ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7

ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИНДИЯ БОМБАРДИРОВКОЙ ИОНАМИ КИСЛОРОДА

© 2019 г. О. Г. Ашхотов^{*a*,*}, С. А. Хубежов^{*b*}, М. А. Алероев^{*a*}, И. Б. Ашхотова^{*a*}, Т. Т. Магкоев^{*b*}

^aКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия ^bСеверо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия *e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.04.2018 г.

Методами электронной оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы поверхностные слои индия, подвергнутого бомбардировке ионами кислорода с энергией 200 эВ (5 мкА/см²). Показано, что после твердофазной реакции, атомы индия находились в химически связанном состоянии с кислородом только на поверхности.

Ключевые слова: поверхность, адсорбция, индий, оксид, энергия, спектроскопия, кислород, анализ, ион, связь, атом

DOI: 10.1134/S0044453719020031

Известно, что оксид индия In_2O_3 — это широкозонный полупроводник с низким сопротивлением при комнатной температуре и высокой оптической прозрачностью в видимой области электромагнитного спектра при высокой отражательной способности в ИК-области [1]. Следует отметить его хорошие механические характеристики, высокую адгезию ко многим материалам. Указанные особенности оксида индия определили его практическое использование в электронике в качестве теплоотражающих покрытий, гетеропереходов солнечных ячеек, газовых датчиков, прозрачных электродов в приборах гибкой электроники.

Существуют различные методы синтеза пленок на основе In_2O_3 , такие как термическое вакуумное осаждение, магнетронное распыление, импульсно-лазерное осаждение, газофазное осаждение, послойное атомное осаждение, зольгель-метод и др. Для многих из перечисленных способов обязателен высокотемпературный отжиг (400-700 К), поэтому, они могут быть непригодными для синтеза пленок на термочувствительных подложках. Получаемые перечисленными методами оксидные пленки могут иметь монокристаллическую, поликристаллическую и аморфную структуру с размером кристаллитов от нескольких нанометров. Кроме этого, в последнее время синтезируются наноструктурированные тонкие пленки в виде наночастиц, нанотрубок, наноквадратов и т.д., причем их зонная структура может меняться радикально [2].

В связи с изложенным выше, в силу практической значимости и несомненного интереса с точки зрения физики твердого тела, исследование процессов взаимодействия кислорода с индием является актуальной задачей, решение которой необходимо, например, при разработке низкотемпературных методов получения тонких пленок оксида индия. Поэтому в настоящей работе решалась задача изучения состояния поверхностных слоев индия после воздействия ионами кислорода.

Эксперименты выполнялись на "K-Alpha" Тhermo Scientific с Al $K_{\alpha 1}$ рентгеновской линии возбуждения с энергией 1486.6 эВ и электронном оже-спектрометре с энергоанализатором заряженных частиц типа "цилиндрическое зеркало" [3]. В качестве источника возбуждения вторичной электронной эмиссии в оже-спектрометре использовалась электронная пушка, позволявшая формировать электронный пучок диаметром 0.5–1 мм, при токах 0–100 мкА с энергией до 2000 эВ.

Для бомбардировки поверхности образцов ионами кислорода использовали источник с ионизацией электронным ударом. Ионный ток регулировался величиной тока ускоренных электронов и давлением кислорода в ионизационной камере в пределах от 10^{-3} до 10^{-4} мм рт.ст. Данный источник ионов использовался в настоящей работе как для очистки исследуемой поверхности и



Рис. 1. Обзорный РФЭ-спектр атомарно-чистой поверхности индия.

для глубинного анализа (Ar^+ , 600 эB, 1 мкA/см²), так и для бомбардировки ионами кислорода (200 эB, 5 мкA/см²).

В качестве мишеней использовали пластину $1.0 \times 1.0 \text{ см}^2$ толщиной 1.0 мм из поликристаллического индия (99.999 ат. %) и спрессованный на индиевой пластине тех же размеров порошок In₂O₃, который получался прогревом металла выше 800°C, когда он горит на воздухе с образованием оксида индия: 4In + 3O₂ = 2In₂O₃.

