивности Оже-сигнала Мо MVV (рисунок 3.6, вставка) свидетельствует о двумерном росте пленки, по крайней мере, в субмонослойном диапазоне. Такой механизм роста обусловлен термодинамическими свойствами поверхности, так как свободная эффективная энергия La и Gd ниже, чем Мо. Кроме того, исходя из результата измерений энергии адсорбции, энергия связи La и Gd с Mo значительно выше, чем энергия связи La-La и Gd-Gd. Оже-кривые в диапазоне от 1 до 2 и от 2 до 3 монослоев не могут дать однозначного понимания, идет ли последовательный рост моноатомного покрытия или формируются трёхмерные островки. Однако детальные исследования Колацкивича и Бауэра [75-77] методами ДМЭ и ТДС указывают на послойный механизм роста в родственной системе Gd/W, что может служить косвенным доказательством такого же механизма роста и в данном случае.



Рисунок 3.6 – Зависимость работы выхода (1, 2, 3) и энергии адсорбции (3) от степени покрытия Gd (1) и La (2) на поверхности Мо(110) при комнатной температуре (1, 2) и при 1000К (4). Вставка: зависимость интенсивности Оже-сигнала Мо MVV (221 эВ) при адсорбции Gd (1) и La (2) [47]

Метод Андерсона чувствителен только к изменению работы выхода, которое определяется путем измерения сдвига линейной части кривой задержки. Для получения абсолютных значений  $\varphi$  работа выхода чистого Mo(110) принималась равной 5.0 эВ [78].

Особое внимание при измерениях для построения концентрационной зависимости работы выхода уделялось чистоте адсорбата, так как было обнаружено, что даже едва заметные с помощью ЭОС загрязнения значительно влияют на зависимость, а именно сильно увеличивают первоначальный наклон кривой и стационарное значение работы выхода. Как видно на рисунке 3.6, графики работы выхода La и Gd качественно подобны (кривые 1 и 2). Кроме того, ход этих зависимостей свидетельствует об электроположительном характере адсорбции, характеризируемом резким снижением работы выхода с характерной областью минимума и последующим выходом в область насыщении при монослойном покрытии [79].

Для подобных систем данное явление принято объяснять тем, что изменение работы выхода связано с переносом заряда между адсорбатом и подложкой и, как следствие, образованием на поверхности дипольного слоя, изменяющего работу выхода. Эта идея, первоначально предложенная Герни [80, 81], была позже подтверждена многочисленными теоретическими расчетами для различных адсорбционных систем [82]. Ключевым фактором, определяющим, будет ли работа выхода увеличиваться или уменьшаться при адсорбции является соотношение электроотрицательности атомов адсорбата и подложки. Общая тенденция такова, что чем больше разница электроотрицательности, тем сильнее меняется работа выхода, даже на начальной стадии адсорбции. Значения электроотрицательности по Полингу для La, Gd и Мо составляют 1.10, 1.20 и 2.16 соответственно. Начальные дипольные моменты µ, определенные из концентрационной зависимости работы выхода с использованием уравнения Гельмгольца  $\varphi = 4\pi n \mu e$  при n  $\rightarrow 0$ , и равны 2.0 и 1.8 Д для La и Gd, соответственно. Близость этих значений, как и общее сходство зависимостей  $\varphi(\theta)$  (рисунок 3.6, кривая 1 и 2) указывает, на один и тот же электронный механизм, отвечающий за изменение работы выхода как для La, так и для Gd [47]. Принимая во внимание электронные конфигурации La  $[Xe]5d^{1}6s^{2}$  и Gd  $[Xe]4f^{7}5d^{1}6s^{2}$ , можно предположить, что адсорбционные свойства, как для La, так и для Gd определяются, в основном, 5d6s-электронами, тогда как 4f-электроны практически не участвуют в формировании хемосорбцонных связей. Последнее утверждение подтверждается также тем, что кривые зависимости работы выхода от поверхностной концентрации адатомов имеют ту же форму, что для щелочных и щелочноземельных металлов-адсорбатов, не имеющих fэлектронов.

Принимая во внимание, что адсорбционные свойства атомов переходных металлов, в том числе зависимость работы выхода от степени покрытия [83], определяются d-электронами, можно ожидать еще более выраженное влияние f-электронов на свойства, которые отличают поведение Gd от La и от щелочных и щелочноземельных металлов. Кроме того, качественное сходство зависимостей  $\varphi(\theta)$ , измеренных Шакировой и Серовой для ряда редкоземельных металлов с использованием автоэлектронного микроскопа, указывают на незначительную роль 4f-уровня на работу выхода [84] (в данной работе мною проведены исследования методом РФЭС и получены основные результаты, Тваури И.В. – 80%).

Несмотря на то, что выраженное влияние f-электронов на изменение работы выхода обнаружено не было, нельзя исключать их участие в механизме адсорбции [84-87]. В отличие от начальных дипольных моментов, значения которых схожи для La (2.0 Д) и Gd (1.8 Д), энергия адсорбции ( $E_a$ ), измеренная изотермическим методом при наблюдении за термодесорбционным потоком адсорбата в состоянии равновесия, существенно отличаются: 4.9 эВ (La) и 6.4 эВ (Gd) при степени покрытия, близкой к нулю. Соответствующая концентрационная зависимость для La и Gd качественно схожа, за исключением начального и конечного значений энергии адсорбции. Зависимость для системы Gd/Mo(110) показана на рисунке 3.6 (кривая 3). Графики энергии адсорбции  $E_a$  и зависимости  $\varphi(\theta)$  схожи с аналогичными данными щелочных и щелочноземельных металлов, адсорбированных на поверхности металла. Уменьшение начальной энергии адсорбции с ростом покрытия связано с электростатическим дипольным отталкиванием, которое увеличивается при возрастании поверхностной концентрации. Это сопровождается последующей стабилизацией энергии, связанной с фазовым переходом – металлизацией пленки. Последующее понижение связано с формированием свойств, присущих массивному адсорбату, когда энергия десорбции близка к энергии сублимации соответствующего металла (La – 3.9 эВ, Gd – 3,6 эВ). Более высокие показатели энергии адсорбции для Gd по сравнению с La свидетельствует о том, что помимо 5d6s-электронов, 4f-электроны могут быть причиной увеличения энергии адсорбции. Однако это не может быть обусловлено только эффектом переноса заряда между адсорбатом и подложкой, поскольку первоначальные дипольные моменты Gd (1.8 Д) и La (2.0 Д) близки друг к другу. Такое расхождение в величинах начальных дипольных моментов и энергии адсорбции можно объяснить обнаруженным ранее для пленок редкоземельных элементов непрямым взаимодействием через электронную подсистему положки [85].

Соотношение величин энергии адсорбции при минимальном покрытии, когда она преобладает в основном из-за взаимодействия адсорбат-подложка и при монослойном покрытии, когда она (*E*<sub>a</sub>) близка к энергии сублимации, свидетельствует в пользу изложенного выше предположения о двумерном механизме роста плёнки как La, так и Gd, Более высокие показатели энергии взаимодействия адсорбат-положка по сравнению с энергиями взаимодействия La-La и Gd-Gd способствует формированию двумерного слоя, а не трехмерных островов. Термический отжиг плёнок La и Gd не дает никаких существенных изменений в работе выхода. График зависимости работы выхода от степени покрытия для Gd, адсорбированного на поверхность Мо(110) при температуре 1000 К, показан на рисунке 3.6 (кривая 4). Подобная же картина наблюдается и в случае адсорбции La. Примерно до 1/4 монослоя кривая почти полностью соответствует кривой при температуре подложки, равной комнатной, за исключением небольшого увеличения работы выхода. Из этого следует, что плёнки, полученные при комнатной температуре, близки к своему состоянию равновесия, а отжиг в основном приводит лишь к их структурному упорядочиванию и, как следствие, небольшому увеличению работы выхода [86]. При малой степени покрытия адсорбата сходство зависимостей работы выхода при низкой и высокой температуре подложки позволяет предположить, что при данной степени покрытия пленка имеет двумерную морфологию. Увеличение степени покрытия ведёт к уменьшению расстояния

58

между адатомами и, следовательно, к постепенному падению энергии адсорбции *E*<sub>a</sub> за счёт усиления дипольного отталкивания, что видно из рисунка 3.6 (кривая 3).

Отжиг монослойной плёнки La и Gd при 1000 К не приводит к заметному изменению Оже-спектров. Это также говорит в пользу вышеизложенного предположения о равновесном состоянии плёнок, образованных при комнатной температуре подложки. Однако в случае Gd отжиг многослойной пленки приводит к трансформации плёнки, о чем свидетельствует существенное изменения Ожеспектров. Отжиг приводит к заметному росту интенсивности Оже-линий Mo и незначительному снижению Оже-линий Gd. Принимая во внимание, что в этом случае не происходит почти никаких изменений в работе выхода (рисунок 3.6, кривая 4), такое поведение Оже-спектров Mo и Gd может быть объяснено предположением о формировании трехмерных островков на монослое Gd, адсорбированного на поверхности Mo(110).

В случае роста островов непосредственно на поверхности Mo(110) (а не на пленке Gd) следовало бы ожидать гораздо более явного увеличения работы выхода. Подобное поведение работы выхода при температуре подложки 300 и 1000 К (рисунок 3.6, кривые 1 и 4)) подтверждает предположения о том, что именно на поверхности адсорбированной пленки Gd формируются трехмерные островки. В случае отжига более толстых пленок La (2, 3 и 5 монослоя) при температурах вплоть до 1200 К никаких значительных изменений в Оже-спектрах и работе выхода не наблюдалось. Это даёт повод предположить морфологическую стабильность пленки, образующейся при 300 К. Тот факт, что, в отличие от La, многослойная пленка Gd, как правило, образует трехмерные островки при отжиге, дополнительно подтверждает предположение о сильном взаимном притяжении для атомов Gd, которое компенсирует электростатическое отталкивание.

Спектры энергетических потерь электронов при адсорбции La и Gd на Mo (110) представлены на рисунке 3.7. Спектр чистого Mo(110) (кривая 1) состоит из трех пиков – 10.5, 21 и 47 эВ, которые относятся к поверхностным и объемным плазмонам и межзонным 4s4p-переходам, соответственно [47, 88, 89]. Наблюдаемые изменения интенсивности первых двух линий при изменении энергии первичных электронов свидетельствует в пользу данного предположения. Как видно на рисунке 3.7, в обоих случаях происходит постепенное изменение спектров энергетических потерь электронов от характерного для Mo(110) до спектров, присущих La и Gd [90 - 93]. Отсутствие каких-либо заметных изменений в поверхностных и объемных плазмонах Мо на ранней стадии роста плёнки показывает, что существенных химических изменений состояния системы металл – Mo(110) в субмонослойной области покрытий нет.

Эффект, производимый адсорбцией La и Gd, существенно не влияет на объёмные и поверхностные плазмоны Mo(110). Это свидетельствует о том, что адсорбция La и Gd не меняет значительно электронное строение Mo(110), в отличие от химического взаимодействия, когда состояние плазмонов существенно изменяется.



Рисунок 3.7 – Спектры энергетических потерь электронов при адсорбции La и Gd на Mo(110). Линия 1 соответствует чистому Mo(110). Степень покрытия адсорбата (монослоя), La: 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,6; 5 – 0,8;

6 - 1,0; 7 - 1,4; 8 - 2,0; Gd: 2 - 0,4; 3 - 0,8; 4 - 1,2; 5 - 1,6; 6 - 2,0 [47]

Спектр Gd состоит из трех ярко выраженных линий потерь при энергии 5,

10.5 и 22 эВ, относящихся к f-f внутризонным переходам, плазмонной потере и 5р-электронному возбуждению, соответственно. Так в спектре La доминирует одна линия на 9 эВ, что связано с поверхностной модой, локализованной на границе плазмон-металл [47].

Отжиг систем как La-Mo(110) так и Gd-Mo(110) при монослойном и многослойном покрытии до температуры 1200 К несущественно изменяет спектры энергетических потерь электронов, что указывает на отсутствие химического взаимодействия в адсорбционной системе или на взаимную диффузию ее компонентов. Последнее подтверждается и результатами ЭОС, которые указывают на отсутствие сдвига Оже-линий и соответствующих изменений интенсивности линий как подложки, так и адсорбата при отжиге.

## 3.3. Адсорбция атомов В на Мо(110)

Поведение В на поверхности Мо (110) существенно отличается от поведения La и Gd. В отличие от La и Gd, при адсорбции бора на поверхности Mo (110) увеличивается работа выхода (рисунок 3.8а, кривая 1). С ростом концентрации бора работа выхода непрерывно увеличивается до значения 5,8 эВ, при покрытии около  $2.7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Сравнение атомных размеров Мо и В показывает, что указанная выше концентрация бора на поверхности соответствует покрытию одного монослоя. С увеличением концентрации, превышающей  $2.7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, никаких заметных изменений работы выхода не наблюдается, что является косвенным свидетельством формирования сплошного слоя, покрывающего Mo(110). Последнее было подтверждено тем, что Оже-сигнал Mo MVV (221 эВ) затухает с ростом концентрации бора (рисунок 3.8а, кривая 2): в хорошем приближении линейное снижение указывает на формирование двумерной плёнки бора, по крайней мере, в субмонослойной области. Изменение интенсивности Оже-линии KLL бора (179 эВ), не могут быть уверенно измерены ввиду его сильного взаимодействия с сигналом Mo MNV (188 эВ) [47].

Вывод о механизме роста покрытия бора на 2 и 3 монослоях из данных по

характеру ослабления Оже-сигнала молибдена менее однозначен. Однако учитывая тот факт, что спектр пленки, соответствующий 5 моноатомным слоям, состоит только из одной В KLL линии, позволяет сделать предположение о послойном механизме роста для данной поверхности.



