

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.612:543.42:539.211

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ИНДИЯ, ОЛОВА, ВИСМУТА
И ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ In–Bi, Sn–Bi

© 2020 г. О. Г. Ашхотов^{a,b,*}, И. Б. Ашхотова^a, Т. Т. Магкоев^b

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

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

*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.12.2019 г.

После доработки 11.02.2020 г.

Принята к публикации 10.03.2020 г.

В работе представлен анализ способов получения атомарно-чистой поверхности In, Sn, Bi и двойных сплавов In–Bi, Sn–Bi в жидком состоянии. Отмечается высокая чувствительность спектроскопии характеристических потерь энергии электронами к поверхностно-активным примесям. На примере расплава In–Bi (6.16 ат. % Bi) показано влияние кислорода на процессы сегрегации компонентов в поверхностные слои. Приводятся результаты одновременного измерения поверхностного натяжения и поверхностной концентрации для бинарных систем In–Bi, Sn–Bi при 573 К. Данные получены in-situ при строгом контроле за состоянием поверхности оже-электронной спектроскопией и спектроскопией характеристических потерь энергии электронами. Показано, что поверхность расплавов обогащается висмутом на всем интервале объемных концентраций.

Ключевые слова: поверхность, вакуум, концентрация, спектроскопия, изотерма, натяжение, расплав

DOI: 10.31857/S0044453720110023

Интерес к изучению поверхностей обусловлен той ролью, которую они играют при решении многих актуальных научных проблем. Этим можно объяснить то внимание, которое уделяется теоретическому и экспериментальному исследованию свойств на границе раздела фаз, в частности, поверхностного натяжения, адсорбции, состава поверхностного слоя, молярной и парциально-молярной поверхности и т.д.

Обычно по известным температурным и концентрационным зависимостям поверхностного натяжения рассчитывают адсорбцию и другие важные термодинамические характеристики поверхностного слоя в расплавах. С 80-х годов прошлого столетия методы электронной спектроскопии поверхности позволили экспериментально определять эти характеристики и изучать поверхностные процессы не только в твердом, но и в жидком состоянии. В свою очередь, исследование фазовых переходов вообще и на поверхностях в частности — одно из наиболее интересных и важных направлений в физике и химии.

Из анализа литературы следует, что все работы, посвященные изучению жидкометаллических поверхностей, можно классифицировать по следующим направлениям: анализ поверхностно-активных примесей; качественный и количественный химический анализ в различных фазо-

вых состояниях; изучение взаимодействия атомов матрицы на поверхности; исследование процессов образования окисного слоя; изучение ближней упорядоченности на поверхности и др.

В данной работе выполнены исследования процессов, происходящих на поверхности чистых In, Sn, Bi и их двойных сплавов. Цель работы — выяснить влияние фазового состояния вещества на механизмы поверхностной сегрегации, экспериментально определить значения поверхностной концентрации и поверхностного натяжения, полученные в одинаковых экспериментальных условиях, что в дальнейшем позволит корректно рассчитывать ряд термодинамических параметров поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы в форме жидких капель устанавливались на графитовой (МПГ-7) подложке. Нагрев образца осуществлялся молибденовой печью, температура контролировалась платино-платинородиевой термопарой ПП-1. Исходная чистота использованных индия, олова составляет 99.999 ат. % и для висмута 99.99 ат. %. Сплавы готовились “in situ” в камере спектрометра. Были изучены восемь сплавов индий–висмут с содержанием 4.21, 13.30, 21.78, 37.13, 48.75, 62.40, 76.88,

90.69 ат. % Вi и восемь сплавов олово–висмут с содержанием 6.01, 14.40, 20.14, 29.71, 40.01, 55.30, 70.59, 82.12 ат. % Вi.

Измерения поверхностного натяжения σ проводились методом лежащей капли в сверхвысоковакуумной камере электронного спектрометра поверхности [1], с одновременным анализом состояния поверхности электронной оже-спекроскопией (ЭОС) и спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Предельный рабочий вакуум в камере спектрометра был 5×10^{-8} Па. При таком остаточном давлении регистрировались электронные спектры для олова и индия. Для висмута и двойных сплавов, чтобы исключить перекачку металла в камеру, вакуум поддерживался равным давлению пара более летучего компонента при температуре эксперимента. Контролируемая кислородная среда создавалась в камере оже-спектрометра с помощью “тонкого” натекавателя. Остаточное давление измерялось манометром МИ-27 вакуумметра ВИ-14.

