

13,12

Исследование влияния облучения ионами азота на состояние поверхности лития

© О.Г. Ашхотов¹, Т.Т. Магкоев², И.Б. Ашхотова¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

² Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

E-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в Редакцию 26 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 26 декабря 2022 г.

Принята к публикации 20 января 2023 г.

Проведено сравнение поверхности твердого лития в атомарно-чистом состоянии, после контакта с кислородом, азотом и после облучения ионами N^+ с энергией 0.6 keV при плотности тока $2 \mu A/mm^2$. Анализ поверхностных характеристик проводился с помощью электронной Оже-спектроскопии. Для получения атомарно-чистой поверхности использовали бомбардировку низкоэнергетическими электронами. Показано, что контакт атомарно-чистой поверхности Li с кислородом приводит к образованию оксида лития, а с азотом с парциальным давлением 10^{-6} Pa — оксида и оксинитрида лития в смеси со свободными атомами лития. Облучение лития ионами азота приводит к образованию поверхностного соединения Li_3N . Отмечается, что полученное соединение нестабильно в сверхвысоком вакууме и со временем распадается с образованием оксида лития за счет взаимодействия с остаточным кислородом камеры спектрометра.

Ключевые слова: литий, вакуум, ионы, электроны, поверхность.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54753.559

1. Введение

Формирование тонких пленок включает такие процессы, как адсорбция, образование и рост зародышей новой фазы, а также их коалесценция. Чтобы получить пленку с нужными свойствами, необходимо иметь возможность управлять этими процессами. К традиционным способам управления относят регулировку температуры подложки и скорости осаждения материала. Другая возможность управления — облучение поверхности твердого тела ионами, стимулирующими адсорбцию, образование зародышей и рост пленок [1].

Систематическое исследование ионно-стимулированных процессов на поверхности твердых тел, с целью выяснения механизма конденсации и роста пленок, их закономерностей, проводится с 1973 г. Решающую роль в развитии изучения ионно-стимулированных процессов сыграло исследование влияния ионного облучения на процессы формирования, структуру и свойства углеродных пленок [2].

В основе влияния ионного облучения на рост и свойства пленки лежат следующие процессы: ионно-стимулированное зарождение, ионно-стимулированная диффузия, ионно-стимулированная реконструкция поверхности, разогрев поверхности, генерация и отжиг дефектов. В зависимости от параметров ионного облучения любой из указанных процессов может стать определяющим для результирующих свойств пленки.

Использование ионов в процессе формирования пленок позволяет расширить возможности управления за

счет варьирования энергии ионного пучка, его плотности и длительности воздействия. Энергия ионного пучка — основной параметр, определяющий взаимодействие ионов с поверхностью. При достаточно больших энергиях воздействие пучком может привести к генерации протяженных дефектов в объеме растущей пленки, поэтому энергию пучка выбирают меньше определенной критической энергии [3]. Плотность ионного потока позволяет контролировать образование зародышей, а длительность воздействия влияет на кинетику роста пленки, скорости зарождения и диффузии [3].

С учетом изложенного, в качестве объекта исследования процесса формирования поверхностных пленок можно предложить литий, подвергнутый облучению ионами азота. Подобное воздействие может привести к образованию на поверхности пленки нитрида лития, который имеет множество привлекательных свойств. С фундаментальной точки зрения Li_3N является отличной модельной системой для исследований динамики ионов [4]. На практике нитрид лития хорошо зарекомендовал себя в технологии производства литиевых батарей [4], а также является широко известным катализатором-растворителем для синтеза нитрида бора [5]. Весьма перспективным является использование Li_3N в качестве водородного накопителя [6].

