

Влияние электронного облучения на процесс окисления индия

© О.Г. Ашхотов, Д.А. Крымшокалова, И.Б. Ашхотова

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004 Нальчик, Россия
e-mail: oandi@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 13 октября 2010 г.)

Исследована кинетика окисления индия для двух случаев — при непрерывном электронном облучении ($E_p = 1800$ eV) и без электронного облучения в зависимости от экспозиции в среде кислорода при парциальном давлении кислорода 10^{-4} Pa и комнатной температуре. Начальная экспозиция кислорода составляла 50 Лэнгмюр. При непрерывном электронном облучении на кинетических кривых наблюдается наличие двух изломов, к которым можно привязать три состояния процесса окисления — физсорбцию, хемосорбцию с образованием нестехиометрического оксидного слоя и рост однородного оксидного слоя. При окислении без электронного облучения в пределах времени эксперимента наблюдался только первый излом, а дальнейшая экспозиция не приводила к выходу на второй излом.

Введение

Известно [1], что электронная бомбардировка поверхности твердых тел может приводить к существенному изменению характера взаимодействия молекул газовой фазы с поверхностью. В частности, электронное облучение поверхности активизирует физическую и хемосорбцию некоторых молекул и способствует образованию прочных связей молекул или их осколков с поверхностью. Этот эффект, называемый электронно-стимулированной адсорбцией (ЭСА), обычно проявляется на уровне одного монослоя. ЭСА распространен на чистых металлических поверхностях, хотя он также наблюдается и для полупроводников. В процесс ЭСА чаще всего вовлечены такие компоненты остаточной газовой фазы сверхвысоковакуумной камеры, как H_2O , CO и CO_2 , а также кислород. Процессы окисления поверхности металлов изучались многими, но влияние электронов на указанные процессы для разных металлов практически не изучено. По этой причине задачей настоящей работы является изучение некоторых особенностей на оже-спектрах для In, связанных с электронно-стимулированной адсорбцией кислорода, выяснение особенностей кинетики адсорбции кислорода на поверхность индия, а также влияние на нее электронного облучения.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились с помощью электронного Оже-спектрометра, снабженного энергоанализатором заряженных частиц типа „цилиндрическое зеркало“.

Функциональная схема установки [2] включает в себя сверхвысоковакуумный модуль с системой шлюзования, рабочую камеру, приборы питания, измерительную и вычислительную аппаратуру, обеспечивающую выбор метода, управление и контроль за ходом эксперимента, сбор и накопление первичной информации, а также последующую математическую обработку. В качестве

источника возбуждения вторичной электронной эмиссии в установке использовалась электронная пушка, позволявшая формировать электронный пучок диаметром 0.5–1 mm при токе $10 \mu A$ с энергией 1800 eV.

В качестве эмиттера электронов использовался оксидный катод с косвенным подогревом, так как в [3] показано, что ЭСА-процессы могут быть обусловлены потоком CO , возникающим при работе электронной пушки с высокотемпературным прямокавальным катодом Оже-спектрометра. В [4] также отмечается, что при работе электронной пушки возникает поток молекул CO , который сильно зависит от температуры прямокального катода, причем окись CO образовывалась на катоде пушки Оже-спектрометра. По этой причине для исключения влияния катода пушки при излучении ЭСА использовался катод с косвенным подогревом, рабочая температура которого значительно ниже прямокального эмиттера.

Источник ионов обеспечивал пучок диаметром 0.5 cm при токе $1–10 \mu A$ и энергии 100–1000 eV и использовался в настоящей работе для очистки исследуемой поверхности. Оже-спектры регистрировались в виде dN/dE путем электрического дифференцирования.

В качестве мишеней использовали пластинку 1.0×1.0 cm толщиной 1.0 mm из индия (99.999 at.%), а также для сравнения — прессованный на индиевой фольге образец In_2O_3 тех же размеров. Оксид индия получался прогревом металла выше $800^\circ C$, когда он горит на воздухе с образованием оксида индия: $4In + 3O_2 = 2In_2O_3$.

Состав остаточной атмосферы (основные компоненты — H_2 , CO , CO_2 , H_2O) контролировали с помощью масс-спектрометра ИПДО-2. Для получения остаточной газовой среды с требуемым парциальным давлением кислорода в рабочую камеру через регулируемый цельнометаллический натекагель напускался кислород, давление которого измерялось ионизационным манометром ВИ-14.