Для очистки поверхности использовали ионный источник ($E = 100\text{--}1000$ эВ, $1\text{--}10$ мкА/см²) с ионизацией рабочего газа (Ar^+) электронным ударом.

Возбуждение вторично-электронной эмиссии и изучение влияния электронной бомбардировки на физико-химическое состояние поверхности обеспечивалось электронным источником, коаксиально размещенным во внутреннем цилиндре энергоанализатора “цилиндрическое зеркало”, обеспечивающим пучок электронов с $E_p = 50\text{--}2000$ эВ и плотностью тока $1\text{--}10$ мкА/мм². Полуширина пика упругоотраженных электронов была 0.5 эВ на 0.7 высоты. При записи спектров использовали плотность электронного тока 1.0 мкА/мм². Столь существенное снижение плотности первичного тока вызвано обнаруженными электронно-стимулированными эффектами адсорбции, десорбции, диссоциации и миграции [2] для образцов с оксидной пленкой при использовании электронов с плотностью тока более 3 мкА/мм². Снижение электронного тока обусловлено и методическими особенностями эксперимента. В процессе изучения окисления поверхности металла давление в камере спектрометра было $10^{-4}\text{--}10^{-3}$ Па. Трудность оже-анализа поверхности в такой газовой фазе заключается в том, что в межэлектродных пространствах источника электронов и энергоанализатора возможно возникновение газового разряда, который приводит к появлению интенсивных помех в измерительном тракте спектрометра. Кроме этого, на молекулах газа происходит рассеяние как первичного пучка электронов, так и вторично-эмитированных электронов. Все эти явления могут существенно повлиять на изучаемые явления.

Регистрация электронных спектров осуществлялась в следующих режимах: амплитуда модуляции от пика до пика для низкоэнергетической части оже-спектров составляла 2 В, для высокоэнергетических — 4 В, для спектров характеристических потерь — 0.7 В. Во всех случаях использовалась частота 2.7 кГц. Скорость развертки тормозящего потенциала — 1 В/с.

После формирования капли [3] поверхность освобождалась от примесей. Эту процедуру можно проводить в твердом состоянии, используя пучок низкоэнергетических ($100\text{--}1000$ эВ) ионов инертного газа (обычно Ar^+) с последующим плавлением и доведением до температуры эксперимента. Но как отмечается в [3], в этом случае поверхность освобождается от примесей только в области падения ионов.

Наши эксперименты [4] показали, что для металлов в жидком состоянии получение атомарно-чистой поверхности возможно разными способами. Универсальным способом является бомбардировка ионами инертных газов ($0.5\text{--}2$ кэВ, $10\text{--}20$ мкА/см², время обработки $0.5\text{--}5$ ч). Если давление паров позволяет, то можно очищать поверхность высокотемпературным прогревом при $T = 900\text{--}1000$ К в сверхвысоком вакууме 1×10^{-8} Па. Использование масляных вакуумных насосов, даже с эффективной защитой рабочей камеры от паров масла, обычно приводит к загрязнению исследуемой поверхности соединениями СН. В этом случае также можно использовать высокотемпературный прогрев, но уже в кислородной среде ($10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Па). Для щелочных металлов хороший результат дает электронная бомбардировка ($1\text{--}2$ кэВ, $1\text{--}10$ А/м²) очищаемой поверхности [5].

Для индия, висмута и олова были выбраны следующие способы.

Висмут, Вi, (температура плавления $T_{\text{пл}} = 545$ К, давление насыщенного пара $P_{\text{пл}} = 6.4 \times 10^{-4}$ Па) — ионная бомбардировка ($300\text{--}500$ эВ, 5 мкА/см² при $T = 573$ К, в течение $5\text{--}6$ ч) эффективно удаляет наблюдаемые примеси (углерод, кислород, в некоторых случаях — хлор).

Индий, In, ($T_{\text{пл}} = 429$ К, $P_{\text{пл}} = 1.5 \times 10^{-17}$ Па) — на поверхности наблюдались примеси, содержащие углерод, кислород и серу. Углерод поверхностно-активен независимо от фазового состояния, в то время как кислород и сера при плавлении индия переходят в объемные слои, а после кристаллизации вновь выходят на поверхность. Поверхность индия в жидком состоянии быстро (в течение нескольких минут) освобождается от примесей ионной бомбардировкой Ar^+ с $E = 0.5\text{--}5$ кэВ при 773 К.