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали свежеприготовленные чистые поверхности лития (ЛЭ-1,

Энергии Оже-пиков лития, кислорода и азота в разных соединениях

Li KLL, eV	Li ₂ O, eV	LiF, eV	LiH, eV	LiOH, eV	Li ₃ N, eV	O KLL, eV	N KL _{2,3} L _{2,3} , eV	Литература
58.0		43.0						[18]
48.8	37.0					506.0		[19]
51.0	42.0		36.0			512.0		[20,21]
53.0	42.0		44.8	44.8		509.5		[17]
52.3	40.7					509.5		[22,23]
52.0	38.0					510.0		[15,24]
51.5	40.5					505.0		[16]
			40 ± 1	40 ± 1				[25]
52.0	41.1				47.2	506.9	381.5	Наши данные

ГОСТ 8774-58), которые подвергались бомбардировке ионами аргона (ВЧ, ГОСТ 10157-79), кислорода (ОСЧ, марки 5.0) и азота (ВЧ, ГОСТ 9293-74).

Поверхностные реакции ионов указанных газов с Li изучались с помощью электронной Оже-спектроскопии. Спектры были получены с помощью оже-спектрометра, реализованного на базе сверхвысоковакуумной установки УСУ-4 [7]. Предельное остаточное давление в камере оже-спектрометра составляло $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Энергия зондирующего пучка электронов диаметром 1 мм составляла 2 keV при токе 1 μ А. Регистрация спектров выполнялась в интервале от 0 до 1000 eV при напряжении модуляции от пика до пика 2 V. Выбранный режим регистрации обусловлен тем, что при более высоких плотностях тока первичных электронов наблюдалась диссоциация оксида лития. Для очистки поверхности образцов Li использовали пучок электронов той же энергии при токах 300–350 μ А, а для получения поверхностного соединения нитрида лития — ионы N⁺ ($E = 600$ eV, $J = 2 \mu$ А/см²).

3. Результаты и их обсуждение

Известно, что для удаления поверхностно-активных примесей и получения атомарно-чистого состояния поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков используются следующие основные способы: химическая и механическая обработка, скол (в случае монокристаллов), длительный высокотемпературный прогрев с последующей кратковременной температурной flash-обработкой (для тугоплавких материалов), ионная бомбардировка (обычно ионами инертных газов) [8]. В случае химически активных металлов основной примесью на поверхности является кислород и, поэтому, чаще других способов используется вырезание образца под *n*-гексаном [9] с последующим скрайбированием в инертных средах [10]. После такой механической обработки поверхность далека от атомарно-чистого состояния, поэтому уже в камере спектрометра практикуется бомбардировка ионами инертных газов, так как незначительная толщина образовавшегося оксидного слоя позволяет удалить примеси в разумные промежутки времени. Такой способ, наряду с простотой, имеет недостатки,

связанные с механическим воздействием (деформацией) на исследуемую поверхность.

Поэтому в настоящей работе использовался способ, заключающийся в очистке поверхности щелочных металлов бомбардировкой низкоэнергетическими электронами [11]. Механизм очистки поверхности посредством воздействия электронами в [11] объясняется следующим образом. Для низкоэнергетических электронов, падающих на поверхность, основное значение имеют электронные возбуждения, обусловленные неупругими взаимодействиями первичных электронов с адсорбированными частицами. В случае лития, поверхность, свободная от примесей, характеризуется переходом KLL, в реализации которого участвуют только электроны лития на внутреннем уровне K и его валентные электроны. Для сильно окисленного Li наблюдается Оже-пик, обусловленный межатомным оже-переходом Li(K)O(L₂₃)O(L₂₃) [12]. При подобных Оже-переходах происходит многократная ионизация анионной компоненты с последующим ее выбросом с поверхности в результате кулоновского взрыва [13]. Опыты показали, что для лития лучший результат по очистке поверхности был получен для $E = 1000$ – 2000 eV (300 – 350μ А/мм²). Время электронного облучения зависело от состояния поверхности образца и было в пределах 10–60 min.

Ввиду того, что при подобных воздействиях возможен переход в жидкое состояние, приводящий к стеканию образца с его держателя в сверхвысоковакуумной камере спектрометра, перед бомбардировкой проводилось окисление образца в среде кислорода с парциальным давлением 10 Па. Благодаря этому, металл удерживался в толстослойном оксидном „мешке“ практически без изменения формы образца.

