ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.613:669.154

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНДИЯ КИСЛОРОДОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. О. Г. Ашхотов^{а,*}, И. Б. Ашхотова^а

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

Поступила в редакцию 28.06.2018 г.

Методом электронной оже-спектроскопии изучена кинетика адсорбции кислорода и окисления индия в среде кислорода до 5000 Ленгмюр и атмосферном давлении при комнатной температуре. Показано, что оксидный слой состоит из $In_2O_3 + In + O$, причем компоненты перемешаны не хаотически, а располагаются более или менее упорядоченно следующим образом: вначале слой $In_2O_3 + In$, который завершается слоем адсорбированного кислорода. Отмечается различная электропроводность оксидных пленок, полученных при экспозиции 5000 L и при атмосферном давлении.

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

DOI: 10.1134/S0044453719040046

Практически все свойства пленок оксида индия, которые широко используются в современной микроэлектронике, зависят от структуры, их элементного и фазового состава, которые, свою очередь, определяются условиями синтеза пленок. Поэтому, чтобы уметь управлять функциональными характеристиками таких материалов необходима информация о процессах, происходящих на их поверхностях, например, диффузии, диссоциации, миграции, адсорбции и др. Также важно изучение свойств адсорбированного слоя, являющегося низкоразмерной системой, с точки зрения фундаментальной физики.

В связи с этим, в настоящей работе изучены начальные стадии образования оксидной пленки на поликристаллическом индии при дозах кислорода до 5000 Ленгмюр и при атмосферном давлении методом электронной оже-спектроскопии.

Исследования проводили на сверхвысоковакуумном оже-спектрометре [1]. Рабочий вакуум в камере спектрометра был 5 × 10⁻¹⁰ мм. рт. ст. В работе использовался поликристаллический индий с содержанием основного компонента 99.9999 ат. %. Поверхность исследуемого образца предварительно подвергали механическому и электролитическому полированию, а затем очищали в условиях сверхвысокого вакуума травлением ионами Ar⁺ с $E_{\kappa} = 600$ эВ (3 мкА/см²) при комнатной температуре в течение 60 мин. Критерием завершения процесса очистки было отсутствие на ожеспектрах пиков углерода и кислорода. Для удаления дефектов, возникающих в процессе ионной обработки, образцы отжигали при 140°С в течение нескольких часов.

Для возбуждения вторичной электронной эмиссии на исследуемой поверхности использовали коаксиально размещенную во внутреннем цилиндре энергоанализатора "цилиндрическое зеркало" электронную пушку, обеспечивающую пучок электронов с E = 2000 эВ и плотностью тока 1-10 А/м². При записи спектров использовали плотность тока 1 А/м². Столь существенное снижение плотности первичного тока было вызвано обнаруженными электронно-стимулированными явлениями в образованной оксидной пленке при использовании электронов с плотностью тока более 3 А/м².

Окисление поверхности индия производилось при комнатных температурах напуском кислорода с помощью "тонкого" натекателя. Состав остаточного газа и кислорода в предварительной и рабочей камерах контролировали масс-спектрометром ИПДО-2. Давление кислорода контролировалось манометром МИ-27 вакуумметра ВИ-14. Парциальное давление других газов не превышало 2-3% от уровня давления кислорода во время эксперимента. Доза кислорода оценивалась в Ленгмюрах (1 L = 1×10^{-6} мм рт. ст. с) и максимальный флюенс составлял 5000 L.

Оже-анализ показал, что для чистого индия характерны ярко выраженный дублет оже-пиков MNN-серии (рис. 1) – $M_{IV}N_{4.5}N_{4.5}$ (пик A – 411.0 эВ), $M_VN_{4.5}N_{4.5}$ (пик B – 403.4 эВ) обусловленный спин-орбитальным расщеплением M₄, M₅ на ве-



Рис. 1. Оже-спектры поверхности индия: 1 – атомарно-чистая поверхность, 2 – после экспозиции в среде кислорода (5000 L), Пик А – $M_V N_{4.5} N_{4.5}$, пик В – $M_{IV} N_{4.5} N_{4.5}$, С – поверхностный плазмон, D – объемный плазмон, E – двойной объемный плазмон.

личину 7.6 эВ, пики – D (391.7 эВ), 380.1 эВ и слабый пик C с энергией 395.1 эВ.

Пик С очень незначителен и исчезает даже при небольших выдержках в сверхвысоком вакууме. В [2] были выполнены расчеты энергии объемных плазмонов для In в приближении свободных электронов, которая составила 11.7 эВ. Как известно, энергия поверхностного плазмона в $\sqrt{2}$ раз меньше энергии объемного плазмона и составляет 8.3 эВ. Сравнивая данные [2] с нашими спектрами можно утверждать, что энергетическое положение пиков ниже М-линий (С, D), соответствует образованию поверхностного и объемного плазмонов. Энергетическое положение пика при 380.1 эВ (пик Е), по-видимому, обусловлено потерями, вызванными образованием двойного поверхностного плазмона.

Эксперименты показали, что начальная адсорбция кислорода на поверхность In не приводит к изменению формы и энергетического положения оже-пиков М-серии и пиков плазмонных потерь. Однако для последних наблюдается резкое уменьшение амплитуды (рис. 2).

