

УДК 669.295:539.211

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ Pt₃Ti (510) МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2006 г. И. А. Курзина¹, А. Atrei², В. Cortigiani³, G. Rovida³, U. Bardi³

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

²Università di Siena, Siena, Italy

³Università di Firenze, Sesto Fiorentino (Fi), Italy

Поступила в редакцию 04.10.2005 г.

Представлены результаты исследования элементного состава, структуры и морфологии поверхности кристалла Pt₃Ti (510) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракции медленных электронов, рассеяния ионов малой энергии и сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что чистая поверхность Pt₃Ti (510) состоит из ступеней со средней высотой 3.9 Å и шириной террас 20 Å, верхний атомный слой которых содержит преимущественно атомы Pt. Исследован процесс поверхностного окисления кристалла Pt₃Ti (510) при давлении кислорода 2.66×10^{-5} Па и температуре 773 К. Установлено, что на ранних стадиях окисления на торцах ступеней формируются островки оксида титана TiO. Дальнейшее развитие оксидного слоя наблюдается как вдоль краев террас, так и по их поверхности и сопровождается значительным изменением морфологии ступенчатой поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, протекающие на поверхности твердых тел, очень чувствительны к морфологическим особенностям материала. Расширение знаний о структурных изменениях поверхности под воздействием реакционной среды, в частности, окислительной, имеет большое научное и практическое значение. Так, оксидные слои, формирующиеся на поверхности многих металлов и сплавов, вследствие своей прочности, адсорбционной и каталитической пассивности могут кардинально менять поверхностные свойства материалов, применяемых в гетерогенном катализе, физическом материаловедении, вакуумной технике и других областях.

Прогресс в развитии экспериментальных методов привел к появлению уникальных методов изучения структуры и свойств поверхности. К одним из них относится сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [1–3]. Метод СТМ позволяет исследовать морфологические особенности поверхности до и после взаимодействия с реакционной средой на атомарном уровне, что значительно расширяет возможности исследования структурных свойств материалов. Как правило, СТМ используют при изучении поверхности граней кристаллов с низкими индексами Миллера. Однако наибольший интерес представляют грани с большими индексами Миллера, так как их поверхность состоит из плотноупакованных террас и наиболее приближена к реальным материалам. В связи с этим исследование структуры поверхности граней с высокими индексами Миллера, модифициро-

ванных под воздействием окислительной среды, представляется актуальным.

В данной работе объектом исследований выбран кристалл Pt₃Ti, вырезанный по плоскости (510). Pt₃Ti принадлежит к структурному типу L1₂ (Cu₃Au), где атомы титана замещают атомы платины в углах кубической гранецентрированной решетки. Плоскость (510) представляет собой совокупность ступеней, где каждая терраса содержит пять плоскостей (100) решетки Pt₃Ti и имеет двухатомную высоту [4, 5]. Так как плоскость (100) кристаллической решетки Pt₃Ti может быть двух видов (состоит из атомов Pt или содержит атомы как Ti – 50% и Pt – 50%), возможны два варианта атомного состава террас поверхности (510).

Целью данной работы являлось исследование элементного состава и морфологических особенностей чистой поверхности (510) кристалла Pt₃Ti и модифицированной под воздействием кислородной среды ($P = 2.66 \times 10^{-5}$ Па, $T = 773$ К) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракции медленных электронов, рассеяния ионов малой энергии и сканирующей туннельной микроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллический образец Pt₃Ti был приготовлен сплавлением чистых металлов (Pt и Ti) в инертной атмосфере при температуре 1723 К. Кристалл Pt₃Ti, полученный рекристаллизационным отжигом в вакууме поликристаллического

материала, был вырезан по плоскости (510) и механически полирован [4, 5].

Эксперименты выполнены в вакуумной системе (давление 10^{-8} Па), состоящей из двух связанных блоков. Один блок (аналитический) предназначен для типовой подготовки образцов и их изучения методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и рассеяния ионов малой энергии (РИМЭ). Другой представлял собой сканирующий туннельный микроскоп (модель GPI-300 [3, 6]). Система оснащена специальными манипуляторами, позволяющими свободно перемещать образец от аналитического блока к микроскопу. РФЭС-спектры получены с использованием излучения MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ). Для изучения методом РИМЭ использованы ионы He^{+} с энергией 1 кэВ при угле отражения 135° .