По нашим данным атомарно-чистая поверхность лития характеризуется пиком KLL — 52.0 eV (рис. 1, *a*). Когда Li вступает в реакцию с кислородом с образованием Li₂O данный пик смещается на 10.9 eV и фиксируется уже при 41.1 eV (рис. 1, *b*). В этом случае также, как и в [14], наши спектры были получены после экспозиции 66 Lengmuir в среде кислорода. Аналогичный результат получен и в [15]. В литературе [17] сообщается о подобных изменениях в спектре, когда после реакции Li с водородом на оже-спектрах регистрировался Оже-пик при энергии 42.0 eV. Из-за одинакового профиля и

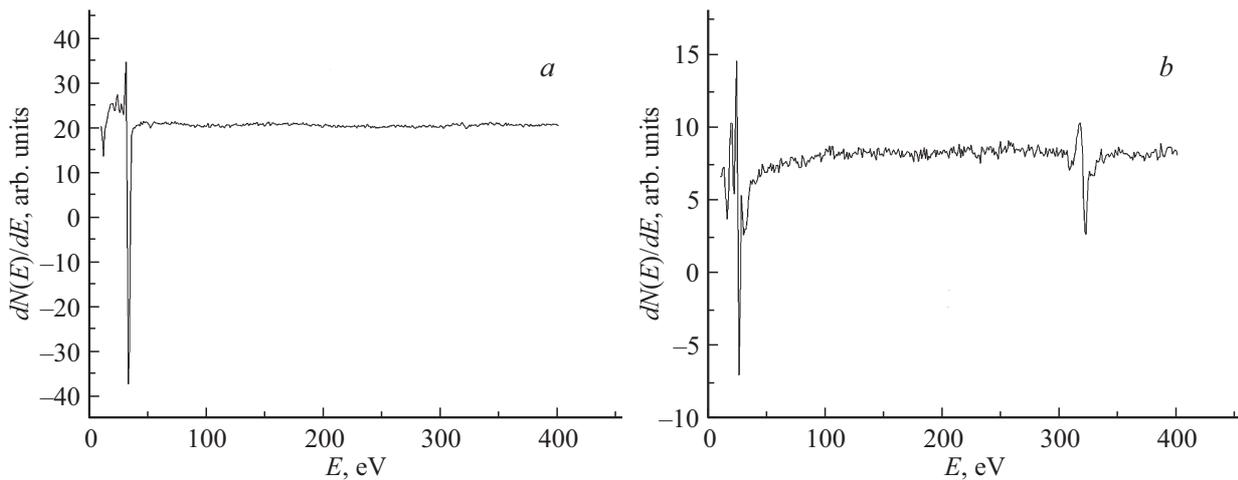


Рис. 1. Оже-спектры атомарно-чистой поверхности лития, полученной облучением поверхности электронами с $\epsilon = 2000$ eV при токе $300 \mu\text{A}$ в течение 30 min (a) и после выдержки в среде кислорода (66 Lengmuir) (b) при комнатной температуре.