Олово, Sn, ($T_{\text{пл}} = 505$ К, $P_{\text{пл}} = 5.9 \times 10^{-21}$ Па) — наблюдаемые примеси (углерод и кислород) уда-

ляются с поверхности в твердом и жидком состояниях ионами Ag^+ (0.6–2 кэВ, 10–20 мкА/см² при $T = 773$ К, время обработки 1–5 ч). Низкое давление паров позволяет очищать поверхность высокотемпературным прогревом в вакууме 1×10^{-8} Па при $T = 900$ К.

Расплавы Sn–Bi доводились до атомарно-чистой поверхности по способу, описанному для Bi. Для растворов In–Bi, в связи с сегрегацией примесей серы на поверхность в твердом состоянии, выполнялись многократные циклы, включающие в себя ионное травление при 573 К и при комнатной температуре в течение 1–2 ч.

Для всех образцов критерием завершения процесса очистки был спектр ХПЭЭ, характерный для атомарно-чистой поверхности (см. ниже на примере спектров Sn) и отсутствие на оже-спектрах пиков от примесных атомов (рис. 1). Это особенно важно для низкоэнергетических оже-линий, в которых при рождении оже-электронов участвуют валентные электроны, как в случае Bi ($N_{\text{VII}}\text{O}_4\text{O}_5 - 101$ эВ). Если такой металл находится в связанном состоянии, то величина пика на спектре производной dN/dE не является количественной мерой тока оже-электронов [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученную атомарно-чистую поверхность исследуемого металла (рис. 1) или раствора и поверхность с окисным слоем при $T = 573$ К исследовали с использованием возможностей ЭОС и СХПЭЭ.

Для количественной интерпретации данных оже-анализа нами были выбраны наиболее яркие оже-пики: индий – $M_{\text{IV}}N_{4.5}N_{4.5} - 411$ эВ, висмут – $N_{\text{VII}}\text{O}_4\text{O}_5 - 101$ эВ, олово – $M_{\text{IV}}N_{4.5}N_{4.5} - 430$ эВ. Для этих спектров, записанных при одинаковых экспериментальных условиях, интенсивность оже-пиков In – $M_{\text{IV}}N_{4.5}N_{4.5} - 411$ эВ и Sn – $M_{\text{IV}}N_{4.5}N_{4.5} - 430$ эВ практически одинакова, а отношение $I_{\text{In}}/I_{\text{Bi}}$, равно 2.1. При расчете поверхностных концентраций $x_{\text{Bi}}^{(\sigma)}$ использовали уравнение, учитывающее матричный эффект, т.е. явление зависимости параметров оже-эмиссии от состава матрицы. Для проведения матричной коррекции в значениях поверхностной концентрации использовали такие физические параметры, как длина свободного пробега электрона, фактор обратного рассеяния, сечение ионизации внутренней оболочки и др. [7].

Исследования показали, что в температурном интервале 298–573 К для висмута, 298–773 К для олова и индия форма и энергетическое положение, выбранных нами оже-линий чистых металлов не зависят от температуры и не меняются при плавлении и кристаллизации. Оже-спектры, за-

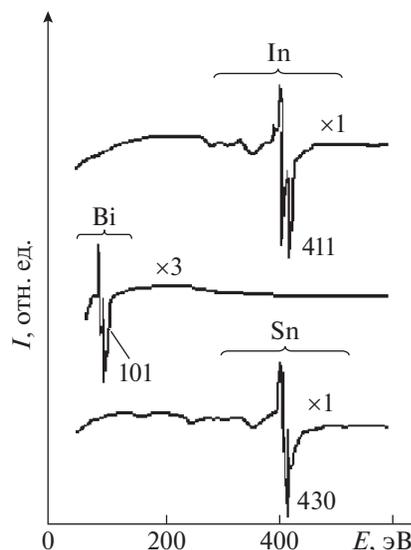


Рис. 1. Оже-спектры In, Sn, Bi после очистки поверхностей при $T = 573$ К.

писанные в экспериментах при измерениях поверхностного натяжения, практически ничем не отличались от спектров, записанных в вакууме 5×10^{-8} Па, если не считать некоторого роста уровня шума, что можно объяснить увеличением давления в камере оже-спектрометра.