Рисунок 3.8 – а) Зависимость работы выхода (1) и интенсивности Оже сигнала Мо MVV (2) от степени покрытия В на поверхности Мо(110) при комнатной температуре; б) изменение спектра энергетических потерь электронов с ростом степени покрытия бора (монослоя): 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,8; 7 – 1,2 [47]

Хотя интенсивность Оже-сигнала Мо снижается, при адсорбции бора на подложке комнатной температуры, это не отражается на форме и энергии Ожеэлектронов. Однако спектры энергетических потерь электронов претерпевают значительные трансформации при адсорбции бора. Уже на самой ранней стадии роста пленки поверхностный плазмон Мо(110) резко ослабевает и, вследствие потери интенсивности исчезает при покрытии бора в 0,8 монослоев (рисунок 3.8б). В то же время у Мо(110) состояние плазмонов в объеме меняется значительно меньше, по крайней мере, при малом покрытии бора. При покрытиях более чем один монослой, спектр состоит из одной расширенной полосы с центром в 24 эВ,

что свидетельствует о принадлежности плазмонов объему бора. В отличие от поверхностных плазмонов, изменение объемных плазмонов в хорошем приближением можно рассматривать как наложение плазмонных линий Мо и В с противоположным изменением интенсивности. Рассматривая тетраэдрические и октаэдрические междоузлия (как точки адсорбции бора по аналогии с системой оксидмолибден [79]) и принимая во внимание то, что атом бора (2.3 Å) примерно в 2 раза меньше атома Мо (4.2 Å), можно считать, что плёнка бора находится почти на одном уровне с поверхностью Мо(110). Это может повлиять на целостность приповерхностного слоя Мо(110), нарушив продольное коллективное движение электронов, которое характеризует поверхностные плазмоны [94-96]. Достаточно малый первоначальный дипольный момент В (0,2 Д), возникающий в результате изменения работы выхода, при увеличении покрытия, судя по графику (рисунок 3.8а, кривая 1), является дополнительным доказательством незначительного сдвига бора наружу относительно плоскости Мо(110). Кроме того, учитывая значения электроотрицательности Мо и В (2.16 и 2.04 соответственно), следует ожидать не увеличение работы выхода, как наблюдалось, а ее снижение. С учетом наблюдаемого роста работы выхода можно предположить, что атомы бора сдвинуты, даже внутрь плоскости поверхности Мо(110), чтобы сформировать эффективный дипольный слой, ориентированный молибденом в сторону вакуума.

Таким образом, значительное изменение электронного состояния Mo(110) при адсорбции бора проявляется в резком изменении поверхностного плазмона и относится, главным образом, к верхнему слою подложки. Это можно рассматривать как предсостояние сильного взаимодействия и возможного образования химических связей, что, как показано ниже, происходит при отжиге системы B–Mo(110). Даже небольшая термическая обработка, в отличие от систем La-Mo(110), Gd-Mo(110), вызывает кардинальное изменение свойств системы B–Mo(110). Трансформация Оже-спектров, а также зависимость работы выхода и интенсивности Оже-сигналов показаны на рисунке 3.9. Видно, что при температуре около 450 K все измеряемые характеристики системы заметно меняются: снижение работы выхода сопровождается резким спадом Оже-сигнала бора и, со-

ответственно, ростом Оже-сигнала Мо. Последующий рост температуры отжига усиливает эту тенденцию (часть ab), при температуре от 700 К и до 1500 К наблюдаются лишь умеренные изменения свойств (часть bc) и снова значительные изменения (часть cd).



Рисунок 3.9 – Зависимость работы выхода (1) и Оже сигнала В (2) и Мо (3) от температуры отжига системы В–Мо(110) при первоначальной степени покрытия бора 2 монослоя. Вставка: изменение Оже спектров при отжиге, не оказывающем влияния на изменение линий В и Мо. Температура отжига: 1 – 300; 2 – 500; 3 – 600; 4 – 1150; 5 – 1500; 6 – 1750, время отжига 15 с. Спектры и работы выхода измерялись при комнатной температуре образца [47]

Наблюдаемые изменения работы выхода и Оже-линий при различных температурах следует отнести к диффузии бора в Мо(110) без образования химического соединения. Последнее, однако, не может быть полностью исключено, учитывая стабилизационную часть (bc), которая может свидетельствовать об образовании боридов молибдена, которые ограничивают взаимную диффузию В– Мо(110). Наблюдаемая устойчивая тенденция к диффузии бора в Мо(110) при повышенной температуре подтверждает предположение о том, что внутренний сдвиг слоя бора при адсорбции при комнатной температуре предшествует диффузии бора в объём. Поведение В–Мо(110) при более высоких температурах отжига (1500-2000 К), как можно видеть на рисунке 3.9, состоит в снижении концентрации бора и его полном исчезновении при температуре 2000 К, если судить по ЭОС и работе выхода чистого Мо(110). Спектр энергетических потерь электронов при указанной выше температуре близок к спектру чистой подложки после резкого повышения температуры. Следовательно, если предположить образование молибден боридов на поверхностной и приповерхностной зоне при отжиге на умеренных температурах (часть bc), то при высоких температурах следует ожидать распад и последующую десорбцию бора или его диффузию в объем кристалла Мо(110).

Дополнением подтверждением описанного поведения системы В–Мо(110) при отжиге является измерение скорости изменения интенсивности Оже-линии бора при фиксированной температуре. Соответствующие графики четырех одинаковых первоначальных систем В–Мо(110), подвергшихся отжигу при четырех разных температурах, представлены на рисунке 3.10. Соответствующая энергия активации процесса, происходящего в температурном диапазоне от 450 до 600 К (часть ab) составляет 0.4 эВ, в то время, как в температурном интервале 800-1400 K - 3,8 эВ. Такое резкое отличие обусловлено различным механизмом снижения концентрации атомов бора в приповерхностной области. Начальная часть кривых (ab) (рисунок 3.10) может быть отнесена в основном к диффузии бора в объём вещества без химической реакции, в то время, как при более высо-кой температуре (bc), снижение концентрации сдерживается образованием соединения В–Мо(110).



Рисунок 3.10 – Зависимость интенсивности Оже-линии В КLL от времени отжига для четырех одинаково подготовленных систем В–Мо(110), отжигаемых при различных температурах (К): 1 – 560, 2 – 510, 3 – 450, 4 – 420. Вставка: зависимость

ln(*t*) от 1/*E* для двух различных температурных интервалов (ab) и (bc), *t* – время, необходимое для уменьшения Оже-интенсивности бора до определенного значения (65% от первоначальной) [47]

## 3.4. Совместная адсорбция атомов La и Gd с атомами бора

Совместная адсорбция La и Gd с бором была изучена в различных комбинациях соответствующих элементов: La–B–Mo(110), Gd–B–Mo(110) и B–La– Mo(110), B–Gd–Mo(110). Этот порядок был решающим при определении свойств систем, образующихся на положке при комнатной температуре. Даже небольшое количество адсорбированного бора резко меняет вид графика зависимости работы выхода от степени покрытия как La, так и Gd по сравнению с чистой поверхностью Mo(110). Соответствующие зависимости с различными начальным количеством адсорбированного бора для удобства сопоставления сгруппированы на одном графике, представленном на рисунке 3.11. Можно отметить ряд особенностей, отличающих эти зависимости от таковых, наблюдаемых при адсорбции La и Gd на чистой поверхности Mo(110): работа выхода при насыщающем покрытии существенно ниже даже при небольших покрытиях предадсорбированного бора; большая концентрация адсорбата La и Gd необходима для стабилизации работы выхода; первоначальный наклон концентрационной зависимости работы выхода La и Gd, определяющий начальные дипольные моменты, заметно выше и увеличивается с увеличением концентрации предадсорбированного бора. Следует отметить, что стационарные значения работы выходя для двойных пленочных систем L–B–Mo(110) и Gd–B–Mo(110) близки к значениям соответствующих гексаборидов – 2,7 и 2,9 эВ, соответственно.

Для выяснения особенностей формирования работы выхода исследуемых адсорбционных систем проведены измерения с использованием ЭОС и СХПЭЭ. Оже-спектры системы, образующейся при адсорбции бора на поверхность Мо(110) при комнатной температуре подложки, с последующим осаждением La и Gd, показаны на рисунке 3.12. Общей чертой для обоих элементов является ослабление Оже-линий Мо и В в процессе адсорбции редкоземельных металлов: Оже-сигнал Мо резко падает, а бора снижается незначительно (кривые 1-4). Такое несогласованное ослабление Оже-интенсивности не подтверждает предположение об образовании трехмерных островков La и Gd на поверхности слоя адсорбированного бора, так как в данном случае следовало бы ожидать схожего изменения Оже-интенсивности как Мо, так и бора. В связи с этим, целесообразно отнести вышеуказанные изменения Оже-спектров к диффузии атомов бора с границы раздела В-Мо(110) сквозь металлическую пленку на границу раздела с вакуумом. Такое перераспределение бора возможно, по-видимому, благодаря тому факту, что пленка бора, сформированная на подложке при комнатной температуре, не находится в состоянии равновесия, как следует из полученного значения энергии активации диффузии: 0,4 эВ. Это значение свидетельствует о слабой связи адсорбированного бора с Мо(110), которая может быть легко компенсирована за счет гораздо более высокой энергии адсорбции La (4.9 эВ), Gd (6.4 эВ), выступающей в качестве движущей силы для разрушения связи В-Мо(110) и диффузии бора. Кроме того, смешивание может происходить из термодинамических факторов: свободная энергия поверхности смеси может быть ниже, чем соответствующие

значения для входящих в неё чистых компонентов. Подобное наблюдается, например, в случае адсорбции на поверхности металла кислорода и азота, когда образование соответствующих оксидов, нитридов и оксинитридов приводит к снижению свободной поверхностной энергии в несколько раз [97]. Тот факт, что взаимодиффузия быть неотъемлемым свойством слоев La, Gd и B, подтверждают результаты ЭОС, приведенные на рисунке 3.12. Кривые 5 соответствуют 5 монослоям адсорбированного бора, в то время как кривые 6 соответствует примерно 20-ти монослоям La и Gd. Видно, что даже при такой высокой степени покрытия La и Gd, сигнал Оже-интенсивности бора довольно значителен. Начиная с толщины около 8 монослоев и вплоть до 20 монослоев, соотношение интенсивностей Оже-линий La/B и Gd/B остается практически постоянным, что указывает на распространение определенной части бора к границе раздела с вакуумом. Может оказаться, что есть определенное благоприятное отношение концентрации атомов La (Gd) и бора в одном или нескольких внешних слоях, поддержание которого является движущей силой для диффузии бора. Это соотношение, однако, как видно из количества La (Gd) и бора, не соответствует величине 1/6, характерной для гексаборидов, хотя значения работ выхода близки друг у другу.

Более детальное рассмотрение Оже-спектров, отражающих процесс взаимной диффузии (рисунок 3.12), не показывает сдвига энергии Оже-линий для La, Gd–B и Mo. Это означает, что смешение происходит без образования химических связей, препятствующих диффузии бора в пленках редкоземельных металлов при комнатной температуре.



Рисунок 3.11 – Зависимость работы выхода адсорбированных на поверхность Mo(110) La и Gd в зависимости от количества преадсорбированного бора [47]



Рисунок 3.12 – Оже-спектры системы, образующейся при адсорбции La и Gd на поверхности пленки бора, адсорбированного на Mo(110) при комнатной температуре: (а) – линии 2 и 5 соответствуют слою в 2,6 и 5 монослоям B, адсорбированного на Mo(110). Линии 3, 4 и 6 соответствуют 1, 3 и 20 монослоям La. (b) – линии 2 и 5 соответствуют 1,4 и 5 монослоя B на Mo(110). Линии 3, 4 и 6 – 1, 3 и 20 монослоев адсорбированного Gd соответственно. Линия 1 – чистый Mo(110) [47] В пользу этого свидетельствуют и результаты СХПЭЭ. Соответствующие спектры системы Gd–B–Mo(110) показаны на рисунке 3.13а. Как было показано выше, спектр B–Mo(110) состоит из одной общей линии с центром в 24 эВ (рисунок 3.13а, кривая 1).



Рисунок 3.13 – а) спектры потерь энергии электронов в зависимости от увеличения степени адсорбции Gd на поверхности Мо(110) преадсорбированного 2 монослоями бора. Слои Gd (монослоя): 1 – 0; 2 – 0,6; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 20. б) сравнение спектров энергетических потерь чистой и преадсорбированной бором поверхности Мо(110) [47]

Эта линия почти не меняется при последующей адсорбции Gd (как и La). В последнем случае единственной очевидной особенностью является появление нового пика потери энергии (A) при 5 эВ. Учитывая ее интенсивность и положение, целесообразно предположить, что потеря энергии возникает на пленке Gd расположенной на Mo(110). Как было отмечено выше, эта потеря энергии происходит в связи с электронным возбуждением в гадолинии. Кроме того, она зависит от того, будут ли атомы Gd образовывать химические связи [79]. Таким образом, наличие этого пика в спектре смешанной системы Gd-В позволяет предположить что Gd находится в атомарной форме. Применяя приведенные выше рассуждения, такие же выводы можно сделать и для La. В спектрах энергетических потерь как La, так

и Gd адсорбированных на пленке бора, плазмонные линии, характерные для чистых веществ (В, на рисунке 3.13), не были обнаружены даже при адсорбции более 20 монослоев, В то же время плазмонная потеря даже в случае двухмерных пленок металлов и/или островов является общей чертой почти для всех изученных металлов. Это означает, что коллективизация валентных электронов La и Gd в смешанной системе нарушается в обоих направлениях, таким образом, подтверждается предположение о присутствии бора не только в объеме приповехностного слоя, но и в верхнем слое пленки. Последнее может рассматриваться как пленка, содержащая La и Gd с легированными атомами бора, которые предотвращают взаимодействие электронов La–La и Gd–Gd при формировании коллективных колебаний [98] (в данных работах мною была провдена обработка результатов измерений и проанализированы полученные данные, Тваури И.В. – 40%).