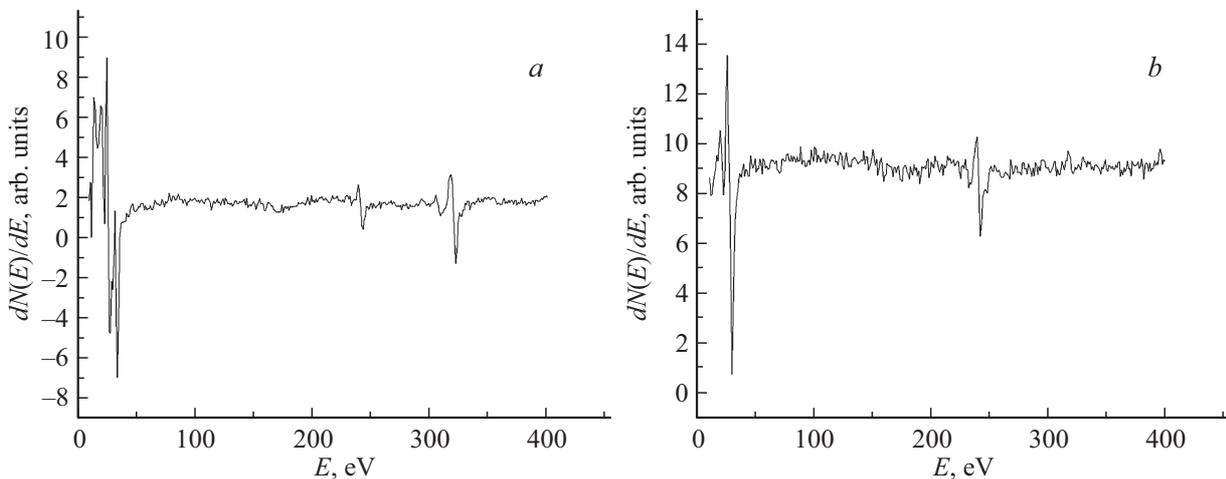


Рис. 2. Оже-спектры поверхности лития при комнатной температуре: a) после экспозиции $1 \cdot 10^4$ Lengmuir в среде азота; b) после 30 min. бомбардировки ионами азота.

энергетического положения лития KLL отличить Li_2O от LiH можно было только по наличию линии кислорода 506.9 eV. Литературные [15–25] и наши данные по энергетическому положению оже-пиков лития, азота и кислорода в разных соединениях приведены в таблице.

В литературе мы нашли только одну работу [14], в которой рассматривалось взаимодействие азота с поверхностью лития. Авторы [14] провели измерения на чистых литиевых поверхностях после воздействия O_2 , CO_2 и N_2 . Было обнаружено, что реакция Li с кислородом (O_2 , CO_2) вызывает появление линий Li_2O — 38.0 eV и кислорода 510.0 eV с их последующим ростом амплитуды. Отмечается, что контакт Li с азотом, также характеризуется наличием на спектре пика 38.0 eV при достаточно интенсивных пиках кислорода (510.0 eV) и углерода (270 eV). Авторы [14] объяснили природу пика при 38.0 eV образованием оксинитрида лития со значительным содержанием оксида лития в поверхностном слое. В заключение авторы делают вывод, что азот

практически не взаимодействует с литием при дозах от $4 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^8$ Lengmuir, при том, что окисление лития с образованием Li_2O наблюдается уже при 66 Lengmuir O_2 [14]. Обращает на себя внимание, что в этой работе при всех изученных взаимодействиях с газами наблюдался Оже-пик Li с одной энергией — 38.0 eV.

Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают выводы, сделанные в [14]. Выдержка образца Li в среде азота в указанных дозах дает спектры, аналогичные приведенным в [11]. На рис. 2, a приведен характерный Оже-спектр после экспозиции в N_2 дозой $1 \cdot 10^4$ Lengmuir. Также, как и в [14], отмечается наличие кислорода на поверхности лития, но в отличие от [14], на наших спектрах отсутствует углерод. Значительные различия с литературными данными наблюдались для пика лития. Если в [14] регистрировался один пик при 38.0 eV, то, как видно на рис. 2, a, отмечается расщепленный пик с энергиями 41.1 и 52.0 eV. Отметим, что, эти Оже-пики (таблица) относятся к оксиду лития и несвязанным