Вначале нами было проанализировано состояние поверхности образца после воздействия кислородом с экспозицией в несколько десятков Лэнгмюр. Наиболее удобным для подобного анализа оказался сплав In–Bi (6.16 ат. % Bi, рис. 2). На рис. 2 демонстрируется влияние кислородной среды на значения поверхностной концентрации в бинарном растворе. Экспозиция поверхности сплава в кислороде, как видно из рис. 2, приводит к уменьшению концентрации поверхностно-активного компонента. Подобное снижение поверхностной активности висмута, также как в случае In–Pb [8], обусловлено соотношением скорости окисления индия и скорости его диффузии из объема на поверхность. По этой причине оксид висмута не может образовываться до тех пор, пока на поверхности есть доступный для окисления индий. Отсюда следует, что составом поверхности, получаемой после окисления, можно управлять, меняя либо композицию сплава при фиксированном давлении кислорода, либо давление кислорода при неизменном составе сплава. Аналогичная ситуация наблюдалась и для сплавов олово–висмут.

На рис. 3 представлены спектры характеристических потерь энергии первичными электронами с чистых поверхностей индия, олова и висмута при комнатной температуре. Все спектры были получены при энергии первичных электронов 100 эВ.

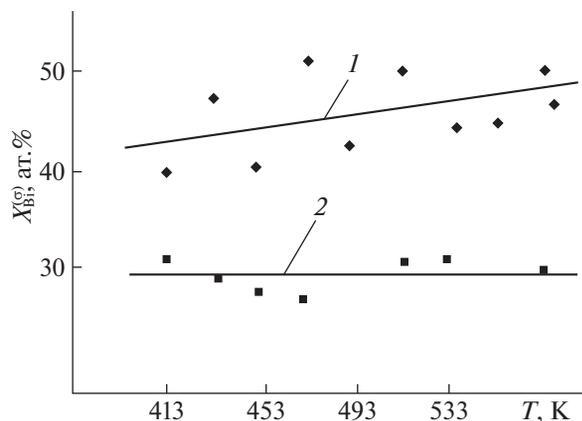


Рис. 2. Политермы поверхностной концентрации для сплава In–Bi (6.16 ат. % Bi): 1 – в вакууме 1×10^{-6} Па, 2 – в кислородной среде 1×10^{-4} Па.

Расчеты показали, что на спектре для индия пик 1 (рис. 3) соответствует потерям энергии (8.0 эВ), связанным с образованием поверхностных плазмонов. Для объемных плазмонов эта величина составляет 11.7 эВ (пик 2). И, наконец, пик 3 можно связать с двойным объемным плазмоном.

Спектр характеристических потерь для олова представлен на этом же рис. 3. Здесь пик 4 – потери, обусловленные ионизацией $4d_{3/2}$, $4d_{5/2}$ уровней олова, пик 3 – пик плазмонных потерь в объеме образца олова, пик 2 – поверхностные плазмоны, энергетическое положение пика 1 соответствует междузонным переходам в олове.

Для спектра энергетических потерь висмута (рис. 3) пик 4 – объемный плазмон, 3 – поверхностный плазмон, 1, 2 – потери, обусловленные ионизацией $6p_{1/2,3/2}$ и $6s_{1/2}$ соответственно.

Следует отметить высокую чувствительность спектров потерь энергии первичными электронами к поверхностным примесям. На рис. 4 показаны спектры для олова, полученные сразу после загрузки в камеру спектрометра и по мере удаления примесей. Из данных оже-анализа следует, что такая поверхность характеризуется поверхностным слоем из соединений типа CO, CH толщиной более монослоя (рис. 4, спектр 1). Удаление примесных атомов приводит сначала к появлению пиков двойного объемного плазмона (рис. 4, спектр 2), а затем одинарного объемного и поверхностного пиков плазмонных потерь (рис. 4, спектр 3). Последним на атомарно-чистой поверхности Sn проявляется низкоэнергетический пик, обусловленный междузонными переходами (рис. 4, спектр 4). Обращает на себя внимание практически одинаковое энергетическое положение пиков поверхностных плазмонных потерь на спектрах 3, 4, в то время как из литературы [9] из-

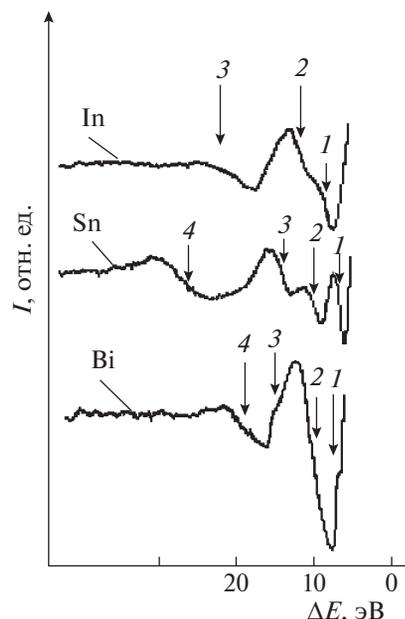


Рис. 3. Спектры характеристических потерь энергии первичными электронами для чистых In, Sn, Bi.