В связи с достаточно высоким Оже-сигналом В в двойных системах La–B и Gd–B (рисунок 3.12, кривые 6) нельзя исключать возможность того, что бор находится не только в верхнем смешанном слое La-B (Gd–B), но и диффундирует на границу раздела с вакуумом, образуя слой чистого бора. Последнее, однако, представляется маловероятным, если учесть следующие результаты измерения работы выхода систем, полученные при обратном порядке адсорбции бор – La(Gd), а именно рост работы выхода, когда бор находится над слоем La или Gd. Соответствующие зависимости представлены на рисунке 3.14. Приведенные зависимости соответствуют случаю повышения концентрации атомов бора на поверхности Mo(110) с предадсорбированными атомами La и Gd. Концентрационная зависимость работы выхода увеличивается до значения, характерного для системы B– Mo(110), Оже-сигнал La(Gd) и Мо постепенно уменьшается до уровня шума при покрытии бора приблизительно в 5 монослоев, Это означает, что в отличие от предыдущей адсорбционной системы, в данных системах не происходит заметного смешения компонентов подложки при комнатной температуре.



Рисунок 3.14 – Зависимость работы выхода бора адсорбированного на поверхность Мо(110), в зависимости от количества преадсорбированного

#### La и Gd [47]

С хорошим приближением наблюдается линейное уменьшение Ожеинтенсивности La и Gd, что свидетельствует о послойном механизме роста. Вместе с тем, двойные системы В-РЗМ-Мо(110), сформированные в таком порядке, не являются стабильными. Уже при незначительном отжиге происходит существенное изменение работы выхода и интенсивности Оже-линий компонентов системы. В качестве примера, соответствующие зависимости для системы В-La-Мо(110) показаны на рисунке 3.15. Для Gd зависимости качественно похожи. Видно, что небольшой отжиг при 400 К приводит к заметному снижению работы выхода и изменению Оже-интенсивности для бора и La(Gd). Дальнейшее повышение температуры отжига усиливает эту тенденцию, пока при температуре 600 К не происходят значительные изменения измеряемых величин, за которыми следует стабилизация в диапазоне температур от 800-1300 К. При более высокой температуре Оже-пик бора почти исчезает, в то время как интенсивность Ожесигнала La не претерпевает заметных изменений, а работа выхода принимает значение, близкое к таковому для системы La-Mo(110). При температуре отжига около 1600 К и выше работа выхода незначительно повышается и сопровождается некоторым уменьшением Оже интенсивности La.

Приведенные на рисунке 3.15 зависимости можно объяснить значительным перемешиванием слоев бора и редкоземельных металлов при отжиге.


Рисунок 3.15 – Зависимость работы выхода (1), Оже-интенсивности В (2) и La (3) от температуры при отжиге системы, состоящей из 2 монослоев предадсорбированного В на поверхность Мо(110) и 5 монослоев La. Время отжига 15 с. Ожеспектры и работа выхода были измерены после остановки отжига [47]

Наблюдаемая стабилизация в области температур 800-1300 К происходит, вероятно, из-за образования химических связей в системе РЗМ–В, препятствующих процессу взаимной диффузии. Однако эту связь нельзя, по-видимому, считать достаточно прочной, поскольку довольно умеренное повышение температуры до 1500 К приводит к полному исчезновению бора. Последнее, вероятно, связано с разрушением связи РЗМ–В и, в связи с обозначенным выше поведением В–Мо(110) системы, происходит диффузия бора в решётку Мо(110). Следует отметить, что относительно небольшое количество бора, которое остается на поверхности после отжига при температуре до 1000 К дает работу выхода, равную 2.9 эВ (рисунок 3.15), которая близка к величине, характерной для гексаборидов РЗМ.

Такая же ситуация наблюдается и для концентрационных зависимостей работы выхода, показанных на рисунке 3.16, из которого видно, что при поверхностной концентрации бора, соответствующей 1/3 монослоя, работа выхода системы близка к величине, характерной для гексаборидов РЗМ. Даже плёнки La и Gd толщиной в 20 монослоёв при осаждении одного слоя адсорбированного бора не меняют работу выхода. Согласно данным Оже-спектроскопии, интенсивность сигнала субмонослойной плёнки бора меняется весьма незначительно при увеличении толщины плёнки La и Gd от 1 до 20 монослоёв. Это свидетельствует о том, что система стремится поддерживать определенное соотношение концентраций атомов бора и РЗМ в приповерхностной области. Несмотря на то, что наблюдаемое соотношение концентраций отличается от соответствующей величины для гексаборидов РЗМ (1/6), величины работы выхода в обоих случаях близки друг к другу. Такое сходство подтверждает предположение, что низкая работа выхода гексаборидов – это скорее результат образования двойного слоя бор-РЗМ, чем свойство массивного кристалла. Как было отмечено выше, когда один монослой пленки La или Gd нанесен на Mo(110) покрытый бором при низком уровне первоначального покрытия (не более 1/5 монослоев), B(KLL) Оже-интенсивность не изменяется, что указывает на то, что бор находится не под слоем металла, а образует соединение с ним. Поэтому представляется оправданным предположение, что низкая работа выхода двойной системы La(Gd) – B–Mo(110) связана не только с тем, что положительные La(Gd) атомы расположены выше отрицательных атомов бора, но и с их копланарным расположением.

Тенденция к поддержанию определенного соотношения концентрации La (Gd) и бора наблюдается также и в том случае, когда La или Gd осаждаются на толстый слой бора. Для поверхности бора около 5 монослоёв с последующим увеличением толщины слоев La и Gd интенсивность Оже-сигнала сначала уменьшается, а потом остается почти неизменной даже для толстых плёнок La и Gd (рисунок 3.13). Последнее означает, что поверхностный слой двойной пленочной системы стремится к поддержанию определенного соотношения концентрации атомов РЗМ и бора. Избыточные атомы бора при этом диффундируют в объем толстой пленки РЗМ. При этом количество бора, необходимое для достижения низких значений работы выхода, меньше, чем в случае с гексаборидов РЗМ. Это согласуется с наблюдаемым фактом сохранения высокой электронной эффективности катодов гексаборидов даже после длительного времени эксплуатации, когда бор большей частью уже исчез из образца. Например, Мрочковский [85] при изучении характеристики эмиссии электронов распыленного гексаборида лантана обнаружил, что вольфрамовые нити с покрытием работали более 1000 часов без какого-либо снижения эмиссии тока.

В то же время результаты ОЭС и РФЭС показывают значительное снижение количества бора во время работы, что существенно меняет первоначальное соотношение концентрации La к В 1/6. Дополнительным подтверждением этому служат результаты сопоставления величин работы выхода двойных систем, при разном порядке адсорбции одинакового количества РЗМ и В (рисунок 3.16). Кривая 1 соответствует адсорбции бора на адсорбированной плёнке La, в то время как кривая 2 соответствует обратному порядку адсорбции. Видно, что на начальном этапе La и В не превышают 0.15 монослоев, кривые близко друг к другу, а при дальнейшем увеличении концентрации отмечается существенное отклонение. Последнее вполне ожидаемо, если принять во внимание соответствующие зависимости работы выхода, которые показывают, значительные различия в состоянии двойных слоев, полученных при разном порядке адсорбции. Однако сходство зависимостей на поверхности менее 0.15 монослоев предполагает, что состояние слоя не зависит от порядка адсорбции.

Принимая во внимание относительно небольшую концентрацию на поверхности, можно ожидать расположения атомов бора и атомов металла в виде двухмерного слоя на поверхности Mo(110). Поскольку поверхностная концентрация довольно незначительна, примерно одинаковый слой РЗМ–бор может быть сформирован независимо от порядка осаждения. Дальнейший рост концентрации выше 0.15 монослоев приводит к увеличению работы выхода, и при адсорбции атомов бора поверх атома La формируется отрицательный дипольный слой. В отличие от адсорбции бора на La–Mo(110), при обратном порядке адсорбции не наблюдаются изменения в работе выхода при покрытии более 0.15 монослоёв (рисунок 3.16, кривая 2).



Рисунок 3.16 – Зависимость работы выхода от степени покрытия равного количества La и B, но адсорбированных в различном порядке на поверхность Мо(110). Кривая 1 соответствует адсорбции B на преадсорбированный La, а кривая 2 – обратному порядку адсорбции [47]

В то же время для более сложных энергетических зависимостей плотности состояний для fd-уровней не следует ожидать линейного изменения заряда, а, следовательно, и дипольного момента адатома (рисунок 3.18, б). Последнее является дополнительным аргументом против значительного влияния f-электронов на изменение работы выхода. В то же время, однако, в некоторых случаях они могут обеспечить значительный вклад в формирование хемосорбционных соединений, о чем свидетельствует, например, заметно большая энергия адсорбции для Gd, чем для La на Mo(110). Тем не менее, при ко-адсорбции с бором значительных различий в насыщающем значении работы выхода. Это означает, что в Gd f-электроны играют незначительную роль в формировании низкой работы выхода, а так же морфологии и стабильности систем, образующихся при совместной адсорбции с бором.

Личный вклад соискателя в приведенных исследованиях заключается в про-

ведении около 80 % всех измерений, обработки и интерпретации результатов, подготовке публикаций. Техническая помощь оказана коллективом соавторов, приведенным в соответствующих публикациях.

#### Выводы по главе 3

1. При адсорбции атомов титана, хрома и меди на поверхности Mo(110) концентрационные зависимости работы выхода имеют разный вид. Существенно различными являются и значения начальных дипольных моментов адатомов, равных 0,7, 0,3 и 0,2 D для Ti, Cr и Cu соответственно, что указывает на значительную роль степени заполнения 3d-орбитали на свойства систем, образующихся при адсорбции этих элементов на поверхности Mo(110).

2. Подобная же зависимость адсорбционно-эмиссионных свойств от заполнения 3d-орбитали наблюдается и при адсорбции этих элементов на поверхности тонких стехиометрических упорядоченных пленок оксидов алюминия, альфа-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1000) и магния, MgO(111), сформированных на Mo(110).

3. Наибольшие различия в свойствах адатомов Ti, Cr, Cu на поверхности металлической подложки, с одной стороны, и оксидной – с другой, проявляются при малых покрытиях адатомов. При покрытии, близком к монослойному, свойства металлических пленок качественно подобны, независимо от типа адсорбента.

4. Концентрационные зависимости работы выхода и начальные дипольные моменты адатомов при адсорбции атомов лантана и гадолиния на поверхности Mo(110) близки друг к другу, что указывает на незначительное влияние степени заполнения 4f-орбитали на адсорбционно-эмиссионные характеристики образующихся систем. Данная закономерность наблюдается независимо от типа адсорбента, будь то чистая поверхность Mo(110) или же поверхность Mo(110), модифицированная предварительной адсорбцией субмонослойной концентрации атомов бора.

5. Для многокомпонентной системы, образующейся при последовательной адсорбции атомов бора и лантана (гадолиния) на поверхность Mo(110), независимо от порядка адсорбции отдельных компонентов, равновесной является конфигурация, при которой на границе раздела пленка-вакуум поддерживается определенное соотношение концентраций атомов бора и лантана (гадолиния). 6. Предложено считать, что решающим фактором низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных элементов является формирование поверхностного дипольного слоя бор–РЗМ, а не особенность электронного строения массивного кристалла.

## ГЛАВА 4. АДСОРБЦИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СИСТЕМ

# 4.1. Формирование системы В/Мо(110), адсорбция и взаимодействие оксида углерода и кислорода на ее поверхности

С целью дальнейшего установления закономерностей формирования многокомпонентных металлических и металлооксидных систем проведены исследования процессов адсорбции и взаимодействия молекул оксида углерода и кислорода на их поверхности. Выбор молекулы СО обусловлен чрезвычайно высокой её чувствительностью к состоянию поверхности адсорбента, а также тем, что она является прототипом, моделирующим многие каталитические реакции на поверхности, в частности реакции окисления. Что касается чистой поверхности Мо(110), то, как хорошо задокументировано в литературе, она является практически полностью инертной в плане каталитического доокисления оксида углерода. Единственной реакцией на поверхности Мо(110) является диссоциация молекулы СО, независимо от наличия в газовой фазе или на поверхности адсорбента кислорода. В ходе настоящего исследования было впервые показано, что поверхностное сплавление Мо(110) с субмонослойной концентрацией бора существенно меняет механизм адсорбции и преобразования СО. Как показано в Главе 3, при отжиге системы пленка бора на поверхности Мо(110) происходит диффузия атомов бора в подложку и формирование сплава В-Мо(110). В данном случае поверхностная концентрация бора на Мо(110) перед началом отжига соответствует двум эффективным монослоям. При достижении равновесного состояния системы после отжига соотношение концентраций атомов бора к Мо в приповерхностной области толщиной около 15 ангстрем составляет порядка 1/3. Адсорбция молекул оксидов углерода и кислорода осуществлялась посредством напуска в сверхвысоковакуумную камеру соответствующих газов до парциального давления, как правило, не превышающего 10<sup>-7</sup> Тор [84, 99-100] (в данных работах мною была провдена обработка результатов измерений и проанализированы полученные данные, Тваури И.В. – 50%).

