

Кинетика электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности свинца

© О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

E-mail: oandi@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.
В окончательной редакции 11 января 2012 г.)

Электронной Оже-спектроскопией исследована кинетика адсорбции кислорода на свинце для двух случаев — при непрерывном электронном облучении (0–1000 eV) и без него в зависимости от экспозиции в среде кислорода при парциальном давлении кислорода 10^{-6} Torr и комнатной температуре. Максимальная экспозиция в кислороде составила 5000 L.

Экспозиция свинца в среде кислорода в несколько сотен Ленгмюр с одновременным облучением медленными электронами сдвигала Оже-пики свинца на 1 eV в сторону меньших энергий, что объяснили электронно-стимулированной адсорбцией (ЭСА). Показано, что ЭСА наблюдается только при энергиях электронов менее 300 eV, а при больших энергиях преобладает электронно-стимулированная десорбция кислорода.

1. Введение

В настоящее время в литературе имеется достаточное количество информации о процессах адсорбции кислорода на поверхности свинцовых подложек [1]. Много работ посвящено изучению взаимодействия кислорода со свинцовой пленкой, нанесенной на металлическую моноили поликристаллическую подложку [2–5]. Исследования проводились в среде кислорода от 10^{-6} Torr вплоть до атмосферного давления при температурах от комнатной до 500 K. Накопленные данные демонстрируют, что при малых экспозициях (несколько сотен Ленгмюр) при комнатных температурах наблюдается физическая и химическая адсорбция кислорода. Дальнейшая выдержка в кислородной среде приводит к образованию тонкого промежуточного оксидного слоя, который со временем (около 10^9 Ленгмюр [1]) вырастает до объемного оксидного слоя PbO. Общим для перечисленных работ является использование одного или нескольких спектральных методов анализа поверхности, в которых в качестве зонда используются электроны с энергией 500–2000 eV при токах 15–20 μ A. В [6] было показано влияние подобных электронных пучков на процесс окисления, где отмечалось, что электронное облучение может приводить как к физической, так и химической адсорбции. В первом случае, очевидно, электроны влияют на силы, зависящие от электростатической индукции, ориентации электрических диполей, взаимодействия между флуктуирующими диполями. При слабой и сильной хемосорбции электронное воздействие оказывает положительное влияние на образование ковалентных связей между атомами металла и адатомами или на передачу электрона от адатома металлу или наоборот. Электронное облучение может приводить к модификации поверхностного монослоя и через диссоциацию поверхностных молекул с последу-

ющей электронно-стимулированной десорбцией ионных и нейтральных фрагментов. Исходя из изложенного, интересно изучить влияние электронной бомбардировки на адсорбционные процессы кислорода на свинце, тем более что нам неизвестны такие работы.

Цель настоящей работы состояла в изучении поверхностных процессов взаимодействия кислорода (0–5000 L (Ленгмюр)) со свинцом при одновременном облучении низкоэнергетическими (0–1000 eV) электронами.

2. Методика эксперимента

В качестве спектрального метода анализа поверхности нами использовалась электронная Оже-спектроскопия с энергоанализатором „цилиндрическое зеркало“ [7,8], который имеет встроенную электронную пушку, обеспечивающую падение электронного пучка под углом 43° к поверхности образца. Конструкция нашей электронно-оптической системы типа „ось-ось“ работает в режиме фокусировки второго порядка. Для анализа используется $2/3$ межэлектродного пространства „цилиндрического зеркала“, защищенного от воздействия краевых полей системой кольцевых и прямолинейных электродов, несущих распределенный потенциал. Светосила энергоанализатора — 1.5% от угла 4π (0.06 sr), разрешение по энергии (полуширина линии упруго отраженных электронов на половине высоты) составляет 0.02%, чувствительность — 10^{-3} – 10^{-4} монослоя. Выбранный метод позволил в нашем случае изучать поверхность толщиной примерно 0.5 nm [9].