вестно, что с увеличением толщины примесных слоев энергия поверхностного плазмона уменьшается. Объяснить этот результат можно близостью к атомарно-чистому состоянию поверхности, характеризующейся спектром 3.

Результаты расчетов поверхностного состава $x_{Bi}^{(\sigma)}$ в сплавах In–Bi и Sn–Bi приведены на рис. 5, 6 соответственно. Построенные изотермы $x_{Bi}^{(\sigma)}$ (кривые 1 на рис. 5, 6) свидетельствуют о сегрегации висмута в поверхностных слоях сплавов. Концентрационная зависимость состава в поверхностных слоях для обеих систем является асимметричной относительно эквимольярного состава.

Как видно на рис. 5, 6 (кривые 2) на изотермах σ отсутствуют особые точки. Висмут поверхностно-активен и к индию, и к олову на всем интервале объемных концентраций.

Оценить температурную зависимость поверхностных концентраций удалось только для одного сплава In–Bi из-за высокой упругости паров висмута при температурах более 573 К (рис. 2).

Как отмечалось выше, в работе одновременно в одинаковых экспериментальных условиях оценивались $x_{Bi}^{(\sigma)}$ (ЭОС) и σ (метод лежащей капли). Полученные нами значения σ чистых In (694.6 мДж/м^2), Sn (638.1 мДж/м^2) и Bi (469.2 мДж/м^2) при 573 К выше литературных, приведенных соответственно в [10–12]. Изотермы σ двойных расплавов также лежат выше литературных данных. Причины различия можно

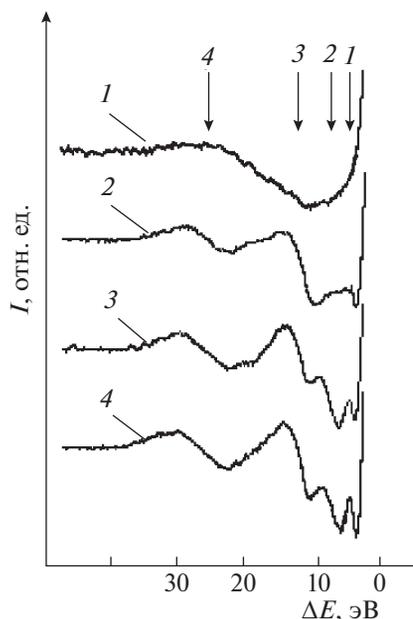


Рис. 4. Спектры характеристических потерь энергии для жидкого олова (773 К) после загрузки (спектр 1), на разных стадиях очистки поверхности (спектры 2, 3), для атомарно-чистой поверхности (4): пик 1 – междузонный переход, 2, 3 – поверхностный и объемный плазмоны соответственно, 4 – потери на ионизацию $4d_{3/2,5/2}$ уровней.

объяснить следующим образом. Поверхностное натяжение в методе лежащей капли определяется по размерам и форме капли, покоящейся на горизонтальной подложке. При термодинамическом равновесии форма капли определяется одновременным действием сил поверхностного натяже-

ния, разностью плотностей граничащих фаз, массой капли и ускорением силы тяжести [13]. Отсюда следует, что при измерениях требуется обеспечить симметричность капли и равновесное состояние в системе.

Первое условие в работе реализовано обычными приемами юстировки подложки, осветителя и фотоаппарата. Получить равновесное состояние в наших условиях было невозможно из-за непрерывной откачки и значительных различий в размерах капли и сверхвысоковакуумной камеры, что приводило к температурным градиентам между конструктивными элементами рабочей камеры спектрометра и образцом [4]. Еще одна методическая особенность наших экспериментов – очистка поверхности ионами аргона. В [3] показано, что подобная процедура может приводить к внедрению аргона в приповерхностные слои, что скажется на форме капли и соответственно на значениях σ . Как известно, в статических методах измерения σ состояние поверхности в измерительных ячейках не контролируется, хотя авторы считают поверхность образца чистой после прокатки металлов через систему капилляров [12]. В нашем случае отсутствие поверхностно-активных примесей строго контролировалось, что безусловно повлияло на полученные результаты.