ИК-спектры при насыщающем покрытии СО (экспозиция: 10 Л) на поверхности нескольких подложек: Мо(110), В–Мо(110), О–Мо(110), В–О–Мо(110), для удобства сопоставления сгруппированные на одном графике, приведены на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – ИК-спектры СО (10Л) на чистом Мо(110) (линия 1), В–Мо(110) (линия 2), О–Мо(110) (линия 3), О–В–Мо(110) (линия 4) [84]

Видно, что внутримолекулярная частота колебаний СО довольно чувствительна к состоянию поверхности адсорбента. Область волновых чисел 2000-2100 см<sup>-1</sup> соответствует линейной геометрии адсорбции молекулы СО. Значение волнового числа СО на чистой поверхности Mo(110) 2029 см<sup>-1</sup> хорошо согласуется с данными других авторов [99]. Что же касается низкочастотной особенности, регистрируемой для системы СО–Mo(110) при экспозиции 2-5 Л (1880 см<sup>-1</sup>), то в случае адсорбции СО на поверхности сплава В–Mo(110) зарегистрировать её не удалось. Данная ИК-особенность связана с адсорбцией молекулы СО на мостиковых центрах подложки, и её отсутствие на поверхности системы В–Mo(110) можно связать с блокированием адсорбционных центров предадсорбированными атомами бора. Вместе с тем, учитывая тот факт, что концентрация атомов бора на поверхности (B/Mo = 1/3) недостаточна для блокировки всех соответствующих адсорбционных центров, нельзя исключить влияние изменения электронного состояния подложки в целом на колебательные спектры адсорбированных молекул CO. Такая возможность просматривается из сопоставления особенностей спектров CO на Mo(110) и B–Mo(110) (рисунок 4.1, кривые 1 и 2, соответственно). Во втором случае наблюдается «фиолетовое» смещение колебательной линии на 25 см<sup>-1</sup>, сопровождаемое её уширением. Такое смещение частоты колебаний свидетельствует об упрочении внутримолекулярной связи CO на B–Mo(110) по сравнению с Mo(110) за счет ослабления обратного переноса валентного заряда металла на разрыхляющую 2р-орбиталь CO. Такое поведение согласуется с указанным в Главе 3 переносом эффективного заряда от Mo к B, что и приводит к уменьшению заполнения разрыхляющей орбитали CO. Как следствие, при адсорбции CO на поверхности системы B–Mo(110) не происходит диссоциация молекулы, как это имеет место на Mo(110).

Дополнительным подтверждением существенной трансформации состояния подложки при сплавлении с бором служат результаты термодесорбционных измерений (рисунок 4.2). Спектр СО для системы СО–Мо(110) состоит из двух особенностей, соответствующих низкотемпературной (328 К) молекулярной и высокотемпературной (955 К) рекомбинативной десорбции СО. Спектр же для системы СО–В–Мо(110), как видно из рисунка 4.2, кривая 2 состоит лишь из молекулярного десорбционного пика, смещенного в сторону низких температур с 328 до 295 К. Влияние состояния подложки наиболее ярко проявляется при низком покрытии СО (3 Л), когда рекомбинативная десорбция при 958 К на поверхности Мо(110) полностью преобразуется в молекулярную десорбцию при 407 К на поверхности В–Мо(110) (рисунок 4.2, кривые 3,4). Сдвиг молекулярного десорбционного пика в сторону низких температур (кривые 1, 2) служит дополнительным подтверждением существенной трансформации электронного состояния молекулы СО на поверхности В–Мо(110), по сравнению со случаем адсорбции на чистой поверхности Мо(110).



Рисунок 4.2 – Термодесорбционные спектры CO (*m*/*z* = 28), адсорбированного на Mo(110) (линии 1 и 3) и на B–Mo(110) (линии 2 и 4) [84]

Наряду с уменьшением обратного переноса заряда на разрыхляющую 2рорбиталь СО, как видно из «фиолетового» сдвига колебательной линии (рисунок 4.1, кривые 1, 2), изменение температуры десорбции с 328 до 295 К свидетельствует об уменьшении переноса заряда с 4р-орбитали молекулы СО в подложку и, следовательно, об уменьшении энергии адсорбции.

ИК-спектры СО на поверхности Mo(110) и B–Mo(110) с предадсорбированным кислородом приведены на рисунке 4.1 (кривые 3, 4). Линия СО на поверхности O–Mo(110) расщепляется по крайней мере на две (2045 см<sup>-1</sup> и 2021 см<sup>-1</sup>), расположенные по обе стороны от таковой, характерной для СО на чистой поверхности Mo(110) (2029 см<sup>-1</sup>). Как было предложено ранее [101], высокочастотная компонента (2045 см<sup>-1</sup>) обусловлена непрямым взаимодействием через подложку орбиталей кислорода и разрыхляющей 2р-орбитали СО, в то время как низкочастотная (2021 см<sup>-1</sup>) – прямым переносом заряда от кислорода на эту же молекулярную орбиталь. ИК-линия поглощения СО на поверхности B–Mo(110) с предадсорбированным кислородом расположена при значении волнового числа 2067 см<sup>-1</sup>, что на 13 см<sup>-1</sup> выше соответствующей линии СО на поверхности В–Мо(110) (рисунок 4.1). Такой «фиолетовый» сдвиг может быть обусловлен конкуренцией бора и кислорода за поверхностный заряд, что тем самым снижает степень заполнения разрыхляющей 2p-орбитали СО по сравнению со случаем адсорбции на поверхности Mo(110), В–Мо(110) и О–Мо(110). В свою очередь, согласно результатам РФЭС, электронное состояние кислорода на поверхности Mo(110) и В–Мо(110) также заметно различается (рисунок 4.3 а). Наблюдаемое смещение энергии связи О <sup>1</sup>s на 0.4 эВ следует приписать переносу заряда между кислородом и подложкой. Наряду с этим, при адсорбции кислорода на В–Мо(110) изменяется и фотоэлектронная линия В 1s (рисунок 4.3b). Появление «хвоста» В 1s линии со стороны больших энергий связи (190-195 эВ) свидетельствует о том, что адсорбция кислорода существенно трансформирует состояние атомов бора, входящих в сплав В–Мо(110).



Рисунок 4.3 – (а) – спектры РФЭС О <sup>1</sup>s на поверхности Мо(110) и В–Мо(110), (b) –спектр РФЭС В <sup>1</sup>s на В–Мо(110) (линия 1) и О–В–Мо(110) (линия 2) [84]

Серия термоадсорбционных спектров, соответствующих m/z = 28 (СО) и

m/z = 44 (CO<sub>2</sub>) для системы CO–O–B–Mo(110), приведена на рисунке 4.4. Кривые 1 и 2 соответствуют насыщающей экспозиции СО на поверхности О-В-Мо(110). Перед экспозицией СО поверхность В-Мо(110) подвергалась экспозиции кислорода до насыщающего покрытия при температуре подложки 95 К. При этом отношение интенсивностей Оже-сигналов O(KLL)/Mo(MNV) составляет 0,26. Согласно результатам предыдущих исследований, кислород на поверхности Мо(110), поддерживаемой при температуре 90 К, адсорбируется диссоциативно, так что атомы кислорода занимают мостиковые и октаэдрические или тетраэдрические центры. Линейная геометрия адсорбции непосредственно над атомом Мо, по мнению авторов [79], маловероятна. В целом, такая тенденция должна сохраняться и для системы В-Мо(110), так что атомы кислорода оказываются в непосредственной близости от атомов В, которые, как указано в Главе 3, также занимают подобные адсорбционные центры. Это подтверждается результатами РФЭС, приведенными на рисунке 4.3, которые свидетельствуют о заметном взаимодействии между атомами кислорода и бора. Как видно из рисунка 4.4, при насыщающей экспозиции СО (10 Л), наряду с десорбционным сигналом СО (кривая 1), появляется довольно интенсивная линия, соответствующая CO<sub>2</sub> (кривая 2). Термодесорбционные спектры, наблюдаемые при меньшей начальной экспозиции СО (4 Л), представлены в виде кривых 3 и 4. В этом случае доминирующей особенностью спектра является преимущественное формирования сигнала СО<sub>2</sub> при практически полном отсутствии сигнала, соответствующего СО. Следует отметить, что для в результате термодесорбционных измерений для системы, образующейся при адсорбции СО на поверхности О-Мо(110), не наблюдалось формирование десорбционной линии, соответствующей СО2 при всех исследуемых значениях начальной экспозиции СО. Подобный спектр в качестве примера приведен в виде кривой 5 на рисунке 4.2. Таким образом, сплавление Мо(110) с бором кардинально меняет характер поведения СО на поверхности подложки: на поверхности Мо(110) основным процессом является диссоциация молекулы, независимо от наличия соадсорбированного кислорода, в то время как на поверхности В-Мо(110) доминирующим процессом является преобразование СО в СО<sub>2</sub>. Этот процесс более эффективен при меньших начальных покрытиях CO, что указывает на существенную роль свободных адсорбционных центров. Об этом свидетельствует и сопоставление спектров 1 и 2, из которого следует, что первоначально определенное количество CO должно быть десорбировано с поверхности, освобождая таким образом часть поверхности, после чего возможен процесс окисления CO.



Рисунок 4.4 – Термодесорбционные спектры СО (линии 1 и 3) и СО<sub>2</sub> (линии 2 и 4) для системы О–В–Мо(110) [84]

## 4.2. Модель адсорбции и взаимодействия молекул в системе (CO+O<sub>2</sub>)/B/Mo(110)

Адсорбция двухатомных молекул на поверхности твердых тел представляет собой более сложный механизм, чем таковая для атомов. Исследование химической реакции между адчастицами, например, в случае молекул СО и атомов О вероятность протекания которой, конечно, связана со значениями термодинамических величин Р, Т, представляет собой типичную многочастичную проблему со всеми характерными для этой задачи вычислительными трудностями.

Проблеме адсорбции и взаимодействию различных адчастиц друг с другом

посвящена обширная литература [42, 60], причем всеми авторами отмечаются сравнительно более простые теоретические построения для описания адсорбции на упорядоченной подложке, чем на неупорядоченной.

В первом случае существует весьма мощный теоретический метод функционала плотности Кона-Шема, который позволяет вычислить ab initio линии постоянной плотности обобщенных электронов подложки и адчастиц, энергии связи, работу выхода и т.д. Вслучае неупорядоченной системы (например, как в нашем случаебинарного сплава замещения – см. ниже) такой единой общепринятой теории, насколько нам известно, не существует.

Поэтому при исследовании взаимодействия адсорбированных молекул угарного газа СО и атомарного кислорода О на поверхности неоднородного сплава МоВ нам придется сделать довольно серьезные упрощения. Существует экспериментально установленный факт: на поверхности кристалла Мо адчастицы СО и О не взаимодействуют друг с другом, вплоть до температур 500  $^{0}$ С, тогда как на поверхности неупорядоченного сплава МоВ (атомы молибдена и бора взяты в соответствии примерно 3:1) молекулы СО при таких температурах интенсивно вступают в реакцию с кислородом с образованием углекислого газа СО<sub>2</sub>. Данная работа проделана с целью обоснования некоторых соображений, позволяющих в самом грубом первом приближении понять и описать подобное поведение адчастиц на поверхности МоВ. Как уже было упомянуто выше, поставленная задача должна быть решена в рамках квантовомеханических представлений о гибридизации волновых функций адчастиц и электронов зоны проводимости Мо и валентной зоны В. Такой подход к решению поставленной проблемы требует больших затрат машинного времени.

Понимая ограниченность феноменологического подхода, особенно в рамках статистической механики равновесных состояний, тем не менее, в самом грубом приближении можно выбрать следующую модель: частицы СО и О на поверхности МоВ образуют смесь идеальных газов, находящуюся во внешнем случайном поле, создаваемом подложкой. Следовательно, нужно учесть именение характеристик газов СО и О под действием случайного возмущения (в рамках квантовой

87

механики), затем вычислить "сечение" реакции в рамках теории химической реакции в равновесном состоянии при заданных объеме V и температуре T [8].

Хорошо известно, что поступательные и вращательные степени (последние в отсутствие внешних электрических и магнитных полей) молекул в газах всегда квазиклассичны (тем более при высоких температурах). Учет колебательных степеней свободы нужно производить, исходя из квантовых представлений [8]. Знание этих фактов необходимо для адекватного описания динамических характеристик газа.

При этом нужно иметь ввиду, что равновесное состояние смеси газов при наличии внешнего потенциала

$$U(\vec{r}) = \sum (v_A(\vec{r} - \vec{R}_{jA}) + v_B(\vec{r} - \vec{R}_{jB}), \qquad (4.1)$$

создаваемого случайным расположением атомов сортов A и B (Мо и B) в точке  $\vec{r}$  плоской поверхности сплава требует выполнения условия

$$\mu_{io}(P_i, T) + U(\vec{r}) = (const)_i, \qquad (4.2)$$

где  $\mu_{io}$  – химический потенциал i-го компонента в отсутствие внешнего поля (т.е.  $\mu$  – химический потенциал идеального газа),

 $P_i$  – парциальное давление,

*T* – температура.

Как известно, выражение для Е (свободная энергия Гельмгольца) имеет вид:

$$F = -NT \ln \left[ \frac{e\Lambda}{N} \frac{mT}{2\pi\hbar^2} Z(T) \right], \qquad (4.3)$$

где  $\Lambda$  – площадь поверхности адсорбента,

*m*, *N* – масса и число молекул адсорбата,

*Z*(*T*) – статистическая сумма по внутренним степеням свободы молекулы.

