

УДК 543.42 + 542.97

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. САВЧЕНКО

ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ В ОЖЕ-СПЕКТРЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 5 VII 1972)

Метод Оже-спектроскопии при использовании в качестве анализатора энергии вторичных электронов 3-сеточной электронной оптики метода дифракции медленных электронов является простым и удобным методом анализа химического состава поверхности (¹⁻³). Еще больший интерес представляло бы получение информации о валентном состоянии атомов на поверхности металла. В этом направлении пока выполнено немного работ (⁴⁻⁷). Основная трудность связана с недостаточной разрешающей способностью анализатора.

В данной работе мы попытались оценить возможности метода Оже-спектроскопии при изучении хемосорбции кислорода на поверхности железа. Работа проводилась на Оже-спектрометре фирмы «Вакуум Дженера-торс» (Англия). Для улучшения разрешающей способности (до 0,5%) тормозящий потенциал и модулирующий сигнал подавались на две внутренние сетки 3-сеточного анализатора. В этом случае необходима нейтрализация большой паразитной емкости между сетками и коллектором* (~ 25 пф).

Образец спектрально чистого железа в виде фольги размерами 50 × 4 × 0,1 мм закреплялся на манипуляторе в центре кривизны сеток анализатора. Получение Оже-чистой поверхности железа представляет собой довольно сложную задачу (⁸). После многочисленных циклов окисления — восстановления удалось получить поверхность только на 10–15% покрытую серой и фосфором, оценка весьма грубая, возможно концентрация примесей на поверхности несколько меньше. В работах (⁹) вводится следующий критерий чистоты металла: поверхность считается чистой, если отношение суммы интенсивностей Оже-пигов от примесных элементов к сумме Оже-пигов от основного элемента < 0,005. Хотя произвольность подобного критерия очевидна, заметим, что в нашем случае $\Sigma I_{s,p} / \Sigma I_{Fe} \sim 4 \cdot 10^{-3}$.

Разрешение прибора ($5 \cdot 10^{-3}$) все же недостаточно для наблюдения химических сдвигов в Оже-электронах, связанных с ионизацией глубоких уровней (например, $L_{II}, M_{II}, M_{IV} \sim 600$ эв), и более реально пытаться обнаружить химический сдвиг в энергии Оже-электронов, связанных с переходами, затрагивающими внешние валентные оболочки. Поэтому все измерения проводились в области довольно интенсивного для чистого железа Оже-пика с $E \sim 47,5$ эв (рис. 1а) ($M_{II,III}VV$).

Адсорбция кислорода проводилась при комнатной температуре. Вентилем-накателем устанавливалось давление $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ тор на короткое время ~ 2–5 мин., а после откачки до $\sim 10^{-9}$ тор снимался Оже-спектр. Как видно из рис. 1, с возрастанием времени экспозиции в кислороде с обеих сторон основного пика железа появляются два новых. После экспозиции $200 \cdot 10^{15}$ молек/см² · сек пик металлического железа (47,5 эв) полностью исче-

* Автор благодарит технического директора фирмы «Вакуум Дженера-торс» П. Г. Робинсона за присылку схемы нейтрализатора и П. Н. Голдобина за изготовление прибора.

зает и в Оже-спектре наблюдаются только два пика (рис. 1а) с $E \sim 43$ эв и 51,5 эв.

По данным Хоргана и Кинга (⁹), коэффициент прилипания (s) в начальной стадии адсорбции кислорода на железе близок к единице, и после адсорбции трех монослоев атомов кислорода скорость адсорбции становится неизмеримо малой ($s \sim 10^{-4}$). Отсутствие пика, характерного для металла (рис. 1а), говорит о том, что четвертый и следующие слои не дают вклада в Оже-спектр, что согласуется с данными (¹⁰).

Представлялось интересным сопоставить Оже-спектр окисленного железа (на глубину в три атомных слоя) со спектром от Fe_2O_3 . С этой целью в Оже-спектрометре в платиновом держателе была установлена таблетка Fe_2O_3 (диаметром 5 мм, высотой 1,5 мм). Таблетка прогревалась в спектрометре при $t \sim 400^\circ\text{C}$ и давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-9}$ тор в течение 1 часа. Спектр от Fe_2O_3 приведен на рис. 1з. Оже-спектр от Fe_2O_3 может несколько смещаться по оси энергии из-за заряжения поверхности (на 1–2 эв), но относительное положение и форма пиков не изменяется. Идентичность спектров в и з свидетельствует о том, что при адсорбции кислорода на железе при комнатной температуре поверхностные атомы железа находятся в состоянии окисления, близком к состоянию в Fe_2O_3 . Отметим, что описанное изменение Оже-спектра железа при окислении наблюдается при использовании для первичной ионизации как электронной пучки с током пучка ~ 70 нА, так и менее мощной электронной пучки (~ 2 нА), обычно используемой в методе дифракции медленных электронов.