Для возбуждения вторичной электронной эмиссии использовали электроны с $E_p = 1000$ eV, 500μ m и 1μ A, причем этот же электронный пучок при разных энергиях

и токах ббльших в 20–30 раз применяли и для электронной стимуляции адсорбции кислорода. Оже-спектры регистрировали, используя синхронное детектирование с постоянной времени 0.5 s, со скоростью развертки отклоняющего потенциала 1 V/s при его модуляции синусоидальным сигналом частотой 3.45 kHz амплитудой 1.0 V. Для исключения возможного искажающего влияния электронного облучения Оже-спектры записывались только в интересующих нас интервалах энергий (0–100, 450–550 eV) при минимальных токах (1 μ A диаметром 500 μ m). Также в ходе экспериментов проводился периодический экспрессный (скорость развертки тормозящего потенциала 30 V/s) анализ спектров во всем интервале энергий 0–550 eV на наличие посторонних поверхностно-активных примесей.

Для исследования был приготовлен образец свинца чистотой 99.99 at.% размером 10 \times 10 \times 1 mm, который вырезался скальпелем из массивного куска. Полученный образец загружался с помощью системы шлюзования в камеру Оже-спектрометра, где подвергался ионной обработке (Ar^+ , 600 eV, 10 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$) в течение 20–30 min. В результате подобной обработки возникает дефектная поверхность, имеющая большую реакционную способность, поэтому после ионного травления образец отжигался при 250°C в течение нескольких часов. Поверхность образца после термической обработки оставалась атомарно-чистой. После очистки поверхности и отжига, образец подвергался экспозиции в среде чистого сухого кислорода в пределах одной и той же сверхвысоковакуумной установки без выноса объекта исследования на атмосферу. Чистота кислорода контролировалась масс-спектрометром.

Остаточное давление в рабочей камере до запуска кислорода было 10^{-10} Torr. Для получения газовой среды с требуемым парциальным давлением в рабочую камеру через регулируемый цельнометаллический натекаль при работающих насосах напускался кислород, давление которого измерялось ионизационным манометром ВИ-14. Экспозиция в среде кислорода рассчитывалась, исходя из времени выдержки (в секундах) при давлении кислорода 10^{-6} Torr, и варьировалась в пределах 0–5000 L.

Температура поверхности образца во всех экспериментах была комнатной. При ионном травлении Ar^+ , во время записи спектров Оже и при электронном облучении с максимальной энергией $E = 1000$ eV температура образца не поднималась более чем на 2 deg.

3. Результаты и обсуждение

Вначале были изучены Оже-спектры атомарно-чистой поверхности свинца до и после экспонирования на воздухе, в кислородной среде при атмосферном давлении, а также в среде с парциальным давлением кислорода 10^{-6} Torr с включенным/выключенным стимулирующим электронным пучком.