Экспозиция в среде кислорода варьировалась от 50 до 12 000 Лэнгмюр (от 50 s до 12 000 s при

парциальном давлении кислорода 10^{-4} Pa). 1 Лэнгмюр = 10^{-6} Torr · s = $1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa s, что составляет $3.6 \cdot 10^{14}$ молекул $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ для O_2 при 300 K, по данным [5].

Результаты и их обсуждение

Оже-спектры для атомарно-чистой поверхности In и In_2O_3

Особенностью переходных 4d-металлов, к которым относится индий, является наличие ярко-выраженных дублетов Оже-пиков $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ (рис. 1, спектр 1), обусловленных расщеплением M_4 и M_5 . Если увеличивать разрешающую способность энергоанализатора через снижение амплитуды модуляции отклоняющего потенциала, то это в свою очередь приводит к разрешению дублета, очевидно, из-за расщепления уже N_4 и N_5 .

Пики перед основным дублетом MNN с энергиями 381 и 392 eV, по-видимому, являются двойным и одинарным объемными плазмонами соответственно, что согласуется с данными работы [6], в которой получено 11.5 eV для одинарного плазмонного пика. Наши измерения энергии пиков плазмонных потерь из спектров характеристических потерь энергии первичными электронами ($E_p = 400$ eV) дали аналогичное значение для одинарного — 11.5 и 23.0 eV — для двойного пиков плазмонных потерь. В табл. 1 приведены измеренные нами энергии некоторых Оже-пиков и пиков плазмонных потерь для атомарно-чистого индия.

Потери, связанные с поверхностными плазмонами, составляют 8 eV, но на Оже-спектрах этот пик не проявляется из-за перекрытия с дублетом MNN. Пик с энергией 369 eV является Оже-пиком, возможно, связанным с переходом $M_4N_{2,3}O_{2,3}$ [7].

Химические сдвиги для MNN Оже-пиков индия, связанные с взаимодействием с кислородом, наблюдались многими авторами [6,8,9] и, как видно из табл. 2, они

Таблица 1. Энергии некоторых Оже-пиков и пиков плазмонных потерь для индия (данные авторов)

Образец	$M_4N_{2,3}O_{2,3}$, eV	$2h\omega_v$, eV	$h\omega_v$, eV	$M_5N_{4,5}N_{4,5}$, eV	$M_4N_{4,5}N_{4,5}$, eV
In	369	381	392	404	410
In_2O_3	369	371	386	401	407

Таблица 2. Химические сдвиги Оже-пиков M-серии для индия, по данным разных авторов

Химические сдвиги $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$, eV	Работа
2.6	[8]
5.5	[9]
5.0	[6]
3.0	Данные авторов