Измерение спектров характеристических потерь показало, что энергия ионизации $M_{II, III}$ уровня железа (56 эв) при окислении возрастает до 58 эв. Соответственно значения энергии электронов $3p$, полученные методом ЭСХА 56,5 и 59,5 эв (¹¹). Судить о положении и изменении электронов валентных оболочек при ионизации электронами не удается, поскольку вблизи от пика упругоотраженных электронов присутствуют широкие пики, связанные с возбуждением объемных и поверхностных плазменных колебаний.

Объяснить изменение в Оже-спектре при переходе от Fe к Fe_2O_3 можно следующим образом. Максимум электронной плотности для чистого железа, по данным Фэдли (¹¹), лежит примерно на 2 эв ниже уровня Ферми. Принимая работу выхода сеток анализатора (сталь) равной 4,5 эв, находим для Оже-перехода $M_{II, III}VV$ энергию электронов $E = 56 - 2 \cdot 2 - 4,5 = 47,5$ эв (эксперимент $E \sim 47,5$ эв, рис. 1а). При окислении железа происходит смещение $3p$ -уровня за счет эффекта внешнего экранирования (¹¹) на 2 эв и $E_{3p} \sim 58$ эв. В Fe_2O_3 положение K_{3p} эмиссионной линии по сравнению с чистым железом смещается на $\sim 2,5$ эв (^{12, 13}), что обусловлено участием $3d$ -электронов в образовании молекулярных орбиталей с $2p$ -электронами кислорода, так что положение максимума электронной плотности в $2p$ -зоне кислорода можно принять 4,5–5 эв ниже уровня Ферми. Можно предполо-

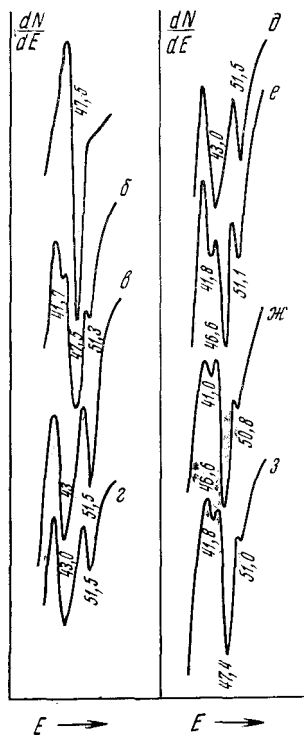


Рис. 1. Оже-спектр железа при адсорбции кислородом. а — чистое железо, б — адсорбция кислорода при экспозиции $84 \cdot 10^{15}$ молек/см²·сек.; в — адсорбция кислорода, число ударов молекул $185 \cdot 10^{15}$ молек/см²·сек.; г — Оже-спектр Fe_2O_3 ; д, е, ж — нагревание в вакууме соответственно при 200° , 480° и 590°C в течение 30 мин.; з — восстановление водородом $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ тор, 250°C , $\tau = 30$ мин

жить, что энергия $3d$ -электронов железа в Fe_2O_3 на 1–1,5 эв ниже E_F . Положение $2p$ -зоны кислорода (5 эв ниже E_F и $3d_{\text{Fe}^{3+}}$ (1–1,5 эв ниже E_F) в Fe_2O_3 в какой-то мере подтверждается данными, полученными методом рентгеновско-электронной спектроскопии (ЭСХА) для других окислов переходных металлов. Тогда возможные Оже-переходы $3p_{\text{Fe}}2p_{\text{O}}2p_{\text{O}}$ (аналогично ⁽⁶⁾) и $3p_{\text{Fe}}3d_{\text{Fe}^{3+}}3d_{\text{Fe}^{3+}}$ приводят к появлению Оже-электронов с энергиями $58-2\cdot5-4,5=43,5$ эв и $58-2\cdot1,5-4,5=50,5$ эв. Учитывая некоторую неопределенность в положении энергетических зон Fe_2O_3 и выборе значения $\varphi_{\text{сеток}}$ согласно с экспериментом (рис. 1в) удовлетворительное.