Во всех случаях эксперименты начинались с атомарно-чистой поверхности индия и выполнялись в следующей последовательности. Вначале изучали поверхность чистого In, после чего анализировали спектры порошка In₂O₃, впрессованного в пластину индия. И, наконец, подвергалась анализу атомарно-чистая поверхность In после бомбардировки ионами кислорода.

Несмотря на то, что поверхность In изучена достаточно подробно [4, 5], представлялось целесообразным провести в настоящей работе исследование свойств поверхности индия и его оксида, прежде чем приступить к изучению особенностей поверхности после взаимодействия с ионами кислорода.

Обзорные РФЭ-спектры атомарно-чистой поверхности In позволили помимо прочих выявить линии In 3*d*, In 4*d* (рис. 1). Особенностью переходных 4*d*-металлов, к которым относится индий, является наличие ярко выраженного дублета оже-пиков $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ (411.0 эВ), $M_VN_{4,5}N_{4,5}$ (403.4 эВ) обусловленных спин-орбитальным расщеплением M_4 , M_5 на величину 7.6 эВ. Также для чистой поверхности характерно наличие тонкой структуры, обусловленной оже-переходами $M_{III}N_IN_I$ (405.3 эВ) и $L_1L_{III}O_{23}$ (406.3 эВ) [6]. Для In₂O₃ и образца после воздействия ионами кислорода на РФЭ- и оже-спектрах кроме перечисленных появлялся пик O 1*s* и на оже-спектрах – O KLL.

Известно, что высокое энергетическое разрешение РФЭС (<1 эВ) позволяет определить химическое состояние по сдвигам энергии связи электронов на внутренних уровнях из-за переноса заряда, которое происходит при образовании химических состояний. В нашем случае энергия связи электрона на 3d_{5/2}-уровне для In составила 444.3 эВ, для In₂O₃ - 444.7 эВ, а для In(OH)₃ -445.1 эВ (табл. 1), что хорошо согласуется со справочными данными [7]. Химическое соединение In(OH)₃ было проанализировано на образце после контакта с атмосферой до получения атомарно-чистой поверхности. На рис. 2 (табл. 1) приведены рассчитанные значения параметра Вагнера для In, In_2O_3 , $In(OH)_3$ в зависимости от энергии связи РФЭС 3d_{5/2} и кинетической энергии электронов. Диагональные линии на рисунке – это линии параметра Вагнера, являющегося суммой энергии связи и кинетической энергии оже-пика $M_{\rm IV}N_{4.5}N_{4.5}$. Видно, что химические состояния, которые трудно определить из-за небольших химических сдвигов в энергии связи 3d_{5/2}, могут быть легко идентифицированы благодаря значительным изменениям кинетической энергии оже-перехода $M_{\rm IV} N_{4,5} N_{4,5}$ в случае преобразования In в In_2O_3 . Такие фазы, как In_2O_3 и $In(OH)_3$, имеют небольшую разницу в энергии связи 3d_{5/2}, но значительный химический сдвиг в кинетической энергии оже-линии $M_{IV}N_{4.5}N_{4.5}$.

В таблице 1, помимо значений энергии связи на уровнях $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, оже-пика $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ и параметра Вагнера для разных состояний индия, приведены указанные значения для поверхности индия после 60 мин бомбардировки ионами кислорода и после данной обработки на глубине образца 1 нм. Эти результаты позволяют констатировать, что, если энергии связи $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ в разных состояниях отличаются на 0.3–1.3 эВ, то различие в кинетической энергии оже-перехода $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ достигает уже нескольких электронвольт. После ионной бомбардировки кислородом параметр Вагнера для поверхности образца соответствует значению параметра для In_2O_3 , в то время как стравливание верхнего слоя на глубину 1 нм дает значение, соответствующее металлическому индию.