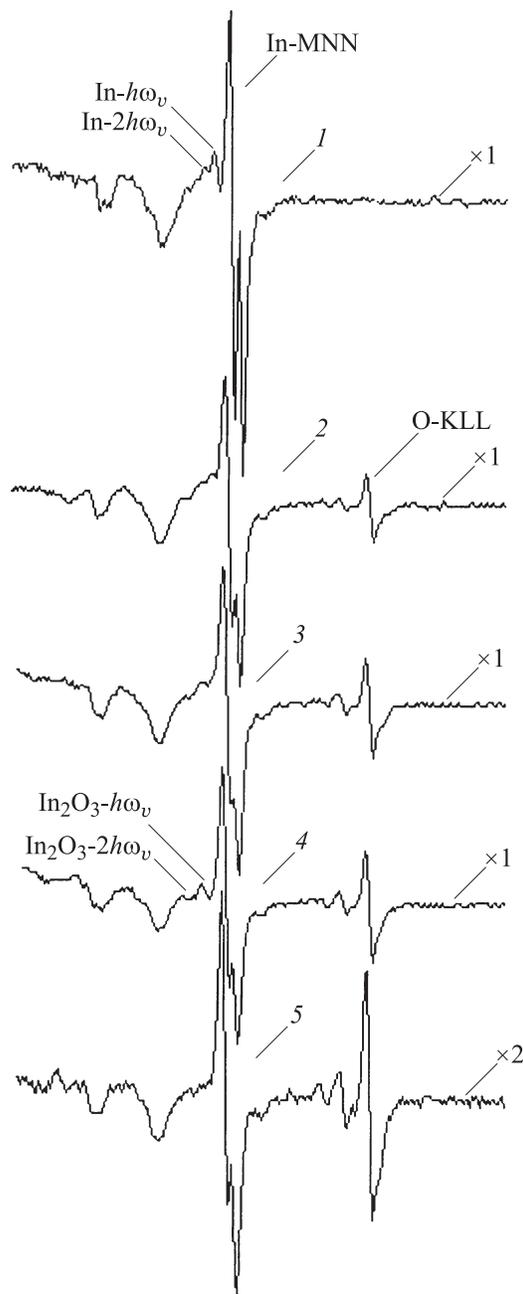


Рис. 1. Оже-спектры с поверхности индия после ионной очистки (1), после выдержки при $P = 1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa кислорода в течение 50 s при непрерывной электронной бомбардировке (2), после выдержки при $P = 1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa кислорода в течение 100 s при непрерывной электронной бомбардировке (3), после выдержки при $P = 1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa кислорода в течение 3000 s при непрерывной электронной бомбардировке (4), Оже-спектр для In_2O_3 (5).

сильно различаются. По нашим данным, максимальный сдвиг MNN-дублета в сторону меньших энергий составляет 3.0 eV. Аналогичное смещение MNN-пиков наблюдается и для образца оксида индия (рис. 1, спектр 5), причем плазмонные пики в обоих случаях на спектрах отсутствуют.

Наши исследования кинетики ЭСА выполнялись для двух случаев — при непрерывном электронном облучении и без него в зависимости от экспозиции в среде кислорода.

Оже-спектры и кинетика ЭСА при непрерывном электронном облучении

Если экспонировать индий с атомарно-чистой поверхностью в среде кислорода при непрерывном электронном облучении, то наряду с появлением и ростом амплитуды пика кислорода это приводит к снижению разрешения MNN-пика и плавному уменьшению амплитуды пиков плазмонных потерь индия вплоть до их полного исчезновения (рис. 1, спектры 2, 3) при экспозиции 100 Лэнгмюр.

По-видимому, энергия связи электрона на основном уровне, который подвергается ионизации, может изменяться с изменением химического окружения, приводя к аналогичному смещению последующего Оже-перехода [10]. Для индия при окислении наблюдается химический сдвиг остовных уровней M_4 и M_5 на 2.8 и 3.4 eV [10]. Различие в смещении по энергии для этих уровней может приводить к снижению разрешения не только дублета $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$, но и пиков плазмонных потерь. Другой причиной может быть наличие на поверхности индия как хемо-, так и физосорбированных атомов кислорода [6]. Преобладающим, очевидно, является второй фактор, потому что непрерывное электронное облучение поверхности образцов прессованного оксида индия (рис. 1, спектр 5 без электронного облучения) и образцов индия (рис. 1, спектр 4) экспонированных в среде кислорода начиная с 3000 Лэнгмюр, помимо смещения дублета серии MNN, дает Оже-спектры, на которых уже присутствуют пики при 371 и 386 eV с характерным энергетическим различием для одинарного и двойного плазмона In_2O_3 (см. табл. 1). Этот результат можно объяснить для оксида индия электронно-стимулированной десорбцией физосорбированного кислорода, а для индиевых образцов стимуляцией электронной бомбардировкой процесса окисления индия, приводящей к образованию однородного оксидного слоя. Измерение энергии пиков плазмонных потерь для окисленной поверхности, стимулированной электронами, дало следующие результаты: двойной объемный плазмонный пик — 300 eV, объемный плазмонный пик — 15.0 eV, поверхностный плазмонный пик — 10.5 eV. Так же как и в случае с атомарно-чистой поверхностью, пик поверхностного плазмона оксида индия на этих Оже-спектрах не проявлялся.