Подготовка образца Pt_3Ti (510) состояла из последовательных операций ионного травления (Ar^{+} , 1 кэВ) и отжига при 1000 К. Чистота поверхности контролировалась по спектрам РИМЭ и ДМЭ-картинам. Окисление кристалла Pt_3Ti (510) проводилось в аналитическом блоке при температуре образца 773 К и давлении 2.66×10^{-5} Па. Количество кислорода, взаимодействующего с предварительно очищенным образцом, изменялось путем вариации времени напуска кислорода в аналитический блок. Состав и структура поверхности Pt_3Ti (510) до и после окисления исследовалась методами РФЭС, ДМЭ, РИМЭ и СТМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РИМЭ-спектры чистой и окисленной поверхности Pt_3Ti (510) представлены на рис. 1. Как можно заметить, РИМЭ-спектр чистой поверхности содержит один пик, относящийся к платине. Наличие остаточного сигнала титана, возможно, связано с присутствием атомов Ti на дефектных торцах ступеней. В РИМЭ-спектрах, полученных при окислении образца, наблюдается пропорциональный рост сигналов от Ti и O (рис. 1). После взаимодействия образца с кислородом в течение 300 с значения интенсивностей сигналов Pt, Ti и O совпадают вследствие формирования оксида титана, занимающего половину поверхности. С ростом времени окисления сигнал от Pt уменьшается, и при времени взаимодействия более 600 с практически отсутствует в РИМЭ-спектрах, что связано с полным покрытием поверхности образца оксидным слоем.

ДМЭ-картины чистой поверхности Pt_3Ti (510) характеризуются наличием двойных рефлексов вследствие присутствия множества террас на поверхности образца [4, 5]. Расположение сдвоенных рефлексов относительно центрального соответствует плоскости (100) решетки кристалла. На

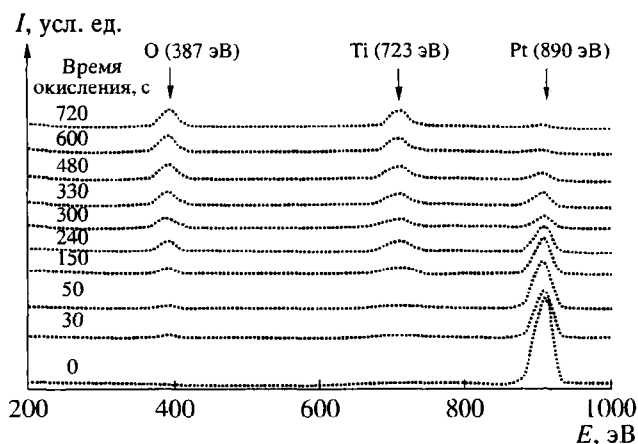


Рис. 1. РИМЭ-спектры для чистой и окисленной поверхности Pt_3Ti (510) в зависимости от времени взаимодействия образца с кислородом.

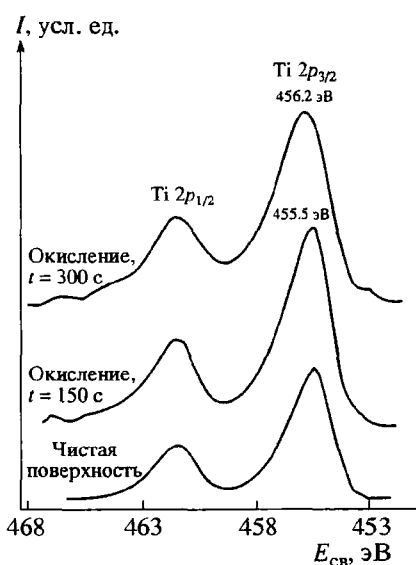


Рис. 2. РФЭС-спектры в области $Ti\ 2p$ для чистой и окисленной поверхности Pt_3Ti (510).