На рис. 3 приведены оже-спектры, полученные для чистого In (1), In_2O_3 (4), поверхности In после бомбардировки поверхности In ионами кислорода (3) и после бомбардировки поверхности In ионами кислорода на глубине 1 нм (2). Видно, что ионное воздействие кислородом приводит к образованию на поверхности оксидного слоя In₂O₃, о чем свидетельствуют схожие спектры (3, 4), исчезновение тонкой структуры со смещением основных пиков M_{IV.V}N_{4.5}N_{4.5} в сторону меньших энергий на 4.4 эВ. Спектр 3 на рис. 3 все же отличается от спектра 4, полученного от In_2O_3 , что можно объяснить генерацией дефектов, кислородных вакансий и поливакансий, возникающих при бомбардировке ионами кислорода. Глубинный анализ образца после ионного воздействия (спектр 2) показал, что In находится в нульвалентном состоянии.

На рис. 4 демонстрируются спектры РФЭС 4*d* для In (*I*), для In_2O_3 (2) и индия, подвергнутого воздействию ионами кислорода (*3*). Для последнего спектра был выполнен компонентный анализ, который также свидетельствует о преобладании на поверхности индия в химически связанном состоянии с кислородом (около 80 ат. %).



Состо- яние	$M_{IV}N_{4,5}N_{4,5},\\ \Im B$	<i>E</i> , 3 <i>d</i> _{3/2} , эВ	<i>E</i> , 3 <i>d</i> _{5/2} , эВ	Параметр Вагнера, эВ
In	411.0	451.3	444.3	855.3
In_2O_3	406.6	452.2	444.7	851.3
In(OH) ₃	406.0	452.6	445.1	852.1
Ι	406.6	452.2	444.6	851.2
II	410.6	452.2	444.6	855.2

Обозначения: I – поверхность после бомбардировки ионами кислорода, II – на глубине 1 нм после бомбардировки ионами кислорода.

Таким образом, исследование поверхности индия после бомбардировки ионами кислорода показало, что наблюдается смещение оже-пиков $M_{IV,V}N_{4,5}N_{4,5}$ в сторону меньших энергий на 4.4 эВ, в то время как энергия связи на 3*d*-уровне возрастает на 0.3 эВ. Указанные смещения соответствуют состоянию In₂O₃ (табл. 1). На всех глубинах индий регистрировался в нуль-валентном состоянии. Отсюда следует, что атомы In на поверхности, подвергнутой воздействию ионами кислорода, после твердофазной реакции находились в хи-



Рис. 2. Значения параметра Вагнера (α) для In, In₂O₃ и In(OH)₃ в зависимости от энергии связи (E_{cB}) $3d_{5/2}$ и кинетической энергии ($E_{KИH}$) оже-пика M_{IV}N_{4,5}N_{4,5} чистого индия.



Рис. 3. Оже-спектры N(*E*) индия (*1*), индия, после бомбардировки поверхности ионами кислорода (E = 200 >B) на глубине 1 нм (*2*), верхнего слоя In после бомбардировки поверхности In ионами кислорода (E = 200 >B) (*3*), поверхности In₂O₃ (*4*).



Рис. 4. Спектры 4*d* для In (1), для In_2O_3 (2) и индия, подвергнутого воздействию ионами кислорода (3).

мически связанном состоянии с кислородом. В пользу этого свидетельствуют рассчитанные значения параметра Вагнера (табл. 1) и результаты компонентного анализа 4*d* (рис. 4, спектр 3), подтверждающие наличие на поверхности оксида индия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Walsh A., DaSilva J.L.F., Wei S.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 100. P. 167402.
- Kathan N. Abdullah Tikrit // J. Pure Science. 2010. V. 15. № 1. P. 26.
- 3. *Ашхотов О.Г., Шебзухов А.А., Хоконов Х.Б. //* Докл. АН. 1984. Т. 274. № 6. С. 1349.
- 4. *Маан Дж., Спайсер В.* Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. М.: Мир, 1981. С. 247.
- Powell R.A., Spicer W.E. // Surface science. 1979. V. 2. P. 397.
- 6. Coghlan W.A., Clausing R.E. Atomic data. New York. 1973. 475 p.
- 7. *Wagner C.D. et al.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Database of the National Institute of Standards and Technology. 2015. 852 p.