

Оже-анализ оксида таллия, сформированного с использованием низкоэнергетического пучка ионов кислорода

© О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова

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

Поступило в Редакцию 20 октября 2021 г.
В окончательной редакции 2 марта 2022 г.
Принято к публикации 29 марта 2022 г.

Изучено влияние облучения низкоэнергетическими ионами кислорода на состав и некоторые свойства слоя, образующегося на поверхности таллия. Показано, что бомбардировка ионами кислорода приводит к образованию двумерного оксидного слоя, который эффективно пассивирует поверхность.

Ключевые слова: слой, спектроскопия, поверхность, энергия, состав, бомбардировка.

DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52520.279-21

Введение

Таллий и его соединения широко применяются на практике: приборы вакуумной электроники, линзы, призмы, кюветы для оптических приборов, работающих в инфракрасной области спектра, сцинтилляционные счетчики и пр. Известно [1], что оксиды таллия служат промоторами в составе катализаторов различных реакций. Явление высокотемпературной сверхпроводимости было открыто в слоистых таллийсодержащих оксидах [2]. Сравнительно недавно началось использование оксида таллия в полупроводниковых микросхемах в качестве изолирующего диэлектрического слоя, для получения которого применяется нетермическая активация физико-химических процессов посредством воздействия на поверхность различными излучениями и полями [3]. В этом случае для получения оксидов обычно используют высокоэнергетические (> 10 keV) ионы кислорода. В этом случае, как отмечают авторы [4], модификация поверхности наблюдается за счет имплантации ионов кислорода, приводящей к созданию объемных оксидных и гидроксидных поверхностных слоев.

В литературе практически не встречаются работы, посвященные исследованию поверхности металлов после взаимодействия с низкоэнергетическими ионами кислорода, поэтому целью настоящей работы является изучение процесса образования и свойств оксидной пленки на поверхности таллия, полученной с использованием ионов кислорода с энергиями < 1000 eV.

1. Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели нами использовалась электронная оже-спектроскопия, которая весьма чувствительна к изменению химического окружения атомов на поверхности. В этом методе появление связанного кислорода на поверхности проявляется на спектрах в виде изменений профиля оже-пиков с их

энергетическими смещениями на несколько электрон-вольт в сторону меньших энергий.

Исследования выполнялись на сверхвысоковакуумной установке с безмасляной откачкой, а в качестве аналитического прибора использовался электронный оже-спектрометр [5]. Остаточное давление в рабочих камерах во время измерений было не более $1.5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Для бомбардировки образца ионами кислорода использовался источник с ионизацией газа электронным ударом (O^+ , $E = 600$ eV, $5 \mu A/cm^2$). Этот же источник применяли для получения атомарно-чистой поверхности, но в этом случае использовались тяжелые ионы аргона (Ar^+ , 600 eV, $5 \mu A/cm^2$). Образец для исследования представлял собой пластину Тl (99.99 at.%) размером $10 \times 10 \times 1$ mm.

2. Результаты и их обсуждение

Все эксперименты начинались с приготовления атомарно-чистой поверхности образца. Сравнение наших данных с результатами в [6] позволяет сделать вывод о том, что чистая поверхность характеризуется двойным оже-пиком ($N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$) с энергиями 81.0 и 84.0 eV, причем со временем энергетическое положение $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ не изменялось (рис. 1, кривая I). Этот факт, наряду с отсутствием оже-пиков примесных атомов, свидетельствовал об атомарно-чистой поверхности.

Далее была изучена поверхность после контакта образца в средах с пониженным парциальным давлением кислорода и с кислородом при атмосферном давлении. Как и ожидалось, наши данные хорошо согласуются с литературными [6,7]. Появление кислорода на поверхности образцов приводило к смещению оже-пиков в сторону низких энергий, обусловленное деформацией электронных оболочек из-за изменения химического окружения.