Используя уравнение состояния идеального газа, модифицированные для поверхности, а именно

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial \Lambda})_{T,N}, \qquad (4.4)$$

где размерность «давления» [P]=Н/м, находим

$$\mu_0 = -T \ln \frac{\Lambda mT}{N(2\pi\hbar^2)} - T \ln Z(T) \,. \tag{4.5}$$

Последнее выражение и нужно иметь в виду для подстановки в (4.2). Для того, чтобы химическая реакция находилась в равновесии при постоянном объеме, нужно выполнить условие

$$\sum_{i=1}^{3} v_i \mu_i = 0, \qquad (4.6)$$

здесь индексами 1, 2, 3 пронумерованы частицы газов CO, O, CO<sub>2</sub> соответственно.

Таким образом, если предположить, что СО и О вступили в реакцию на поверхности МоВ, и наступило химическое равновесие, то это может быть при совместном осуществлении равенств (4.2) и (4.6), т. е.

$$\begin{cases} \mu_{io} + U = c_i \\ \sum v_i \mu_i = 0 \end{cases}, \tag{4.7}$$

где равенство (4.2) написано для невозмущенных потенциалов.

Очевидно, для совмещения обоих уравнений (4.7) на всей поверхности МоВ нет возможности. Это легко показать, дифференцируя первое уравнение в (4.7). Тогда мы приходим к выводу, что химическое равновесие в силовом поле возможно только в тех точках поверхности  $\vec{r}$ , для которых

$$\frac{T}{P_i} dP_i + \sum_j dv(\vec{r} - \vec{R}_j) = 0, \qquad (4.8)$$

в общем случае.

Кривая, удовлетворяющая уравнению (4.8) существенно зависит от выбора потенциала *U*. Таким образом, проблема сводится к определению силового поля, создаваемого поверхностью бинарного сплава MoB со случайно распределенными атомами молибдена и бора в соотношении 3:1.

### 4.3. Фотохимические свойства металлорганических пленок

Для сравнительного анализа свойств пленочных систем, исследованы закономерности формирования ряда органических соединений – пленок фталоцианинов меди и марганца и 3,4,9,10-диангидрида тетракарбоксильной

кислоты перилена (РТСDА), сформированных на поверхности кристаллов Si(111) и GaAs(110). При этом учитывая довольно сложное строение молекул этих соединений, представлялось информативным изучить не только состав и морфологию формируемых пленок, но и их взаимодействие с фотонами. Учитывая достаточно высокую фотоактивность этих материалов ожидалось, что воздействие фотонов может приводить к фрагментации молекул и десорбции фрагментов и/или молекулы в целом в вакуум. [101,102] (в данных работах мною была провдена обработка результатов измерений и проанализированы полученные данные, Тваури И.В. – 40%) Пленки указанных органических материалов формировались термическим напылением в сверхвысоком вакууме с использованием ячейки Кнудсена. Микротопографии пленок, полученных с использованием ex-situ ACM приведены на рисунке 4.5.





Рисунок 4.5 – АСМ изображения пленок фталоцианинов меди и марганца на поверхности Si (111) и РТСDА на поверхности GaAs (110) [101]

Видно, что во всех случаях имеет место тенденция образования трехмерных кластеров. Вместе с тем видно, что пленки обладают достаточно одородным латеральным распределением по толщине. Воздействие фотонами осуществлялось с помощью лазерного излучения наносекундной длительности с энергией фотона 2,34 эВ и мощностью импульса 0,5–7 мДж/см<sup>2</sup>. Исследования проведены в сверхвысоковакуумной камере, оборудованной времяпролетным масс-спектрометром на основе использования дрейфовой трубки длиной порядка одного метра (рисунок 4.6). [103, 104] (в данных работах мною была провдена обработка результатов измерений и проанализированы полученные данные, Тваури И.В. – 40%).



Рисунок 4.6 – Схема сверхвысоковакуумной камеры для измерения времяпролетных спектров. 1– образец, 2 и 3 – первая и вторая дрейфовые области, соответственно, 4 – область ионизации, 5 – детектор, 6 – лазерный луч [101]

Преимуществом используемого метода ВПМС является то, что он позволяет разделить реальные фрагменты, образующиеся непосредственно на образце и артефактные частицы, которые образуются в результате электронного удара в области ионизации (участок 4). Фотодесорбированные частицы проходят две дрейфовые области 2 и 3, причем в первой нейтральные частицы, разделяясь согласно их начальной кинетической энергии, в разные моменты времени достигают области ионизации 4. Во второй дрейфовой области 3 происходит регистрация селекция частиц по массе И ИХ вторичным электронным умножителем5. Во избежание термическим эффектов, могущих маскировать возможные процессы, индуцированные валентными электронными переходами, плотность энергии лазерного излучения поддерживалась на уровне 0,5 – 7 мДж/см<sup>2</sup>. Длительность импульса и энергия фотона лазерного излучения были 10 нс и 2,34 эВ соответственно. Лазерный луч фокусировался на поверхность образца в пятно площадью 10<sup>-3</sup> см<sup>2</sup> при угле падения 45 градусов. Чувствительность ВПМС составляет  $(2-5) \times 10^{-5}$  монослоев.

Для очистки поверхности РТСDА в сверхвысоковакуумной камере от адсорбированных остаточных газов осуществлялось воздействие на образец несколькими лазерными импульсами достаточно низкой интенсивности, ниже порога фотофрагментации. Соответствующий масс-спектр остаточных молекул при интенсивности луча 0,8 мДж/см<sup>2</sup> приведен на рисунок 4.7, кривая 1.



Рисунок 4.7 – Масс-спектры частиц РТСDА, десорбированных под действием лазерного импульса с плотностью энергии, мДж/см<sup>2</sup>: 1 – 0,8; 2 – 4; 3 – 7. Более детально особенности в области массовых чисел (0 – 60) а.е.м. приведены на

Рост величины мощности лазерного излучения (2-7 мДж/см<sup>2</sup>) приводит к существенной трансформации спектра, обусловленной появлением канала фотофрагментации и фотодесорбции непосредственно молекулы РТСДА (рисунок 4.7, кривые 2, 3). Близкая интенсивность сигналов при m/z = 28 и m/z = 44, соответствующих CO и CO<sub>2</sub>, свидетельствует о том, что воздействие фотонов приводит к отрыву и разлОжению карбоксильных групп с последующей десорбцией CO и CO<sub>2</sub> в газовую фазу. Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, слегка большая интенсивность сигнала СО по сравнению с таковой для СО<sub>2</sub> и, в особенности, появление атомарного кислорода (m/z = 16), свидетельствуют о диссоциации части молекул  $CO_2$  ( $CO_2 = CO + O$ ) при фотоиндуцированной фрагментации карбоксильных групп. Другой явной особенностью является появление более тяжелых молекулярных фрагментов при m/z = 248 и 124, которые следует приписать периленовому ядру молекулы С<sub>20</sub>Н<sub>8</sub> и его половине С<sub>10</sub>Н<sub>4</sub> (рисунок 4.7, кривые 2, 3). Вместе с тем, не удалось зарегистрировать особенности, соответствующие молекуле РТСDA в целом (m/z = 392). Данное обстоятельство позволяет предположить, что механизм фотофрагментации и десорбции является нетермическим. Это предположение базируется на том, что температура сублимации РТСДА (350-400 °C) недостаточна для разрушения внутримолекулярных связей. Наименьшая энергия связи в молекуле PTCDA (3,6 эВ) соответствует одинарной С-С связи между периленовым ядром и терминальной карбоксильной группой. Энергия одинарной связи С-О имеет приблизительно такое же значение, в то время как энергия С-С связи в ароматическом кольце составляет 5,3 эВ, а двойная С=О связь имеет энергию 7,8 эВ. Два нафталиновых фрагмента связаны друг с другом двумя С-С связями с энергией 4,2 эВ, что заметно меньшей соответствующей величины в ароматическом кольце, 5,3 эВ. Сопоставление приведенных значений энергий внутримолекулярной связи в молекуле PTCDA с используемым значением энергии фотона свидетельствует о преобладающей роли нетермического

механизма фотофрагментации и десорбции. Воздействие фотонов приводит к

появлению электронно-дырочных пар, поскольку энергия фотонов (2,34 эВ) больше величины запрещенной зоны РТСДА (2,1 эВ). Последующая релаксация, которая более эффективна на дефектах и/или градиентах электронной плотности, с большей вероятностью происходит в области карбоксильных терминалов, характеризуемых поляризацией заряда от углерода к кислороду. Это может приводить к разрушению связи  $C_{20}H_8C_2O_3$  и, как показано на рисунке 4.7, кривые 2, 3, последующей десорбции СО и СО<sub>2</sub> в газовую фазу. При этом, принимая во внимание то, что энергия рекомбинации (2,1 эВ) меньше энергии связи между периленовым ядром и карбоксильной группой (3,6 эВ), следует предположить эффективность многоэлектронных и многофотонных процессов. В пользу последнего свидетельсвует существенная зависимость интенсивности сигнала фотопроцесса от интенсивности лазерного излучения, что видно, в частности, из сопоставления кривых 2 и 3 на рисунке 4.7. Большая интенсивность фотонов приводит к повышению плотности электронно-дырочных пар и вероятности эффектов. многофотонных Следует заметить, что наблюдаемые каналы фотопроцессов РТСДА кардинально отличаются от имеющих место при воздействии, когда доминирующей особенностью термическом является десорбция целой молекулы РТСДА [102].

Дополнительным подтверждением нетермического механизма фотоидуцированного процесса являются результаты времяпролетных измерений десорбируемых Времяпролетные спектры, иллюстрирующие частиц. распределение кинетических энергий фотодесорбированных начальных фрагментов, приведены на рисунке 4.8. Как видно, энергия частиц увеличивается в последовательности О - CO - CO<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>. Такая последовательность согласуется с возможными каналами релаксации фотовозбуждения р-подсистемы Энергия периленового ядра. релаксации приводит к разрушению внутримолекулярных связей в ядре и между ядром и терминальными карбоксильными группами. Поскольку энергия многофотонного возбуждения заметно превосходит величины внутримолекулярных энергий связи, избыток энергии, высвобождающейся после фрагментации молекулы, сообщается фрагментам в виде кинетической энергии. С этим согласуется меньшее значение кинетической энергии фрагмента  $C_{10}H_4$  по сравнению с фрагментом  $C_{20}H_8$  (рисунок 4.8), поскольку часть энергии релаксации расходуется на фрагментацию целого периленового ядра, приводя тем самым к соответственному уменьшению кинетической энергии фрагмента  $C_{10}H_4$ .



Рисунок 4.8 – Время-пролетные спектры фрагментов РТСDА, а.е.м.: 16 – О; 28 – СО; 44 – СО<sub>2</sub>; 124 – С<sub>10</sub>Н<sub>4</sub>; 248 – С<sub>20</sub>Н<sub>8</sub>. Схема фрагментации молекулы приведена на вставке [102]

Формирование в спектре частиц СО и СО<sub>2</sub> следует считать результатом фрагментации нестабильной дикарбосильной группы С<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. В пользу этого свидетельствует почти идентичное энергетическое распределение этих частиц по 4.8). трансляционной степени свободы (рисунок Слегка более низкая интенсивность СО<sub>2</sub> по сравнению с СО обусловлена, как указано выше. диссоциацией СО<sub>2</sub> с образованием атомарного кислорода. Тот факт, что атомарный кислород имеет наименьшее значение кинетической энергии, обусловлен тем, что первоначальное фотовозбуждение р-подсистемы периленового центра молекулы максимально релаксирует по мере транспорта к периферийной области. Принимая вышеуказанное, схему фотофрагментации внимание молекулы BO можно

представить, как изображено на вкладке рисунка 4.8.

На рисунке 4.9 приведены фотодесорбционные спектры фталоцианина меди. В отличие от спектра РТСDА, лазерное воздействие приводит к фотодесорбции целой молекулы CuPc (m/z = 576). Данный десорбционный пик сопровождается серией особенностей, приписываемых фрагментам молекулы, образующимся при воздействии фотонов. Среди них пик, наблюдаемый при значении m/z = 63, следует отнести атому Cu.



Рисунок 4.9 – Фотодесорбционный спектр СиРс [101,102]

При этом следовало бы ожидать появления фрагмента, соотвествующего молекуле фталоцианина, не содержащего центральный атом металла (m/z = 513), наблюдается. Следовательно, можно чего, однако, не предположить, ЧТО центральный атом металла играет роль связывающего молекулу звена, после фотодесорбции которого происходит фрагментация молекулы и десорбция образующихся фрагментов. Качественно подобная картина наблюдается и для фталоцианина пленок марганца, масс-спектры которого, наряду с соответствующими спектрами фталоцианина меди, приведены на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 – Масс-спектры CuPc и MnPc для сравнения [102]

Видно, что в обоих случаях наряду с молекулярным пиком наблюдается серия более легких фрагментов, что свидетельствует об одинаковом механизме фотоиндуцированной фрагментации и десорбции. В основе этого механизма, как и в случае РТСDA, лежат релаксация фотоиндуцированных электронных возбуждений в валентной зоне молекулы.

## 4.4. Моделирование процесса формирования поверхностной структуры адатомов методом Монте-Карло

В представленной главе описано проведеное компьютерное моделирование адсорбционных процессов на двухмерных наноструктурах. Рассмотрены различные варианты распределения адатомов по поверхности подложки. Перспективность применения математических моделей для изучения подобных наноструктур обусловлена возможностью прогнозирования поведения реальных систем и усовершенствования технологии их воспроизведения. Данная проблема является одной из наиболее актуальных в физике конденсированных сред. Ей посвящен ряд работ как зарубежных, так и российских авторов.