электронограммах окисленной за время 300 с поверхности Pt_3Ti (510), в отличие от чистой, наблюдаются дополнительные рефлекссы, указывающие на формирование оксида титана. Однако здесь присутствуют и двойные рефлекссы, обусловленные наличием террас на поверхности образца. Необходимо отметить, что картины ДМЭ от окисленной поверхности, наблюдаемые в данной работе, подобны картинам от слоев TiO , сформированных при окислении поверхности Pt_3Ti (100) [5, 7]. С ростом времени взаимодействия образца с кислородом двойные рефлекссы на ДМЭ-картинах постепенно исчезают и замещаются единичными. Исчезновение двойных рефлекссов вызвано формированием оксидного слоя

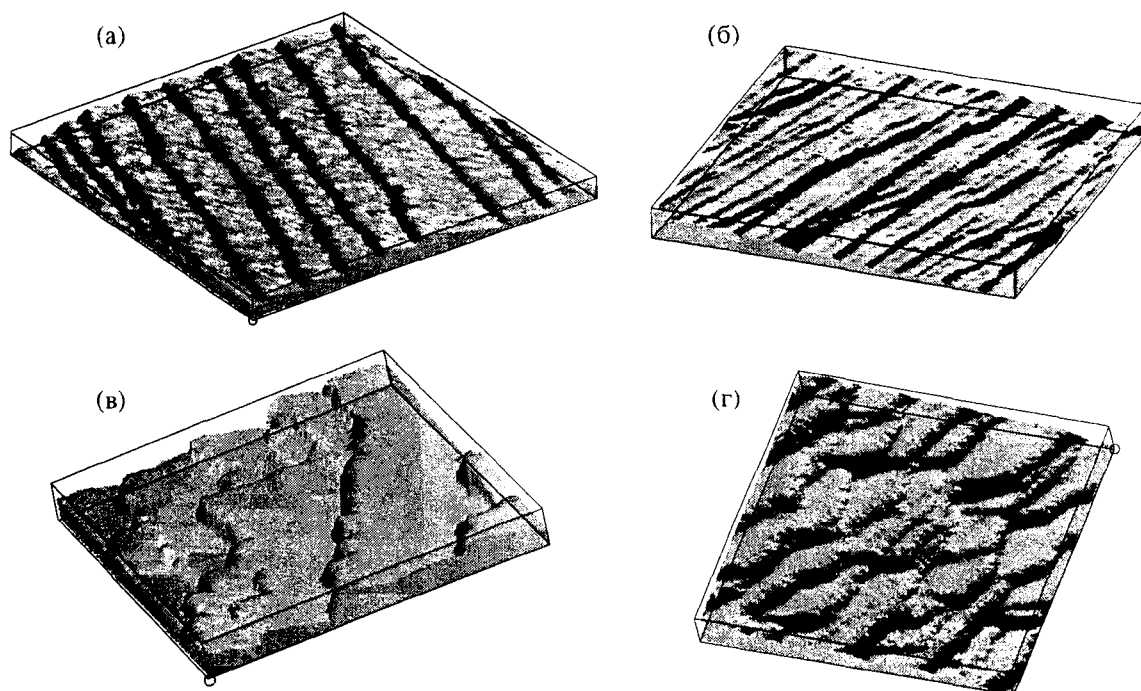


Рис. 3. СТМ-изображения чистой (а) и окисленной при $P = 2.66 \times 10^{-5}$ Па, $T = 773$ К (б, в, г) поверхности Pt_3Ti (510). Длительность окисления, размер изображения и условия сканирования: 139×135 нм, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -0.5$ В (а); 150 с, 97×101 нм, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -0.3$ В (б); 300 с, 48.5×47.2 нм, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -0.2$ В (в); 720 с, 69.2×67.3 нм, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -0.3$ В (г).

на всей поверхности образца и исчезновением исходных ступеней.

РФЭС-спектры в области $Ti\ 2p$ окисленного образца в сравнении с чистой поверхностью представлены на рис. 2. В течение процесса окисления компонента $Ti\ 2p$ -спектра с энергией связи (ЭС) 455.5 эВ, соответствующей Pt_3Ti , постепенно исчезает. В то же время сигнал с ЭС 456.2 эВ возрастает и становится основным пиком в $Ti\ 2p$ -спектре поверхности, окисленной в течение более чем 300 с. Значение энергии связи (456.2 эВ) соответствует Ti (II) в оксиде TiO [4, 5, 7]. Анализ $Ti\ 2p$ -спектров также показал присутствие составляющей с энергией связи 459.0 эВ, соответствующей Ti (IV) в оксиде TiO_2 [4, 5, 7]. При времени окисления более 300 с данная компонента составляет приблизительно 20% от основного пика $Ti\ 2p$. Можно предположить, что на начальном этапе окисления поверхностный оксидный слой имеет состав TiO , а при больших временах окисления (более 300 с) формируется смесь двух оксидов – TiO/TiO_2 .