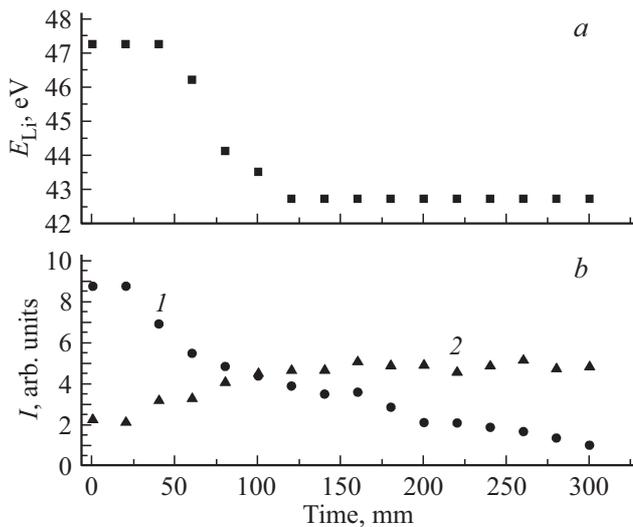


Рис. 3. Изменения интенсивностей (а) Оже-пиков азота (1) и кислорода (2) и энергетического положения Оже-пика лития (b) со временем выдержки в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па для образца после 30 min бомбардировки ионами азота ($E_p = 600$ eV, $2 \mu\text{A}/\text{mm}^2$).

атомам лития соответственно. Помимо пика азота также присутствует интенсивный пик кислорода, появление которого обусловлено влиянием остаточного кислорода в камере спектрометра. Таким образом, наши данные также свидетельствуют о том, что существенное различие в скоростях протекания реакции взаимодействия кислорода и азота с литием приводит к образованию пленки, состоящей из преимущественно оксида лития в смеси с оксинитридом лития и свободным Li.

Бомбардировка поверхности лития ионами азота значительно изменяет спектры Оже. Видно (рис. 2, b), что облучение N^+ стимулирует взаимодействие азота с литием. Во-первых, можно отметить значительную амплитуду Оже-пика азота при практически полном отсутствии кислорода и углерода, а также новое энергетическое положение оже-пика лития — 47.2 eV (таблица). Оже-пик азота $\text{N KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ регистрируется на энергии 381.5 eV, что согласуется с [17]. Так как на спектре присутствуют только азот и литий, пик Li 47.2 eV можно связать с генерацией оже-электронов в результате межатомного перехода, в котором участвуют электроны лития и азота, например, $\text{K(Li)L}_1(\text{Li})\text{L}_{23}(\text{N})$.

По полученному отношению интенсивностей $I_{\text{Li}}/I_{\text{N}}$ (рис. 2, b) была рассчитана поверхностная концентрация по уравнению, учитывающему матричные эффекты [26]. Для матричной коррекции при расчете поверхностной концентрации использовали такие физические параметры, как длина свободного пробега электрона, фактор обратного рассеяния, сечение ионизации внутренней оболочки и др. [26]. Расчеты показали, что поверхностные концентрации лития и азота соответствуют стехиометрии Li_3N . Об образовании нитрида лития свидетельствует и сдвиг оже-пика Li KLL на 4.8 eV в сторону меньших

энергий. Это обусловлено появлением между атомами сильной химической связи, приводящей к смещению внутренних гибридных электронных уровней по сравнению с их энергией в изолированных атомах (так называемые химические сдвиги). Пролет ионов азота с энергией 600 eV в литии соизмерим с глубиной выхода оже-электронов Li KLL в диапазоне энергий 40–50 eV и составляет 1–2 моноатомных слоя, поэтому можно утверждать, что было получено поверхностное соединение нитрида лития.

Полученное соединение оказалось нестабильным и в сверхвысоком вакууме разлагалось при комнатной температуре с образованием оксида лития за счет кислорода в остаточной газовой среде. В пользу этого утверждения можно привести данные по изменениям энергии Li (KLL 52.0 eV) и амплитуд Оже-пиков азота ($\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 381.5 eV), кислорода (KLL 506.9 eV) со временем выдержки в сверхвысоком вакууме ($1 \cdot 10^{-6}$ Па) (рис. 3). На рис. 3, a видно, что со временем интенсивность оже-пика азота снижается (1) при росте амплитуды пика кислорода (2). Одновременно с этим Оже-линия лития сдвигается из положения, характерного для нитрида лития (47.2 eV), в сторону энергетического положения, соответствующего Li_2O — 41.1 eV (рис. 3, b).