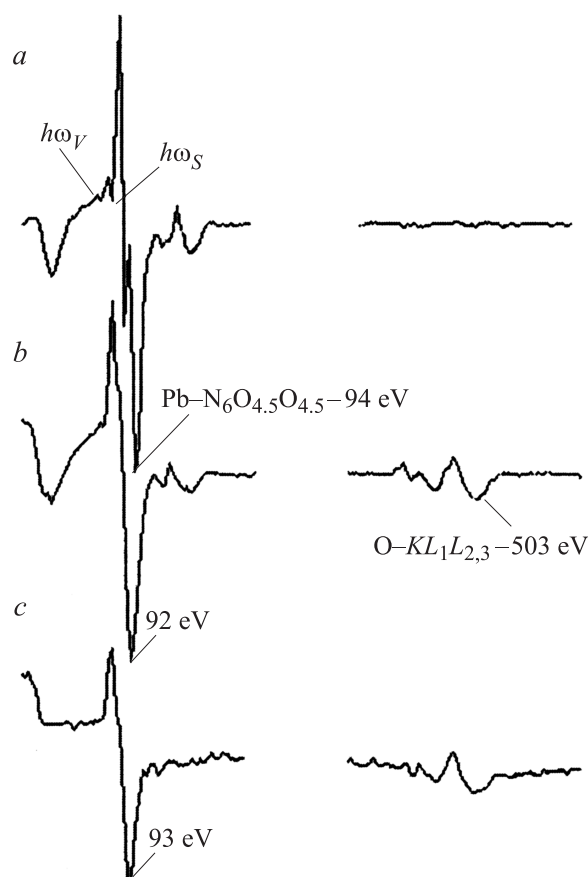


Рис. 1. Оже-спектры свинца. *a* — атомарно-чистой поверхности свинца; *b* — после экспозиции 5000 L при непрерывном электронном облучении; *c* — после окисления при атмосферном давлении.

Известно [10], что при изменении химического состояния поверхности валентная зона претерпевает ощутимые изменения, которые приводят к изменению формы, амплитуды и сдвигу Оже-линий. Во многих случаях форма и энергетическое положение Оже-линии в спектре являются однозначной характеристикой химического состояния атома в поверхностном соединении. Для свинца подобные изменения можно ожидать в низкоэнергетической части спектра, где для атомарно-чистой поверхности свинца наблюдались пики 60, 81, 84, 90 и 94 eV (рис. 1, *a*). Из многочисленных Оже-пигов в области средних энергий можно также выделить наиболее яркий дублет 249, 267 eV. Расчет энергии Оже-переходов по энергиям связи из [11] показал, что пик при 60 eV можно отнести к Оже-переходу $\text{O}_2\text{O}_{4.5}\text{O}_{4.5}$, а дублет 90, 94 eV — к $\text{N}_6\text{O}_{4.5}\text{O}_{4.5}$. Для пика с энергиями 81 и 84 eV скорее всего обусловлены объемными и поверхностными плазмонными потерями Оже-электронов, так как они отстоят от Оже-пика при 90 eV на 9 и 6 eV соответственно. Если предположить, что рассматриваемые пики образованы вследствие плазмонных потерь Оже-электронами с энергией 90 eV, то получим $h\omega_v = 9$ eV и $h\omega_s = h\omega_v/\sqrt{2} = 6$ eV.

Оже-спектр с поверхности свинца, экспонированной в среде кислорода (10^{-6} Torr) с одновременным облучением медленными (30–300 eV) электронами (рис. 1, *b*), также характеризуется слабым разрешением пиков плазмонных потерь, дублета $N_6O_{4.5}O_{4.5}$, и сдвигом последнего в сторону меньших энергий на 1 eV, начиная с экспозиции 600 L. На спектрах появляется Оже-пик O — 503 eV, обусловленный $KL_1L_{2,3}$ -переходом. Экспозиция в кислороде без электронного облучения дает спектр, схожий со спектром на рис. 1, *b*.

Спектры Оже, полученные для свинца, выдержанного в чистой кислородной среде (рис. 1, *c*) в течение одного часа при атмосферном давлении (740 Torr), практически не отличаются от спектров для образца при аналогичной экспозиции в воздушной среде лаборатории (влажность не контролировалась), если не считать появления в последнем случае пика азота незначительной интенсивности. Выдержка свинца в подобных условиях (рис. 1, *c*) приводит к исчезновению пиков плазмонных потерь и смещению дублета Pb — 90, 94 eV в сторону меньших энергий на 2 eV, которое можно объяснить образованием объемной оксидной пленки PbO. В пользу этого говорят и результаты, приведенные в [6], где были сделаны аналогичные выводы. Также известно [12], что свинец имеет следующие оксиды $PbO(2+)$, $Pb_2O(1+)PbO_2(4+)$, $Pb_2O_3(2+)$, $Pb_3O_4(2+)$. При прогреве на воздухе можно получить высшие оксиды вплоть до $Pb_{12}O_{19}$, но все оксиды при нагревании в вакууме разлагаются до PbO с выделением O_2 .