Компьютерное моделирование было проведено прямым методом Монте-

Карло с использованием алгоритма Метрополиса, традиционно применяемого для определения различных физических параметров систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Прямое моделирование методом Монте-Карло подразумевает моделирование поведения отдельных элементарных частей системы [94, 105] (в данных работах мною составлены алгоритм и программа расчета процесса упорядочения адатомов методом Монте-Карло, установлены, установлены сверхструктуры адатомов при разных покрытиях Тваури И.В. – 80%).

В качестве адсорбирующей поверхности моделировалась гексагональная структура с параметром решетки *a*, заданного размера прямоугольной формы. Атомы подложки выступают в роли адсорбционных центров. Координаты адатомов выбираются случайным образом при заданной степени покрытия. В представленной модели пренебрегают энергией диполь-дипольного взаимодействия и энергией взаимодействия адатомов с подложкой, учитывается взаимодействие каждого адатома со всеми остальными. Энергия взаимодействия

$$E \sim R^{-3}, \tag{4.9}$$

где  $R = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}$  – расстояние между парой адатомов.

На каждом временном шаге близлежащие адсорбционные центры каждого адатома рассматриваются как возможные точки его нового расположения, в этих точках рассчитывается энергия его взаимодействия со всеми остальными адатомами, и он совершает переход в место с минимальной энергией, что вполне соответствует физической сущности поверхностной диффузии.

Граничные условия задаются следующим образом. При переходе адатома в крайние точки расчетной области адатом может либо дрейфовать вдоль границы, либо возвращаться обратно на поверхность. Таким образом адатом не может покинуть исследуемую область. В конце временного шага подсчитывется суммарная энергия всей системы (рисунок 4.11б, рисунок 4.12б).

Через определенное время система занимает наиболее выгодное положение с минимальной суммарной энергией и адатомы перестают перемещаться по подложке.

На рисунках 4.11 а) и 4.12 а) показано расположение адатомов на подложках

размерами 60×60 и 180×180 соответственно, где мелкими точками обозначены атомы подложки, а крупными – адсорбированные атомы.



Рисунок 4.11 – а) распределение адатомов на подложке размером 60×60 со степенью покрытия 0,02 монослоя, б) график изменения суммарной энергии данной системы по времени [105]



Рисунок 4.12 – а) распределение адатомов на подложке размером 180×180 со степенью покрытия 0,005 монослоя, б) график изменения суммарной энергии данной системы по времени [105]

На полученных графиках видно, что суммарная энергия системы убывает, и

через некоторое количество шагов система переходит в стационарное состояние с минимальным значением энергии, что соответствует наступлению термодинамического равновесия.

Расположение адатомов на представленных рисунках соответствует теоретическим и практическим данным о структуре (1×2) адатомов на гексагональной поверхности.

Разработанное программное обеспечение заложенную И В него математическую модель можно использовать приближенного для прогнозирования поведения реальных систем, однако для получения более точных результатов данная математическая модель нуждается в доработке, так как наблюдаются некоторые искажения структуры адатомов вблизи границ исследуемой области.

## 4.5. Адсорбция и преобразование молекул оксида углерода и кислорода на поверхности Au/TiO<sub>2</sub>

Одним из проявлений уникальных особенностей металлооксидных плёночных систем является реализация поверхностных реакций, которые на поверхности отдельных компонент, формирующих систему, не происходят. Характерным примером такого синергизма является реакция окисления СО на поверхности системы Au/TiO<sub>2</sub>. В литературе уделяется значительное внимание установлению механизма высокой активности такой системы [86-90]. Несмотря на это, нет однозначной точки зрения на механизм этой активности. С одной стороны, считается, что он обусловлен особыми электронными и/или морфологическими свойствами наноклатеров золота, существенно отличающимися от свойств массивного металла, с другой – эффектом межфазовой границы Au/TiO<sub>2</sub> [106 - 110] (в этих работах мною было предложено исследовать модельную систему TiO<sub>2</sub>/Au для установления роли межфазовой границы, Тваури И.В. – 70%). Результаты ряда работ свидетельствуют о том, что в последнем случае существенную роль в процессе окисления CO до CO<sub>2</sub> следует приписать кислороду, входящему в состав оксида титана. Данная точка зрения, однако, не получила широкого распространения ввиду того, что не было проведено исследований, однозначно указывающих на это.

В связи с этим в настоящей работе были проведены исследования, направленные на установление роли, которую играет кислород оксида титана и межфазовая граница раздела металл/оксид в целом в процессе окисления оксида углерода. Для этого в условиях сверхвысокого вакуума осуществлялось формирование модельных систем, состоящих из наноразмерных кластеров золота, нанесенных на поверхность тонкой пленки оксида титана, выращенной на поверхности кристалла Mo(110) посредством реактивного напыления металлического титана в атмосфере кислорода[107].

Для того чтобы иметь возможность однозначного установления роли кислорода, входящего в состав оксида титана, в процессе превращения оксида углерода в двуокись углерода, формирование пленки оксида титана осуществлялось в атмосфере "меченых" молекул кислорода  $^{18}O_2$ . Последнее обусловлено тем, что в случае участия кислорода оксида титана в процессе каталитического окисления молекул оксида углерода, следует ожидать соответствующего изотопного состава образующихся молекул двуокиси углерода. Принимая во внимание отсутствие подобных сообщений в литературе, можно предположить, что данный подход к изучению систем рассматриваемого типа впервые применен в настоящей работе.

В качестве оксидной подложки использовались слои  $TiO_2$  толщиной около 130°A, сформированные на поверхности кристалла Mo(110). Выбор данной толщины пленки, в отличие от массивного кристалла TiO<sub>2</sub>, позволяет, как указано в Главе 2, получать нужную стехиометрию пленки в зависимости от режима ее формирования, и – проводить исследование системы CO/Au/TiO<sub>2</sub> методом отражательной инфракрасной спектроскопии [32]. Для получения пленок TiO<sub>2</sub> применяли два режима формирования. В первом, подложка Mo(110) поддерживалась при T=700K, в атмосфере кислорода при давлении 10<sup>-6</sup> Тор на нее напылялись атомы Ti со скорости осаждения 0.5 монослоя/мин. После напыления каждых пяти монослоев, поток Ti прерывался, систему выдерживали в атмосфере кислорода 10 минут при той же температуре и так до толщины пленки в 30 монослоев. Фо-

тоэлектронный спектр TiO<sub>2</sub>, который получен таким способом, показан на рисунке 4.13 (кривая 1). Сходство спектра полученной пленки со спектром массивного кристалла TiO<sub>2</sub> говорит о том, что при указанном режиме формирования стехиометрия получаемой пленки TiO<sub>x</sub> близка к TiO<sub>2</sub>. Во втором режиме процесс формирования оксидного слоя аналогичен первому, за исключением того, что атомы Ті напылялись непрерывно до толщины 30монослоя без промежуточной экспозиции системы в атмосфере кислорода. Спектр сформированной таким образом пленки приведен на рисунке 4.13 (кривая 2). Вид спектров в обоих случаях заметно отличается друг от друга, несмотря на близость положения основных максимумов. Большая ширина линий и наличие плеча А во втором случае свидетельствуют о том, что степень окисления атомов Ті в данном случае меньше, чем для TiO<sub>2</sub>, в связи с чем можно предположить, что данный спектр соответствует стехиометрии  $TiO_x$  (x < 2). Далее на поверхность указанных двух типов пленок оксида титана напылялись атомы Au при температуре подложки 500К до покрытия, соответствующего 8 монослоям. При этом согласно результатам исследований, полученным ранее [70], на поверхности обоих слоев формируются трехмерные кластеры Au, которые при  $\theta = 8$  монослоев занимают в обоих случаях около 70% поверхности оксида титана. Предполагая, что островки имеют одинаковую полусферическую форму, можно оценить их высоту, которая при данном покрытии составляет приблизительно 40Å.

Сформированные таким образом системы Au/TiO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>x</sub> после охлаждения до температуры 80К подвергались экспозиции оксида углерода CO до значения 100 Л (1Л =  $10^{-6}$  Top × c). Соответствующие ИК-линии поглощения, обусловленные внутримолекулярным колебанием CO, приведены на вставке рисунка 4.13. Обращает на себя внимание сходство наблюдаемых линий в обоих случаях, за исключением небольшой разницы в значениях волновых чисел, обусловленной, по-видимому, различием стехиометрии оксида титана. Гораздо более существенное влияние стехиометрии оксида проявляется в процессе взаимодействия сформированных систем CO/Au/TiO<sub>2</sub> и CO/Au/TiO<sub>x</sub> с кислородом.



Рисунок 4.13 – Рентгеновские фотоэлектронные линии Ті 2р пленок оксида титана разной стехиометрии на поверхности Мо(110): 1 – TiO<sub>2</sub>; 2 – TiO<sub>x</sub> (x < 2). На вставке приведены ИК-линии поглощения в области внутримолекулярных колебаний оксида углерода, соответствующие системам, образующимся при адсорбции 100

Л СО на поверхности систем Au/TiO<sub>2</sub> (кривая 1) и Au/TiO<sub>x</sub> (x < 2)

(кривая 2), поддерживаемых при температуре 80К [107]

Соответствующие термодесорбционные спектры частиц, зарегистрированные с помощью квадрупольного масс-анализатора, настроенного на массу 46m/z ( $C^{16}O^{18}O$ ), приведены на рисунке 4.14. Факт регистрации данного десорбционного пика является довольно однозначным свидетельством в пользу прямого участия кислорода, входящего в состав оксида титана, в процессе каталитического окисления CO на поверхности систем Au/TiO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>x</sub>. Такое взаимодействие реализовано посредством напуска молекулярного кислорода <sup>16</sup>O<sub>2</sub> в вакуумную камеру до давления 10<sup>-6</sup> Тор и последующего медленного нагрева системы со скоростью приблизительно 2K/c.

Существенно большая его интенсивность в последнем случае указывает на большую эффективность системы Au/TiO<sub>x</sub> в данном процессе по сравнению с Au/TiO<sub>2</sub>, хотя и следовало бы предположить обратное, учитывая большую кон-

центрацию кислорода в случае  $TiO_2$ . Подобная закономерность имеет место и в случае непосредственного взаимодействия оксида углерода с системами Au/TiO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>x</sub>: в последнем случае эффективность преобразования CO в CO<sub>2</sub> выше [10].





По-видимому, в данном процессе решающую роль играет не столько величина абсолютной концентрации кислорода, сколько его электронное состояние как непосредственно в оксиде, так и на межфазовой границе металл/оксид. Кроме того, следует предположить, что взаимообмен кислородом между газовой фазой и оксидом титана играет существенную роль в процессе транспорта атомов кислорода на поверхности адсорбента к молекулам СО. В пользу такой возможности свидетельствует тот факт, что спектры РФЭС в области Тi 2p, весьма чувствительные к степени окисления Ti, идентичны до и после многократных циклов адсорбции–десорбции оксида и двуокиси углерода. Учитывая наблюдающийся при этом "уход" кислорода оксида титана ( $^{18}$ O) в виде С $^{16}$ O<sup>18</sup>O, следовало бы ожидать изменение степени окисления оксида титана и соответственное изменение формы фотоэлектронной линии Ti 2p. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что меньшая энергия связи и большая степень делокализации кислорода в случае  $TiO_x$  по сравнению с  $TiO_2$  является существенным фактором, способствующим большей эффективности процесса окисления оксида углерода на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub>.

Подавляющая часть измерений, представленных в настоящей главе их обработка и интерпретация (около 80 %) проведены соискателем, за исключением раздела 4.3, где совместно с соискателем на равных долях принимали участие соавторы, приведенные в соответствующих публикациях.

### Выводы по главе 4

1. Адсорбированная пленка бора на поверхности Mo(110), поддерживаемой при комнатной температуре, не является стабильной. Отжиг при T = 450 К приводит к интенсивной диффузии атомов бора в объём кристалла Mo(110) с образованием при дальнейшем нагреве устойчивого аморфного сплава B–Mo(110), характеризуемого поддержанием в приповерхностной области соотношения концентраций атомов боа и молибдена 1/3.

2. По данным инфракрасной и термодесорбционной спектроскопии свойства молекул СО, адсорбированных на поверхности сплава В–Мо(110), с одной стороны, и поверхности Мо(110) – с другой, кардинально различаются, что связано как с изменением распределения адсорбционных центров, так и изменением электронной структуры поверхности Мо(110) при сплавлении с бором.

3. Результатом взаимодействия молекул СО и  $O_2$  на поверхности сплава B–Mo(110) является образование CO<sub>2</sub>, в то время как основным каналом поверхностной реакции СО на Mo(110) является диссоциация молекулы, независимо от присутствия соадсорбированного кислорода. Такое смещение канала поверхностной реакции Mo(110) при сплавлении с бором обусловлено кардинальным влиянием бора на электронные свойства как самой подложки, так и адсорбированного на поверхности кислорода. Эффективность реакции существенно зависит от наличия на поверхности свободных реакционных центров, не занятых частицами оксида углерода и кислорода.

4. Посредством выбора режима in-situ формирования пленки оксида титана на поверхности Mo(110) возможно формирование пленок с довольно широким разбросом стехиометрий. Преимущественным механизмом роста пленок золота на поверхности оксида титана в довольно широком температурном интервале является островковый – формирование трёхмерных кластеров, эффективные размеры которых зависят от концентрации наносимых атомов золота.