СТМ-изображения чистой и окисленной поверхности Pt_3Ti (510) представлены на рис. 3. Чистая поверхность (рис. 3а) состоит, главным образом, из ступеней со средней высотой – 3.9 Å и шириной – 20 Å. Часть поверхности (20%) Pt_3Ti (510) представлена ступенями моноатомной высоты (1.8 Å) с шириной 9 – 10 Å. СТМ-исследования

окисленного образца Pt_3Ti (510) показали, что на начальной стадии процесса наблюдается формирование островков оксида титана на торцах ступеней террас (рис. 3б), которые в дальнейшем развиваются в виде клиньев вдоль поверхности террас (рис. 3в). Двухатомные ступени сосуществуют с мультиатомными слоями оксида со средней высотой 1 или 4 нм на отдельных террасах. Взаимодействие образца с кислородом дольше 600 с ведет к формированию оксидного слоя на всей поверхности образца и исчезновению исходных ступеней (рис. 3г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методами РИМЭ, РФЭС, ДМЭ и СТМ проведен комплекс исследований поверхности кристалла Pt_3Ti (510) до и после процесса окисления. Чистая поверхность представляет собой ступени со средней шириной террас 20 Å и высотой 3.9 Å. Верхний слой данных ступеней содержит атомы платины. Исследованы стадии роста оксидного слоя на поверхности Pt_3Ti (510). Обнаружено, что взаимодействие с кислородом при давлении 2.66×10^{-5} Па и 770 К ведет к формированию оксида титана состава TiO . На ранних стадиях окисления островки TiO формируются на торцах ступеней. Дальнейшее развитие оксидного слоя наблюдается как вдоль торцов ступеней,

так и на террасах. Террасы становятся более широкими и содержат мультиатомные оксидные слои. При времени взаимодействия более 600 с поверхность полностью покрыта оксидным слоем состава: TiO – 80%, TiO₂ – 20%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Праттон М.* Введение в физику поверхности. Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2000. 256 с.
2. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. М.: Мир, 1991. 536 с.
3. Химическое состояние и атомная структура поверхности г.д.к. металлов в реакции взаимодействия с галогенами. Тр. ИОФАН / Отв. ред. В.И. Конов, К.Н. Ельцов. М.: Наука, 2003. 185 с.
4. *Kurzina I., Shevlyuga V., Atrei A. et al.* // Surf. Rev. Lett. 2003. V. 10. № 6. P. 861.
5. *Bardi U.* // Cat. Lett. 1990. V. L798. P. 81.
6. *Ельцов К.Н., Климов А.Н., Кузмичев А.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1999. № 7. С. 18.
7. *Bardi U., Ross P.N., Rovida G.* Structure and Reactivity of Surfaces. Amsterdam: Elsevier, 1989. 59 p.

Study of the Oxidation Process of Pt₃Ti (510) Surface by Scanning Tunneling Microscopy

I. A. Kurzina, A. Atrei, B. Cortigiani, G. Rovida, U. Bardi

The results of investigation of elemental composition, structure and morphology of the single crystal Pt₃Ti (510) surface by means of X-ray photoelectron spectroscopy, low energy ion scattering, low energy electron diffraction, and scanning tunneling microscopy are presented. The clean Pt₃Ti (510) surface consists of terraces separated by double atomic steps (3.9 Å) having the average width about 20 Å. The first atomic layer Pt₃Ti (510) surface composed of platinum only. The oxidation process of the Pt₃Ti surface at pressure 2.66×10^{-5} Pa and temperature 773 K was studied. In the early stages the oxide (TiO) islands are formed on the step edges. Farther oxidation leads to growth of a titanium oxide layer on the step edges, and significant change of the step morphology is observed.