Эксперименты по исследованию ЭСА всегда начинали с атомарно-чистой поверхности. В первую очередь, мы изучили кинетику адсорбции кислорода (10^{-6} Torr) без электронного облучения. В этом случае амплитуда Оже-пика кислорода на поверхности была меньше по сравнению со случаем контакта образца с атмосферой. Но, если после контакта атомарно-чистой поверхности свинца с атмосферой, концентрация кислорода на поверхности во времени не менялась, то, как видно из рис. 2, выключение кислородной среды при 10^{-6} Torr приводило к снижению содержания кислорода на поверхности (нестрихованные кружки на рис. 2). Эта зависимость имеет два участка — линейного роста и либо насыщения, если выдерживать при парциальном давлении кислорода 10^{-6} Torr (штрихованные кружки на рис. 2), либо линейного спада, если выключать кислород. Подобный ход кинетических зависимостей можно объяснить тем, что экспозиция поверхности свинца в интервале 0–5000 L в среде кислорода без электронной бомбардировки приводит к химической и частично физической адсорбции кислорода, причем образование сплошной оксидной пленки не наблюдается.

В следующем эксперименте наблюдали спектры в зависимости от кислородной экспозиции при включенном электронном пучке с заданной энергией (10–1000 eV с шагом 100 eV). Из сравнения данных, приведенных на рис. 2 видно, что бомбардировка поверхности электронами определенных энергий стимулирует адсорбционные

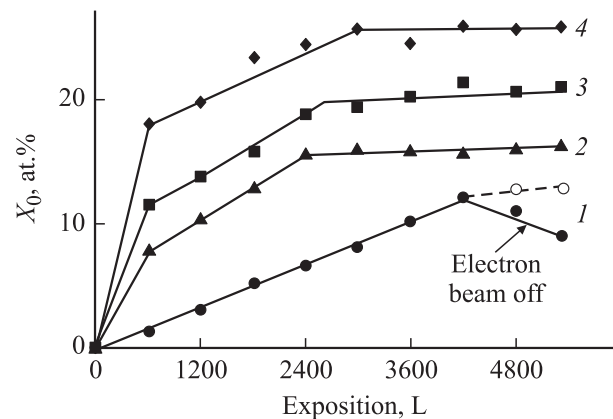


Рис. 2. Поверхностные концентрации кислорода в зависимости от экспозиции свинца в кислороде. 1 — без электронного стимулирования; 2 — с электронным облучением (200 eV); 3 — с электронным облучением (100 eV); 4 — с электронным облучением (50 eV).

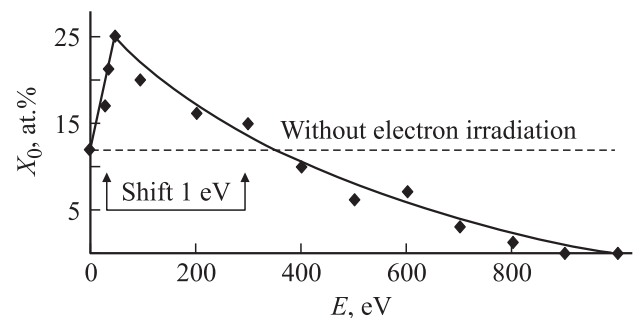


Рис. 3. Концентрация кислорода на поверхности свинца в зависимости от энергии электронов при экспозиции 5000 L.

процессы. На рис. 2 видно, при электронной (50, 100, 200 eV) стимуляции адсорбции в интервале 0–600 L наблюдается резкий рост, для 600–2400 L — умеренное увеличение концентрации кислорода и далее область насыщения. По-видимому, в первом интервале экспозиций происходит физическая и химическая адсорбция кислорода, за которой следует начальная стадия окисления (пологий участок), завершающаяся формированием слоя промежуточного тонкого слоя PbO (область насыщения). Наличие физсорбированного кислорода, как и в предыдущем случае, подтверждалось уменьшением относительной интенсивности Оже-пика кислорода со временем, если выключить его источник. Оксидный слой PbO, приводящий к химическому сдвигу Оже-пиков свинца на 2 eV, в изученном интервале экспозиций также не наблюдался.