5. В процессе каталитического окисления оксида углерода на поверхности системы нанокластеры золота – оксид титана Au/TiO<sub>2</sub> существенную роль играет кислород, входящий в состав оксида титана. При этом имеет место обмен атомами кислорода между газовой фазой и оксидом титана. Эффективность процесса окисления оксида углерода на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub> (x < 2) значительно выше, чем в случае Au/TiO<sub>2</sub>, указывая на значимость не столько количества присутвующего кислорода, сколько на его особое электронное состояние, реализуемое на поверхности системы Au/TiO<sub>2</sub>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Результаты изучения адсорбционно-эмиссионных свойств систем, образующихся при адсорбции атомов Ti, Cr, Cu La, Gd на поверхности Mo(110), указывает на разную степень участия 3d- и 4f-электронов атомов адсорбата в образовании хемосорбционной связи – более активную для переходных металлов, менее активную для редкоземельных.

2. Установлено, что из двух существующих точек зрения на природу низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных металлов, в частности, гексаборидов лантана и гадолиния, предпочтительной является та, которая предполагает формирование двойного поверхностного слоя металл-бор, чем та, которая связывает низкое значение работы выхода с особенностями электронного строения объемного кристалла гексаборида.

3. Стехиометрические упорядоченные пленки оксидов алюминия и титана могут быть сформированы на поверхности Mo(110) путем реактивного напыления атомов Al и Ti в атмосфере кислорода при парциальном давлении порядка  $10^{-7}$  Top. При этом особенности электронного строения пленок, характерные для массивных оксидов формируются уже при толщине пленок порядка 15-20 ангстрем. Варьируя скорость потока атомов, парциальное давление кислорода, температуру подложки возможно формирование пленок оксида титана с достаточно широким разбросом стехиометрии (TiOx, 0 < x < 2).

4. Методом изотопного обмена ( $C^{16}O^{16}O \rightarrow C^{18}O^{16}O$ ) показано, что в процессе каталитического окисления оксида углерода на поверхности системы нанокластеры золота – оксид титана Au/TiO<sub>2</sub> существенную роль играет кислород, входящий в состав оксида титана. При этом имеет место обмен атомами кислорода между газовой фазой и оксидом титана. Эффективность процесса окисления оксида углерода на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub> (x < 2) значительно выше, чем в случае Au/TiO<sub>2</sub>.
5. На поверхности борида Mo(110) при среднем соотношении атомных концентраций B/Mo = 1/3, поддерживаемой при температуре 350–400 К взаимодействие соадсорбированных молекул CO и O<sub>2</sub> приводит к образованию двуокиси углерода CO<sub>2</sub>. Окисление происходит при покрытиях CO, меньших насыщающего, что указывает на существенную роль свободных поверхностных центров для реализации данного процесса.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ЭОС электронная Оже-спектроскопия
- РФЭС рентгеновская электронная спектроскопия
- СВВ сверхвысокий вакуум
- ФСД фотостимулированная десорбция
- ТПД температурно-программируемая десорбция
- АЦЗ анализатор типа цилиндрическое зеркало

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yates, J.T. Jr. Chemisorption on surfaces – an historical look at a representative adsorbate: carbon monoxide / J.T. Yates Jr. // Surface Science. – 1994. – P. 731-741.

 Colaianni, M.L. The adsorption and dissociation of carbon monoxide on clean and oxygen modified Mo(110) surfaces / M.L. Colaianni, J.G. Chen, W.H. Weinberg, J.T. Yates Jr. // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – V. 114. – P. 3735-3743.

3. He, J.W. CO adsorption on clean and C-, O- and H-covered Mo(110) surfaces: an IRAS study / J.W. He, W.K. Kuhn, D.W. Goodman // Surface Science. – 1992. – V. 262. – P. 351-358.

4. Kim, Y.D. Adsorption behaviors of CO on W(110) and Mo(110) surfaces in the bstate are still not clear / Y.D. Kim, J.H. Boo, S.B. Lee // Surface Science. – 2009. – V. 603. – P. 1434-1438.

Yang, T. Co-adsorption of CO and oxygen on W(110) surfaces / T. Yang, H. Jee,
 J.H. Boo, Y.D. Kim, S.B. Lee // Vacuum. – 2010. – V. 85. – P. 65-68.

6. Zaera, F. Observation of an unusually low CeO stretching frequency: CO chemisorption on a Mo(100) surface / F. Zaera, E. Kollin, J.L. Gland // Chemical Physics Letters. – 1985. – V. 121. – P. 464-461.

7. Yorisaki, T. Probing the properties of the (111) and (100) surfaces of  $LaB_6$  through infrared spectroscopy of adsorbed CO / T. Yorisaki, A. Tillekaratne, Q. Ge, C. Oshima, S. Otani, M. Trenary // Surface Science. – 2009. – V. 603. – P. 3011-3020.

8. Большов, Л.А. Субмонослойные пленки на поверхности металлов / Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус // Успехи физических наук. – 1977. – Т.122. – С. 125-158.

Magkoev, T.T. Adsorption of boron on a Mo(110) surface / T.T. Magkoev,
 A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, D.G. Panteleev, G.G. Vladimorov, G.A. Rump // Journal of
 Physics: Condensed Matter. – 2008. – V. 20. – P. 485007.

10. Tucker, C.W. Interaction of boron with tungsten single crystal substrates /
C.W. Tucker // Surface Science. – 1966. – V. 5. – P 179-186.

Magkoev, T.T. Coadsorption of lanthanum with boron and gadolinium with boron on Mo(110) / T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov, G.A. Rump // Surface Science. – 2008.
V. 602. – P. 1705-1711.

12. Colaianni, M.L. Oxygen on Mo(110): low-temperature adsorption and high-temperature oxidation / M.L. Colaianni, J.G. Chen, W.H. Weinberg, J.T. Yates Jr. // Surface Science. – 1992. – V. 279. – P. 211.

 Meyer, R. Surface Chemistry of Catalysis by Gold / R. Meyer, C. Lemire,
 S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund // Gold Bulletin. – 2004. – V. 37. – Issue 1. – P. 72-124.

14. Bond, G.C. Catalysis by Gold / G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson. – London: IC Press, 2006. – 347 p.

15. Weiher, N. Activation of Oxygen by Metallic Gold in Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts / N. Weiher, A.M. Beesley, N. Tsapatsaris, L. Delannoy, C. Louis, J.A. Jeroen Bokhoven, S.L.M. Schroeder // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129. – Issue 8. – P. 2240.

Магкоев, Т.Т. Влияние стехиометрии оксида титана на эффективность окисления молекул СО на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub> / Т.Т. Магкоев, Д. Розенталь, С.Л.М. Шредер, К. Кристман // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – В. 20. – С. 1-7.

17. Rosenthal, D. The growth and structure of titanium dioxide films on a Re(1 0 -1 0) surface: Rutile (0 1 1)–(2 × 1) / D. Rosenthal, I. Zizak, N. Darowski, T.T. Magkoev, K. Christmann // Surface Science. – 2006. – V. 600. – Issue 14. – P. 2830-2240.

 Freund, H.J. Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics / H.J. Freund // Surface Science. – 2002. – V. 500. – Issue 1/3. – P. 271-299.

 Henry, C.R. Surface studies of supported model catalysts / C.R. Henry // Surface Science Reports. – 1998. – V. 31. – Issue 1. – P. 231-325.

20. Goodman, D.W. Catalysis: from single crystals to the "real world" / C.R. Henry // Surface Science. – 1994. – V. 299/300. – P. 837-848.

21. Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold / M. Haruta // Catalysis Today. – 1997. – V. 36. – Issue 1. – P. 153-166.

22. Chambers, S.A. Epitaxial growth and properties of thin film oxides /
S.A. Chambers // Surface Science Reports. – 2000. – V. 39. – Issue 1. – P. 105-183.

23. Lodziana, Z. Adsorption of Cu and Pd on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surfaces with different stoichiometries / Z. Lodziana, J.K. Norskov // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – Issue 24. – P. 11261-11267.

24. Pacchioni, G. Metal/oxide adhesion energies from first principles / G. Pacchioni // Surface Science. – 2002. – V. 520. – Issue 1/2. – P. 3-5.

25. Chambers, S.A. Epitaxial growth and properties of thin film oxides / S.A. Chambers // Surface Science Reports. – 2000. – V. 39. – Issue 1. – P. 105-183.

26. Lai, X. Synthesis and characterization of titania films on Mo(110) / X. Lai,
Q. Guo, B.K. Min, D.W. Goodman // Surface Science. – 2001. – V. 487. – Issue 1/3. –
P. 1-8.

27. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф,
Т. Делчар. – М.: Мир, 1989. – 568 с.

28. Wollschlaeger J. Diffraction from surfaces with randomly distributed structural defects / J. Wollschlaeger // Surface Science. – 1995. – V. 328. – Issue 3. – P. 325-336.

29. Keller, D. Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite–size tips / D. Keller // Surface Science. – 1991. – V. 253. – Issue 3. – P. 353-364.

30. Mason, M.G. Electronic structure of supported small metal clusters / M.G. Mason // Physical Review B. – 1983. –V. 27. – Issue 2. – P. 748-766.

31. Jirka, I. An ESCA study of copper clusters on carbon / I. Jirka, M.G. Mason // Surface Science. – 1990. – V. 232. – Issue 3. – P. 307-315.

32. Tautz, F.S. Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA / F.S. Tautz // Progress in Surface Science. – 2007. – V. 82. – Issues 9-12. – P. 479-520.

33. Liu, Y.X. Polymer Crystallization of Ultrathin Films On Solid Substrates /
Y.X. Liu, E.Q. Chen // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – V. 254. – Issues 910. – P. 1011-1037.

34. Sato, H. Polymer laser photochemistry, ablation, reconstruction, and polymerization / H. Sato, S. Nishio // Journal of Photochemistry and Photobiology Photochemistry Reviews. - 2001. - V. 2. - P. 139-152.

35. Forrest, S.R. Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films. II. Experiment / S.R. Forrest, P.E. Burrows, E.I. Haskal // Physical Review B. – 1994. – V. 49. – P. 11309.

36. Paez, B.A. Raman monitoring of In and Ag growth on PTCDA and DiMe-PTCDI thin films / B.A. Paez, G. Salvan, S. Silaghi, R. Scholz, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn // Appl. Surface Science. – 2004. – V. 234. – Issue 1-4. – P. 168-172.

37. Sykes, P. A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry / P. Sykes. – London: Longman, 1971. – 424 p.

38. Hill, I. Occupied and unoccupied electronic levels in organic  $\pi$ -conjugated molecules: comparison between experiment and theory / I. Hill, A. Kahn, J. Cornil, J.L. Bredas // Chemical Physics Letters. – 2000. – V. 317. – P. 444-450.

39. Burland, D.M. One- and two-photon laser photochemistry in organic solids /
D.M. Burland, D. Haarer // IBM Journal of Research and Development. – 1979. –
V. 23. – P. 534-546.

40. Baurele, D. Chemical Processing with Lasers / D. Baurele. – Berlin: Springer. – 1986. – 245 p.

41. Wagner, T. Analysis of complex thermal desorption spectra: PTCDA on copper / T. Wagner, H. Karacuban, R. Möller // Surface Science. – 2009. –V. 603. – Issue 3. – P. 482-490.

42. Ertl, G. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4. / G. Ertl, H. Knozinger,J. Weitkamp. – Weinheim: Wiley-VCH Verlagsgesellshaft mbH, 1997. – 318 p.

43. Twigg, M.W. Catalyst Handbook / M.W. Twigg. – London: Wolfe Publishing Ltd., 1989. – 609 p.

44. Henry, C.R. Surface studies of supported model catalysts / C.R. Henry // Surface Science Reports. – 1998. – V. 31. – Issue 1. – P. 231-325.

45. Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold / M. Haruta // Catalysis Today. – 1997. – V. 36. – Issue 1. – P. 153-164.

46. Sakurai, H. Synergism in methanol synthesis from carbon dioxide over gold catalysts supported on metal oxides / H. Sakurai, M. Haruta // Catalysis Today. – 1996. –

V. 29. – Issue 2. – P. 361-365.

47. Magkoev, T.T. Double rare-earth-boron submonolayer to multilayer adsorbed films as a prototype of rare-earth hexaboride surface / T.T. Magkoev, I.V. Tvauri, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, D.F. Remar, K. Fukutani// Chemical Physics Research Journal. – 2009. – V. 3. – Issue 4. – P. 307-330.

48. Okada, M. Reactivity of gold thin films grown on iridium: Hydrogen dissociation /
M. Okada, S. Ogura, W.A. Dino, M. Wilde, K. Fukutani, T. Kasai // Applied Catalysis
A: General. – 2005. – V. 291. – P. 55-61.

49. Тваури, И.В. Адсорбция атомов титана, хрома и меди на поверхности тонких пленок оксидов алюминия и магния / И.В. Тваури, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева, М.Е. Газзаева, Г.Г. Владимиров, Т.Т. Магкоев // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т.54. – № 11. – С. 46-51.

50. Okada, M. Trapping hydrogen with a bimetallic interface / M. Okada, K. Moritani,
T. Kasai, W.A. Dino, T. Kasai, S. Ogura, M. Wilde, K. Fukutani // Physical Review B.
- 2005. - V. 71. - Issue 3. - P. 033408.

51. Wilde, M. Hydrogen absorption in oxide-supported palladium nanocrystals /
M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H.-J. Freund // Physical Review B. – 2008. –
V. 77. – P. 113412.

52. Zhang, L. Ultrathin metal films on a metal oxide surface: Growth of Au on  $TiO_2(110) / L$ . Zhang, R. Persaud, T.E. Madey // Physical Review B. – 1997. – V. 56. – Issue 16. – P. 10549-10557.

53. Zhang, L. Initial growth and morphology of thin Au films on  $TiO_2(110)$  / L. Zhang, F. Cosandey, R. Persaud, T.E. Madey // Surface Science. – 1999. – V. 493. – Issue 1. – P.79-85.