На рис. 1 приведено энергетическое положение оже-пиков Тl $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ в зависимости от времени выдержки образца с атомарно-чистой поверхностью в вакууме

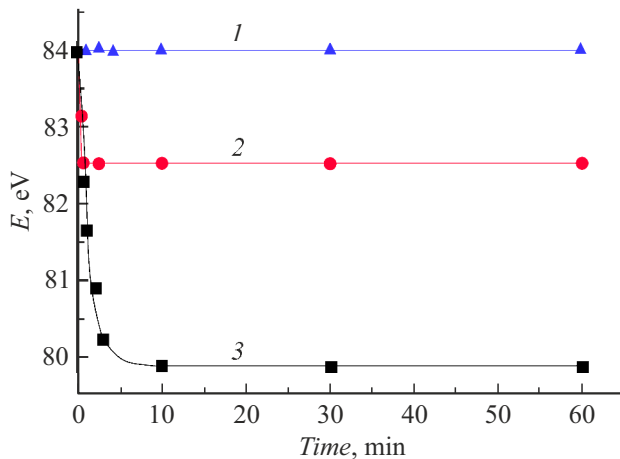


Рис. 1. Энергетическое положение оже-пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ таллия в зависимости от выдержки в кислороде при разных парциальных давлениях: 1 — $1.5 \cdot 10^{-7}$ Pa (атомарно-чистая поверхность); 2 — $1 \cdot 10^{-2}$ Pa; 3 — 10^5 Pa.

10^{-7} Pa (кривая 1) и выдержки в кислородных средах с парциальным давлением 10^{-2} Pa (кривая 2) и при атмосферном давлении (кривая 3).

По данным [7] энергетическое положение оже-пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ после экспозиции в кислородной среде при $1 \cdot 10^{-2}$ Pa соответствует тонкому нестехиометрическому оксидному слою (рис. 1, кривая 2). Взаимодействие Tl с кислородом при атмосферном давлении, когда наблюдается образование объемного слоя Tl_2O в смеси с Tl_2O_3 [1], дает спектр с оже-пиком $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ с энергией 80.0 eV (рис. 1, кривая 3), начиная с 10 min экспозиции в кислороде.

Бомбардировка образца таллия ионами кислорода (600 eV, $5 \mu A/cm^2$) дает спектры, аналогичные полученным в среде с парциальным давлением кислорода $1 \cdot 10^{-2}$ Pa. Энергетическое положение оже-пика таллия также было при $E = 82.5$ eV, но отношение амплитуд оже-пигов кислорода и таллия I_O/I_{Tl} значительно отличалось от полученного при давлении кислорода $1 \cdot 10^{-2}$ Pa.

На рис. 2 приведена кинетика изменения отношения амплитуд оже-пигов кислорода (KLL) и таллия при экспозиции в кислородной среде $1 \cdot 10^{-2}$ Pa (кривая 1) и при облучении ионами кислорода (600 eV, $5 \mu A/cm^2$, кривая 2). Видно, что после 10 min бомбардировки ионами кислорода поверхность Tl характеризуется более высокими значениями отношения интенсивностей I_O/I_{Tl} , причем расчет поверхностных концентраций с использованием I_O/I_{Tl} дал значения, близкие к стехиометрическому составу Tl_2O . Анализ по глубине с помощью ионного зонда (Ar^+ , 600 eV) показал, что была получена монослойная оксидная пленка.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Известно [8], что взаимодействие ионов с поверхностью и их активность определяется соотношением энергии и плотности ионного тока. Бомбардировка

низкоэнергетическими ионами при высоких дозах облучения приводит к появлению большого количества дефектов на поверхности. Точечные дефекты, например, вакансии, и скопления точечных дефектов, создаваемые на поверхности ионной бомбардировкой, служат адсорбционными центрами, которые усиливают адсорбцию кислорода.

В нашем случае имплантация низкоэнергетических ионов и формирование толстого оксидного слоя при энергиях O^+ 600 eV не происходит, так как по данным профилирования поверхности образца пленка монослойная. Следует отметить, что полученная оксидная пленка пассивирует поверхность таллия. Об этом свидетельствует тот факт, что выдержка в течение двух суток в атмосферных условиях (10^5 Pa, влажность 70%, 298 K) образца Tl, облученного ионами кислорода, не привела к изменению цвета поверхности, в то время как контрольный образец в течение нескольких минут покрывался толстым черным слоем, состоящим из оксидов Tl_2O и Tl_2O_3 [9] (рис. 3).