На рис. 3 приведены крайне правые точки зависимостей, на рис. 2 — упорядоченные по энергии электронов. Как видно, зависимость стимулирующего влияния электронов от энергии нелинейная и наблюдается в интервале 30–300 eV (рис. 3), с максимумом около 50 eV. В этом же интервале энергий наблюдалось

смещение пика свинца $N_6O_{4.5}O_{4.5}$ на 1 eV. Увеличение энергии более 300 eV приводит к обратному эффекту, причем концентрация кислорода на поверхности, начиная с 800 eV, падает практически до нуля.

Таким образом, наш эксперимент показал, что при малых энергиях электронов вплоть до 300 eV доминирующим является адсорбция кислорода, а дальнейшее увеличение энергии электронов приводит к электронно-стимулированной десорбции. Авторы [13] определили критерий устойчивости оксидов при электронной бомбардировке, заключающейся в том, что наиболее разлагающимися под воздействием электронной бомбардировки являются ионные соединения с максимальной валентностью, в которых электроотрицательность по Полингу > 1.70 . Связь атомов в оксиде свинца почти ионная, так как вклад ионной составляющей, при разности электроотрицательностей свинца и кислорода 2.0, составляет более 60% [14]. Для подобных объектов Оже-процесс при фотонном или электронном облучении инициируется возникновением вакансии на внутреннем уровне катиона, которая заполняется через внутри-атомный или межатомный Оже-процесс. В [13] было показано, что для ионных соединений преобладающим является межатомный процесс Оже, когда вакансия в катионе заполняется электроном из аниона и эмиссия Оже-электрона происходит также из аниона. В итоге анион теряет как минимум два электрона и его заряд становится O^0 или O^+ . При энергиях электронов до 300 eV, по-видимому, наблюдается генерация нейтралей, так как образование первичных вакансий в катионах происходит в основном на N- и O-уровнях. Увеличение энергии стимулирующих электронов добавляет вакансии на более глубоких уровнях и если учесть, что в твердом теле, особенно это характерно для тяжелых металлов, наблюдаются не единичные, а многочисленные каскадные Оже-переходы, то можно утверждать, что в этом случае образуются анионы O^+ , которые десорбируются с поверхности через „кулоновский взрыв“.

- [11] Т. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Машиностроение, Л. (1981) С. 43.
- [12] В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. Фотопроводящие оксиды свинца в электронике. Л. (1979) С. 7.
- [13] M.L. Knotek, P.J. Feibelman. Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- [14] Э.Н. Рэмсен. Начала современной химии. Л. (1989) С. 86.

Список литературы

- [1] F. Peters, A.G. Slavin. Surf. Sci. **214**, 85 (1989).
- [2] J.G. Macmillan-Jones, F.A. Londry, A.G. Slavin. Surf. Sci. **186**, 357 (1987).
- [3] S. Poulston, M. Tikhov, R.M. Lambert, A.G. Slavin. Surf. Sci. **287**, 969 (1993).
- [4] C. Argile. Surf. Sci. **517**, 1 (2002).
- [5] L. Bouzidi, A.G. Slavin. Surf. Sci. **580**, 195 (2005).
- [6] A.W. Czanderna, T.E. Madey, C.J. Powell. Beam Effects, Surface Topography and Depth Profiling in Surface Analysis. Springer US, (1999). 451 p.
- [7] В.В. Зашквара. Изв. АН Каз. СССР **6**, 89 (1979).
- [8] O.G. Ashkotov, M.V. Zdravomislov. Surf. Sci. **339**, 279 (1995).
- [9] О.Г. Ашхотов, Д.А. Крымшожалова, И.Б. Ашхотова. ЖФХ. **84**, 2287 (2010).
- [10] Д. Бриггс, М. Сих. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М. Мир, (1987). 598 с.