54. Xu, C. Characterisation of metal clusters (Pd and Au) supported on various metal oxide surfaces (MgO and TiO<sub>2</sub>) / Xu C., Oh W.S., Liu G., Kim D.Y., Goodman D.W. // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1997. – V. 15. – Issue 3. – P. 1261-1268.

55. Lai, X. Scanning microscopy studies of metal clusters supported on  $TiO_2(110)$ : morphology and electronic structure / X. Lai, T.P.S. Clair, M. Valden, D.W. Goodman

// Progress in Surface Science. – 1998. – V. 59. – Issue 1/4. – P. 25-52.

56. Yang, Z. Structural and electronic properties of Au on TiO<sub>2</sub>(110) / Z. Yang,
R. Wu, D.W. Goodman // Surface Science. - 2000. - V. 61. - Issue 20. - P. 14066-14071.

57. Pinna, P. Supported metal catalysts preparation / P. Pinna // Catalysis Today. – 1999. – V. 41. – Issue 1. – P. 123-137.

58. Ogura, S. Structure of gold thin films grown on Ir(111) / S. Ogura, K. Fukutani,
M. Okada // Topics in Catalysis. - 2007. - V. 44. - P. 65.

59. Ogura, S. Dendritic to non-dendritic transitions in Au islands investigated by scanning tunneling microscopy and Monte Carlo simulations / S. Ogura, K. Fukutani, M. Matsumoto, T. Okano, M. Okada, T. Kawamura // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – P. 125442.

60. Magkoev, T.T. Effect of the titanium oxide stoichiometry on the efficiency of CO oxidation over Au/TiO<sub>x</sub> / T.T. Magkoev, D. Rosenthal, S.L.M. Schroeder, K. Christmann // Technical Physics Letters. -2000. - V. 26. - Issue 10. - P. 894-896.

61. Rosenthal, D. The growth and structure of titanium dioxide films on a Re(10-10) surface: Rutile(0 1 1)–(2 x 1) / D. Rosenthal, I. Zizak, N. Darowski, T.T. Magkoev, K. Christmann // Surface Science. – 2006. – V. 600. – P. 2830-2840.

62. Magkoev, T.T. Interaction of carbon monoxide and oxygen at the surface of inverse titania/Au model catalyst / T.T. Magkoev // Surface Science. – 2007. – V. 601. – P. 3143-3148.

63. Magkoev, T.T. Comparative study of metal adsorption on the metal and the oxide surfaces / T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov, D. Remar, A.M.C. Moutinho // Solid State Communications. – 2002. – V. 122. – Issue 2. – P. 341-346.

64. Magkoev, T.T. Aluminium oxide ultrathin-film growth on the Mo(110) surface: a work-function study / T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. – P. L655-L661.

65. Lai, X. Synthesis and characterization of titania films on Mo(110) / X. Lai, Q. Guo, B.K. Min, D.W. Goodman // Surface Science. – 2001. – V. 487. – Issue 1/3. – P. 1-8.

66. Magkoev, T.T. Coadsorption of nitric oxide and carbon monoxide on the nickel clusters deposited onto MgO(111) film formed on Mo(110) / T.T. Magkoev // Solid State Communications. -2004. - V. 132. - P. 93-96.

67. Chatain, D. Adhesion thermodynamique dans les systemes non-reactifs metal liquid-alumine / D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos // Journal de Chimie Physique.
– 1986. – V. 83. – Issue 2. – P. 561-567.

68. Argile, C. Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy / C. Argile, G.E. Rhead // Surface Science Reports. – 1989. – V. 10. – Issue 6/7. – P. 277-356.

69. Roberts, S. A comparison of Pt overlayers on  $Al_2O_3(0001)$ , ZnO(0001)Zn, and ZnO(000)O / S. Roberts, R.J. Gorte // Journal of Chemical Physics. – 1990. – V.93. – Issue 7. – P. 5337-5344.

70. Ernst, K.H. Growth model for metal films on oxide surfaces: Cu on ZnO(0001)–O
/ K.H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, J. Yoshihara, C.T. Campbell // Physical Review
B. – 1993. – V.47. – 18. – P. 13782-13793.

71. Pendry, J.B. Low-energy Electron Diffraction / J.B. Pendry. – New York: Academic Press, 1974. – 217 p.

72. Van Hove, M.A. Low-energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure / M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.M. Chan. – Berlin: Springer, 1986. – 427 p.

73. Henzler, M. LEED studies of surface imperfections / M. Henzler // Applied Surface Science. – 1982. – V. 11/12. – P. 450-469.

74. Wollschlaeger, J. SPA-LEED studies of growth of Ag on Ag(111) at low temperatures / J. Wollschlaeger, J. Falta, M. Henzler // Applied Physics A. – 1990. – V. 50. – Issue 1. – P. 57-65.

75. Lent, C.S. LEED profile intensity analysis and surface roughness / C.S. Lent,
P.J. Cohen // Surface Science. - 1984. - V. 139. - Issue 1/2. - P. 12-25.

76. Wollschlaeger, J. Thermal roughness of the homogeneous and inhomogeneous Cu(311) surface studied by high-resolution low-energy electron diffraction / J. Wollschlaeger, E.Z. Luo, M. Henzler // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – Is-

sue 19. – P. 13031-13041.

77. Wollschlaeger, J. Diffraction from surfaces with randomly distributed structural defects / J. Wollschlaeger // Surface Science. – 1995. – V. 328. – Issue 3. – P. 325-336.
78. Wiesendanger, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy /

R. Wiesendanger. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 241 p.

79. Bonnell, D.A. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces /
D.A. Bonnell // Progress in Surface Science. – 1998. – V. 57. – Issue 4. – P. 187-264.

80. Heer, W.A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models / W.A. Heer // Reviews of Modern Physics. 1993. – V. 65. – Issue 3. – P. 611-676.

81. Gallagher, M.C. Imaging insulating oxides: Scanning tunneling microscopy of ultrathin MgO films on Mo(001) / M.C. Gallagher, M.S. Fyfield, J.P. Cowin, S.A. Joyce
// Surface Science. – 1995. – V. 339. – Issue 3. – P. L909-L913.

82. Bertrams, T. Tunneling through an epitaxial oxide film:  $Al_2O_3$  on NiAl(110) / T. Bertrams, A. Brodde, H. Neddermeyer // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1994. – V. 12. – Issue 3. – P. 2122-2134.

83. Keller, D. Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite-size tips /
D. Keller // Surface Science. - 1991. - V. 253. - Issue 3. - P. 353-364.

84. Tvauri, I.V. Carbon monoxide dissociation to oxidation surface reaction pathway shift on Mo(110) upon alloying with boron / I.V. Tvauri, S.A. Khubezhov, Z.S. Demeev, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, T.T. Magkoev // Vacuum. – 2013. – V. 88. – P. 8-13.

85. Binns, C. Nanoclusters deposited on surfaces / C. Binns // Surface Science Reports. – 2001. – V. 44. – Issue 1. – P. 1-49.

86. Mason, M.G. Electronic structure of supported small metal clusters / M.G. Mason
// Physical Review B. – 1983. – V. 27. – Issue 2. – P. 748-766.

87. Jirka, I. An ESCA study of copper clusters on carbon / I. Jirka // Surface Science. –
1990. – V. 232. – Issue 3. – P. 307-315.

88. Cini, M. Palladium clusters on graphite: evidence of resonant hybrid states in the valence and conduction bands / M. Cini, M. De Crescenzi, F. Patella, N. Motta,

M. Sastry, F. Rochet, R. Pasquali, A. Balzarotti // Physical Review B. – 1990. – V. 41. – Issue 9. – P.5685-5692.

89. Wertheim, G.K. Unit charge on supported gold clusters in photoemission final state / G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo, S.E. Youngquist // Physical Review Letters. – 1983. – V. 51. – Issue 10. – P. 2310-2314.

90. Wagner, C.D. Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond // Analytical Chemistry. – 1979. – V. 51. – Issue 1. – P. 466-483.

91. Moretti, G. Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states: initial and final state effects / G. Moretti // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1995. – V. 76. – Issue 2/3. – P. 365-370.

92. Wertheim, G.K. Auger shifts in metal clusters / G.K. Wertheim // Physical Review B. – 1987. – V. 36. – Issue 14. – P. 9559-9567.

93. Sandell, A. Transition from a molecular to a metallic adsorbate system: Core-hole creation and decay dynamics for CO coordinated to Pd / A. Sandell, J. Libuda, P.A. Bruehwiler, S. Anderson, H.J. Freund // Physical Review B. – 1997. – V. 55. – Issue 9. – P. 7233-7240.

94. Хубежов, С.А. Установление механизма формирования поверхностной сверхструктуры адатомов в системах электроположительный адсорбат-подложка на основе моделирования методом Монте-Карло / С.А. Хубежов, И.В. Тваури, А.С. Кодзасова, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева, Т.Т. Магкоев // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции в рамках фестиваля науки «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. – С. 30.

95. Dong, G. A novel catalyst for CO oxidation at low temperature / G. Dong,
J. Wang, Y. Gao, S. Chen // Catalysis Letters. – 1999. – V. 58. – Issue 1. – P. 37-41.

96. Xu C., Adsorption of CO on pseudomorphic palladium monolayer on Mo(110) / C.

Xu, D.W. Goodman // Surface Science. - 1998. - V. 360. - Issue 1. - P. 249 - 254.

97. Onishi H., Modification of surface electronic structure on  $TiO_2(110)$  and  $TiO_2(441)$  by Na deposition / H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa // Surface Science. – 1988.

– V. 199. – Issue 1/2. – P. 54 – 66.

98. Parkhomenko, Yu.N. Morphology and Laser-induced photochemistry of silicon and nickel nanoparticles / Yu.N. Parkhomenko, A.I. Blogorokhov, A.P. Bliev, V.G. Sozanov, A.G. Kaloeva, I.V. Tvauri, S.A. Khubezhov, T.T. Magkoev // Kei Engineering Materials. – 2014. – V.605. – P. 593-596.

99. Тваури, И.В. Адсорбция и окисление СО на поверхности Мо(110), легированного бором / И.В. Тваури, С.А. Хубежов, А.В. Чупин, З.С. Демеев, А.П. Блиев, Т.Т. Магкоев // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие». – Нальчик. – 2013. – С. 129-132. 100. Tsidaeva, N.I. An investigation of the magneto-optical properties of thin-film magnetic structures / N.I. Tsidaeva, V.V. Abaeva, E.V. Enaldieva, T.T. Magkoev, A.M. Turiev, A.G. Ramonova, T.G. Butkhuzi, I.V. Tvauri // Physica Scripta. – 2013. – T. 157. – P. 014036.

101. Ramonova, A.G. Time-of-flight study of photoinduced dynamics of copper and manganese phthalocyanine thin films on Si(111) / A.G. Ramonova, T.G. Butkhuzi, V.V. Abaeva, I.V. Tvauri, S.A. Khubezhov, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, T.T. Magkoev // Physica Scripta. – 2013. – T.157. – P. 014007.

102. Ramonova, A.G. Low-fluency laser induced fragmentation and desorption of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin film / A. Ramonova, T. Butkhuzi, V. Abaeva, I. Tvauri, S. Khubezhov, N. Tsidaeva, A. Turiev, T. Magkoev // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 543. – P. 30-34.

103. Turiev, A. Migration of atoms and molecules through organic films, modified by laser radiation / A. Turiev, T. Butkhuzi, A. Ramonova, T. Magkoev, N. Tsidaeva, V. Abaeva, I. Tvauri, S. Khubezhov // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 543. – P. 322-325.

104. Tsidaeva, N.I. Magneto-optical investigation of thin–film magnetic structures / N.I. Tsidaeva, V.V. Abaeva, E.V. Enaldieva, T.T. Magkoev, A.M. Turiev, A.G. Ramonova, T.G. Butkhuzi, I.V. Tvauri // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 543. – P. 247-250.

105. Тваури, И.В. Моделирование упорядочения адсорбированных атомов в

субмонослойной области покрытий методом Монте-Карло / И.В. Тваури, T.T. Магкоев // Материалы II Международной научно-практической конференции «Современная наука: теория и практика». – Ставрополь. – 2011. – Т.1. – С. 64-67. 106. Tvauri, I.V. The nanophysics of TiO<sub>2</sub>/Au model catalyst as a key to understanding the high efficiency of real Au/TiO<sub>2</sub> catalyst and technological consequences / I.V. Tvauri, D.F. Remar, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, K. Fukutani, T.T. Magkoev // NSTI-Nanotech. – 2010. – V. 1. – P. 669-672.

107. Тваури, И.В. К механизму окисления оксида углерода на поверхности системы нанокластеры золота-оксид титана / И.В. Тваури, Д.Ф. Ремар, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева, К. Fukutani, Т.Т. Магкоев // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – № 10. – С. 59-65.

108. Tvauri, I.V. Fundamental background of improving the design and performance of Au/TiO<sub>2</sub> supported catalyst / I.V. Tvauri, N.I. Tsidaeva, A.M. Turiev, S.A. Khubezhov, K. Fukutani, K. Christmann, T.T. Magkoev // NSTI-Nanotech. – 2012. – V.1. – P. 522-524.

109. Тваури, И.В. Модельные наносистемы «оксид титана-золото» как ключ к пониманию и управлению эффективного нанесенного катализатора нового поколения Au/TiO<sub>2</sub> / И.В. Тваури, Т.Т. Магкоев, К. Fukutani // Материалы международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech 2010, 1-3 ноября 2010. – Москва. – С. 123-128.

110. Тваури, И.В. Определение роли межфазовой границы металл/оксид в катализаторах нового поколения / И.В. Тваури, Т.Т. Магкоев // Ш Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки». – Владикавказ. – 2012. – Ч. 1. – С. 29-31.