Пик C, обусловленный появлением поверхностного плазмона исчезает практически полностью при дозах кислорода 1-2 L, а пики E, D – при экспозициях кислорода 250 и 600 L соответственно (рис. 2, кривые 1, 2). Одновременно на поверхности образца наблюдается монотонный рост концентрации кислорода (рис. 2, кривая 3). Дальнейшая экспозиция в среде кислорода приводит к смещению по энергии оже-линий MNN на 4.4 эВ в сторону меньших энергий (рис. 1,



Рис. 2. Зависимости интенсивностей пиков объемных плазмонов: *1* – пик Е, *2* – пик D, и оже-линии KLL кислорода (*3*) от экспозиции поверхности индия в среде кислорода (0–1000 L).

спектр 2). И, начиная с экспозиции в 500 Ленгмюр (рис. 3), на спектрах появляется широкий пик F, который, по-видимому, обусловлен суперпозицией плазмонных потерь на In и In_2O_3 , амплитуда которого вначале растет, а затем снижается, начиная с 3000 L.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Кислород, как более электроотрицательный элемент, адсорбируясь на поверхность металла, будет заряжен отрицатель-



Рис. 3. Зависимости интенсивностей пиков индия $M_V N_{4.5} N_{4.5}$, (1) и пика F (2) от экспозиции поверхности индия в среде кислорода (0–5000 L).



Рис. 4. Зависимости отношения интенсивностей оже-пиков $I_0/I_{\rm In}$ (1) и смещения по энергии оже-пика индия MNN (2) от времени выдержки атомарночистой поверхности индия в среде кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре.

но. Взаимодействуя с атомами на поверхности металла, он будет внедряться в приповерхностный слой. Очевидно, что характер и скорость процесса будут зависеть от величины теплоты испарения металла и энергии взаимодействия адатома с подложкой.

Уменьшение амплитуды пика F с экспозицией в среде кислорода, начиная с 3000 L, можно объяснить тем, что оксидный слой состоит из In_2O_3+In+O , причем компоненты перемешаны не хаотически, а располагаются более или менее упорядоченно следующим образом: вначале слой In_2O_3+In , который завершается растущим со временем слоем адсорбированного кислорода. В этом случае уменьшение амплитуды пика плазмонных потерь F на конечной стадии образования окисного слоя можно связать с появлением слоя химически несвязанного кислорода, толщина которого соизмерима со средней длиной свободного пробега MNN-электронов Оже In – 0.68 нм.

Таблица 1. Значения энергии связи на уровнях $3d_{5/2}$, оже-пика $M_{VI}N_{4.5}N_{4.5}$ и параметра Вагнера для разных состояний индия

Состояние	$\begin{array}{c} M_{IV}N_{4.5}N_{4.5},\\ \mathbf{3B} \end{array}$	<i>E</i> , 3 <i>d</i> _{5/2} , эВ	Параметр Вагнера, эВ
In	411.0	444.3	855.3
Окисление 5000 L	406.6	444.7	851.3
Окисление при	407.0	444.7	851.3
атм. давлении			

Похожие результаты были получены нами и при окислении индия в среде кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре. В этом эксперименте окисление поверхности образца производилось in situ в камере предварительной подготовки после получения атомарночистой поверхности в сверхвысоковакуумной камере спектрометра. Полученные результаты приведены на рис. 4, на котором кривая I характеризует изменение концентрации кислорода на поверхности со временем выдержки в среде кислорода, а кривая 2 – химический сдвиг по энергии ΔE MNN-пиков.

Обращает внимание, что смещение этого пика меньше на 0.4 эВ от полученного значения при флюэнсе 5000 L. Известно [3], что на энергетические положения оже-пиков влияют изменение положения уровня Ферми и зарядка поверхности образца. Поэтому для обоих случаев был рассчитан параметр Вагнера, свободный от влияния указанных величин. Для индия он равен сумме кинетической энергии самой интенсивной ожелинии In $M_{IV}N_{4.5}N_{4.5}$ и энергии связи остовной линии In $3d_{5/2}$ [4]. Для свободной поверхности индия параметр составил 855.3 эВ, а для $In_2O_3 - 851.3$ эВ (табл. 1).

Как следует из полученных данных, при одинаковых параметрах Вагнера для двух ситуаций (экспозиция в 5000 L и при атмосферном давлении) положение MNN-пиков отличается на 0.4 эВ. Этот результат можно связать с эффектами зарядки поверхности образца при экспозиции в кислороде 5000 L, т.е. с большей электропроводностью оксидной пленки, полученной при атмосферном давлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ашхотов О.Г., Шебзухов А.А.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 10. С. 101.
- 2. *Ашхотов О.Г.* Поверхностные характеристики рметаллов и их двойных сплавов. Дис. ... докт. физ.мат. наук. Нальчик, 1997. 147 с.
- 3. *Wagner C.D. et al.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Database of the National Institute of Standards and Technology. 2015. 852 p.
- 4. X-ray Photoelectron Spectroscopy Database of the National Institute of Standards and Technology. 2015. http://srdata.nist.gov.xps.