Таким образом, конечное состояние атомов железа при адсорбции кислорода близко к Fe_2O_3 . Но в начальных стадиях адсорбции не исключено существование атомов в меньшей степени окисления (FeO). Действительно, как видно из рис. 1б, энергии Оже-электронов при экспозиции $84\cdot10^{15}$ молек/см $\cdot$ сек (41,7 и 51,3 эв) несколько отличаются от энергии Оже-электронов для Fe_2O_3 . Интересно было проследить за изменением состояния атомов железа на поверхности при нагревании окисленного образца (рис. 1в) в вакууме и атмосфере водорода.

При нагревании окисленного железа в вакууме $\sim 1\cdot10^{-9}$ тор вплоть до температуры 590° (рис. 1д–ж) десорбции кислорода не наблюдается. Тем не менее в спектре Оже появляется пик, характерный для металла, но с энергией несколько меньшей $\sim 46,5$ эв (рис. 1е, ж). Это подтверждает выводы работ, выполненных методом измерения работы выхода ^(14, 15), о диффузии кислорода в объем при нагревании и появлении на поверхности «термически индуцированных» атомов железа. Однако смещение энергии пика Оже на ~ 1 эв указывает на неполную идентичность этих атомов с поверхностными атомами чистого металла. «Термически индуцированные» атомы железа, как бы «чувствуют» кислород в подповерхностных слоях. Это находит свое отражение и в том, что скорость адсорбции на такой поверхности (рис. 1ж) меньше, чем на чистой. Различие адсорбционных свойств чистого никеля и никеля с диффундировавшим в подповерхностные слои кислородом наблюдали методом измерения к.р.п. Кунн и Робертс ^(16, 17).

Если кислород с поверхности (рис. 1в) частично удалять восстановлением в водороде при относительно мягких условиях ($t \sim 250^\circ$, $P_{\text{H}_2} \sim 10^{-4}$ тор), при которых диффузия в объем идет с небольшой скоростью (рис. 1д), то появляется пик Оже с $E = 47,5$ эв, т. е. такой же, как и для чистого железа.

Итак, на основании приведенных данных можно сделать вывод, что метод Оже-спектроскопии позволяет наблюдать за изменением валентного состояния поверхностных атомов металла при хемосорбции кислорода.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
29 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. N. Tharp, E. J. Scheibner, J. Appl. Phys., **38**, 3320 (1967). ² R. E. Weber, W. T. Peria, J. Appl. Phys., **38**, 4355 (1967). ³ C. C. Chang, Surf. sci., **25**, 53 (1971). ⁴ T. W. Haas, J. T. Grant, Surf. sci., **24**, 332 (1971). ⁵ R. J. Fortner, R. G. Musket, Surf. sci., **28**, 339 (1971). ⁶ D. T. Quinto, W. D. Robertson, Surf. sci., **27**, 645 (1971). ⁷ B. A. Youse, J. H. Neave, Surf. sci., **27**, 499 (1971). ⁸ В. И. Савченко, Кинетика и катализ, **13**, № 6, 1410 (1972). ⁹ A. M. Horgan, D. A. King, Surf. sci., **23**, 259 (1970). ¹⁰ J. M. Charig, D. K. Skinner, Surf. sci., **19**, 283 (1970). ¹¹ C. S. Fadly, D. A. Shirley, Phys. Rev. Letters, **21**, 980 (1968). ¹² А. Т. Шуваев, Г. М. Чечин, Изв. АН СССР, сер. физ., **28**, 5, 934 (1964). ¹³ С. А. Немнонов, К. М. Колобова, Физ. мет. и металловед., **22**, 5, 680 (1966). ¹⁴ R. C. Burshtein, N. A. Shurmovskaya, Surf. sci., **2**, 210 (1964). ¹⁵ G. K. Hall, C. H. B. Mee, Surf. sci., **28**, 598 (1971). ¹⁶ C. M. Quinn, M. W. Roberts, Trans. Farad. Soc., **61**, 1775 (1965). ¹⁷ Сборн. Экспериментальные методы исследования катализа, М., 1972, стр. 104. ¹⁸ G. K. Wertheim, S. Hufner, Phys. Rev. Letters, **28**, 1028 (1972).