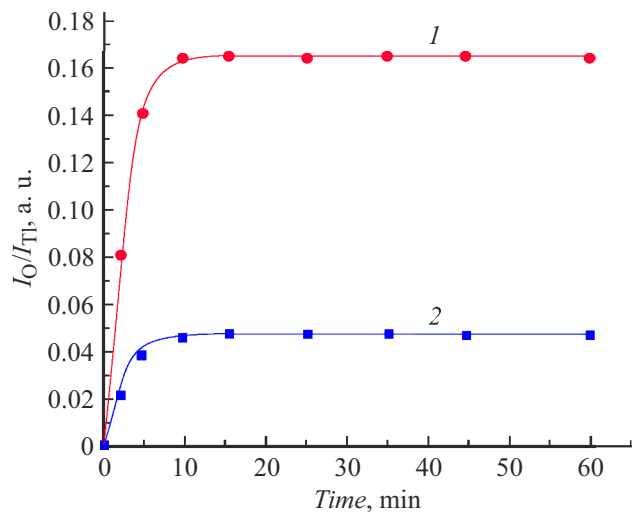


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей оже-пигов I_O/I_{Tl} от времени экспозиции в кислородной среде 10^{-2} Pa (1) и от времени облучения ионами кислорода (600 eV, $5 \mu A/cm^2$) (2).

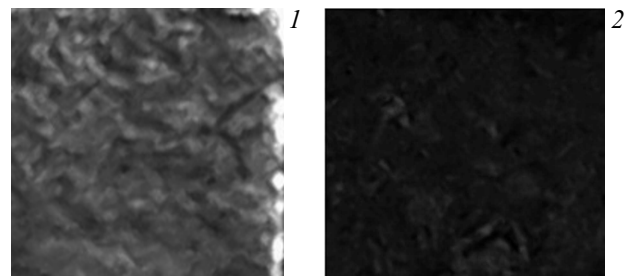


Рис. 3. Внешний вид образцов таллия после выдержки в атмосферных условиях (10^5 Pa, влажность 70%, 298 K) в течение двух суток. 1 — подвергнутый предварительной бомбардировке ионами (600 eV, $5 \mu A/cm^2$) кислорода в течение 60 min, 2 — контрольный образец.

Выводы

На основании экспериментальных исследований установлено:

1. Бомбардировка поверхности таллия низкоэнергетическими ионами кислорода приводила к энергетическому сдвигу оже-пика Tl $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ в сторону меньших энергий.

2. Одновременно с химическим смещением оже-пиков наблюдался рост отношения амплитуд I_O/I_{Tl} до значений, соответствующих стехиометрии Tl₂O.

3. Профилирование образца по глубине показало, что полученная оксидная пленка Tl₂O монослойная, а ее плотность обеспечивает пассивацию поверхности таллия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.Н. Рыбаков, Г.В. Маслова, Д.И. Залкинд. Защита металлов, **6**, 444 (1970).
- [2] D.E. Morris, M.R. Chandrachud, A.P. Sinha. Physica C, **175**, 156 (1991).
- [3] Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова. *Физико-химические основы технологии микроэлектроники* (БИНОМ, М., 2010)
- [4] Ф.З. Гильмутдинов, Т.С. Картапова, О. Р. Бакиева, В.Л. Воробьев, А.А. Колотов, Е.М. Борисова, С.М. Решетников. Поверхность, **2**, 80 (2020). DOI: 10.31857/S1028096020020089
- [5] О.Г. Ашхотов. *Поверхностные характеристики p-металлов и их двойных сплавов*. Дис. докт. физ.-мат. наук. (КБГУ, Нальчик, 1996), 210 с.
- [6] J.F. McGilp, P. Weightman, E. McGuire. J. Phys. C, **10**, 3445 (1977).
- [7] О.Г. Ашхотов, Д.А. Крымшочалова, И.Б. Ашхотова. Успехи прикладной физики, **1** (1), 37 (2013).
- [8] V.T. Cherepin, A.A. Kosyachkov, M.A. Vasilyev. Surface Science, **58**, 609 (1976).
- [9] Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. *Химические свойства неорганических веществ* (Химия, М., 2000)