На рис. 2 приведены зависимости относительных амплитуд Оже-пиков кислорода от времени экспозиции при парциальном давлении 10^{-4} Pa. При непрерывном электронном облучении (рис. 2, кривая 1) наблюдается наличие двух изломов, к которым можно привязать три состояния процесса окисления. Первый излом, приходящийся примерно на 500 s экспозиции,

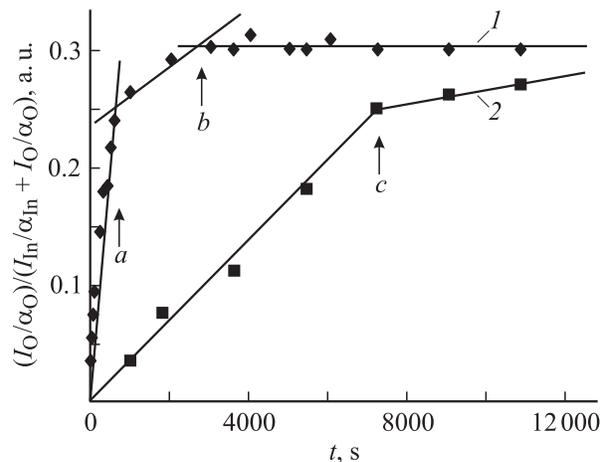


Рис. 2. Зависимость нормализованной амплитуды Оже-пика кислорода от времени экспозиции при парциальном давлении кислорода 10^{-4} Pa: 1 — при непрерывном электронном облучении ($E_p = 1800$ eV), a — начало химического сдвига — 1 eV, b — конец химического сдвига — 3 eV, 2 — без электронного облучения, a — начало химического сдвига — 1 eV, b — конец химического сдвига — 3 eV, c — начало химического сдвига — 1 eV.

можно объяснить завершением физосорбции монослоя кислорода. Затем начинается постепенное смещение по энергии MNN-пика индия в сторону меньших энергий, свидетельствующее о начале хемосорбции кислорода. т.е. начале образования нестехиометрического промежуточного оксидного слоя. Далее следует второй излом при 3000 s экспозиции, обозначающий верхний предел промежуточного слоя окиси. Здесь смещение MNN-пика индия достигает 3 eV и далее уже не изменяется, равно как не изменяется концентрация кислорода, что можно объяснить ростом однородного оксидного слоя.

Оже-спектры и кинетика окисления индия без электронного облучения

По мере увеличения концентрации кислорода на поверхности индия падает разрешение MNN-пику с одновременным уменьшением амплитуды пиков плазмонных потерь индия вплоть до их полного исчезновения при выдержке 7000 Лэнгмюр. Для образца без электронного облучения (рис. 2, кривая 2) первый излом на кривой зависимости относительной амплитуды Оже-пика кислорода от времени экспозиции в кислороде приходится на 7000 s выдержки, а дальнейшая экспозиция в пределах времени эксперимента не приводила к выходу на второй излом.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что процесс ЭСА кислорода на индии можно разбить на три этапа: физосорбция кислорода, рост промежуточ-

ного нестехиометрического оксида индия, образование однородного оксида индия. На третьем этапе ЭСА на Оже-спектрах проявляется объемный и двойной объемный плазмонные пики In_2O_3 , которые отсутствуют на спектрах образцов окиси индия без электронной стимуляции, что свидетельствует о росте более однородного слоя In_2O_3 при непрерывном электронном облучении. Последний этап отсутствует, если экспонировать индий в среде кислорода без электронного облучения.

Список литературы

- [1] *Zanderna A.W., Madey T.E., Powell C.J.* Beam effects, surface topography and depth profiling in surface analysis. N. Y.: Kluwer Academic Publisher. 2004. 451 p.
- [2] *Ашхотов О.Г., Здравомыслов М.В.* Установка по оже-электронной спектроскопии. 1994. 20 с. Деп. ВИНТИ. 17.06.94. N 1517-B94.
- [3] *Coad P., Bishop H.E., Riviere J.C.* // *Surface Sci.* 1970. Vol. 21. N 1. P. 253–264.
- [4] *Kasupke N., Henzler M.* // *Surface Sci.* 1980. Vol. 92. N 2/3. P. 407–416.
- [5] *Engelgardt H.A., Menzel D.* // *Surf. Sci.* 1976. Vol. 57. P. 591–618.
- [6] *Lin A.W.C., Armstrong N.R., Kuwana T.* // *Analytical Chemistry.* 1977. Vol. 49. N 8, P. 1228–1232.
- [7] *Callon T.E., Nuttal J.D.* // *Surface Sci.* 1975. Vol. 53. P. 698.
- [8] *Маан Дж., Снайсер В.* Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. М.: Мир, 1981. 247 с.
- [9] *Powell R.A., Spicer W.E.* // *Surf. Sci.* 1970. Vol. 2. P. 397–415.
- [10] *Бриггс Д., Сух Н.* Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 123 с.