4. Заключение

Отметим основные результаты проведенных исследований. Для очистки поверхности лития использовали альтернативный способ, заключающийся в бомбардировке электронами с $E = 2000$ eV при $J = 300 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Установлено, что энергетическое положение Оже-пика Li может быть использовано в качестве хорошего индикатора либо чистоты поверхности лития, либо наличия поверхностного соединения — Li_2O , Li_3N . Показано, что экспозиция атомарно-чистой поверхности лития в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-6}$ Па) приводит к образованию пленки, состоящей из свободного Li, Li_2O и LiON. Использование ионов азота с $E = 600$ eV, $J = 2 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ позволило получить поверхностное соединение Li_3N .

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Северо-Осетинского государственного университета (код научной темы FEFN-2021-0005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Б. Гусева. Сорос. образоват. журн. **10**, 106 (1998).
- [2] Д.М. Поут, Г. Фоти, Д.К. Джекобсон. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. Машиностроение, М. (1987). 423 с.

- [3] В.Г. Бабаев, М.Б. Гусева. Изв. АН СССР. Сер. физ. **37**, *1*, 2596 (1973).
- [4] Y. Yan, T. Cui, Y. Li, Y.M. Ma, J. Gong, Z.G. Zong, G.T. Zou. Eur. Phys. J. B **61**, 397 (2008).
- [5] В.Б. Шипило, О.В. Игнатенко, Н.А. Шемпель, И.И. Азарко, С.А. Лебедев. Неорганические материалы **44**, *3*, 310 (2008).
- [6] Y. Nakamori. Appl. Phys. A **80**, 1 (2005).
- [7] О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, М.А. Алероев, Т.Т. Магкоев. Журн. физ.химии **91**, *7*, 1171 (2017).
- [8] Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности. Мир, М. (1989). 564 с.
- [9] K. Wang, P.N. Ross Jr., F. Kong, F. McLarnon. J. Electrochem. Soc. **143**, 422 (1996).
- [10] G.L. Powell, G.E. McGuire, D.S. Easton, R.E. Clausing. Surf. Sci. **46**, *2*, 345 (1974).
- [11] О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова. Приборы и техника эксперимента **6**, 109 (2019).
- [12] H.H. Madden, J.E. Houston. J. Vacuum Sci. Technology **14**, 412 (1977).
- [13] В.В. Никитин. Электронно-стимулированные процессы в твердых телах. ОГТИ, Орск (2005). 120 с.
- [14] D.J. David, M.H. Froning, T.N. Wittberg, W.E. Moddeman. Appl. Surf.Sci. **7**, *3*, 185 (1981).
- [15] R.E. Clausing, D.S. Easton, G.L. Powell. Surf. Sci. **36**, 377 (1973).
- [16] J.P. Tonks, M.O. King, E.C. Galloway, J.F. Watts. J. Nucl. Mater. **484**, 228 (2017).
- [17] L.E. Davis, N.C. Macdonald, P.W. Palmberg G.E. Riach. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Inc. Minnesota (1976). 253 с.
- [18] N. Ishida, D. Fujita. J. Electron. Spectroscopy Rel. Phenomena **186**, 39 (2013).
- [19] J. Engbæk, G. Nielsen, J.H. Nielsen, I. Chorkendorf. Surf. Sci. **600**, 1468 (2006).
- [20] L. Buzi, Y. Yang, F.J. Domínguez-Gutierrez, A.O. Nelson, M. Hofman, P.S. Krstic, R. Kaita, B.E. Koel. J. Nucl. Mater. **502**. 161. (2018).
- [22] Ch.F. Mallinson, J.E. Castle, J.F. Watts. Surf. Sci. Spectra **20**. 113 (2013).
- [23] W.W. Coghlan, R.E. Clausing. A Catalog of Calculated Auger Transitions for the Elements. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-3576. **11**, (1971).
- [24] D.M. Zehner, R.E. Clausing, G.E. McGuire, L.H. Jenkins. Solid State Commun. **13**. 681 (1973).
- [25] C.E. Holcombe, G.L. Powell, R.E. Clausing. Surf. Sci. **30**, 561 (1972).
- [26] В.А. Горелик. Электрон. промышленность *11–12*, 47 (1978).

Редактор К.В. Емцев