Изучить влияние фазовых переходов на процессы сегрегации в исследованных двойных сплавах не удалось из-за особенностей диаграмм состояния. Но, анализ электронных спектров показал, что агрегатное состояние сплавов не влияет на профили пиков и их энергетическое положение как для оже-спектров, так и для спектров характеристических потерь.

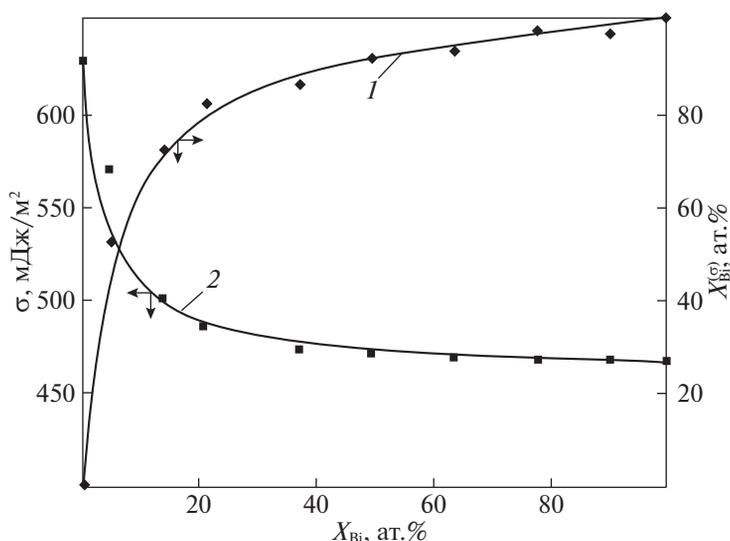


Рис. 5. Изотермы поверхностной концентрации (кривая 1) и поверхностного натяжения (кривая 2) сплавов In–Vi при 573 К.

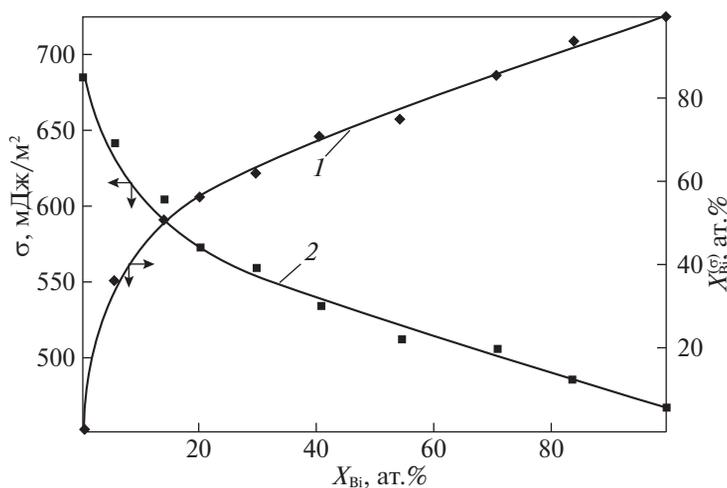


Рис. 6. Изотермы поверхностной концентрации (кривая 1) и поверхностного натяжения (кривая 2) сплавов Sn–Bi при 573 К.

Таким образом, в данной работе при исследовании методами ЭОС и СХПЭЭ процессов, происходящих на поверхности In, Sn, Bi и бинарных металлических систем In–Bi, Sn–Bi показано, что для изученных металлов отсутствует влияние фазового состояния на электронные спектры. Методом ЭОС установлено, что образование субмонослойных кислородных покрытий на поверхностях расплавов приводит к уменьшению концентрации поверхностно-активного висмута. По результатам измерения σ и данным ЭОС для расплавов с атомарно-чистыми поверхностями In–Bi, Sn–Bi построены зависимости “поверхностный состав – объемный состав”, “поверхностное натяжение – объемный состав”, из которых следует, что на всем интервале объемных концентраций поверхностно-активным является висмут.

Работа выполнена в рамках проекта № 2019-220-07-8022 Минобрнауки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аухотов О.Г. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1996. № 2. С. 5–22.
2. Palmberg P.W. // Anal. Chem. 1973. V. 45A. P. 549.
3. Аухотов О.Г., Аухотова И.Б., Алероев М.А. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1658.
4. Аухотов О.Г. Поверхностные характеристики *p*-металлов и их двойных сплавов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик: КБГУ, 1997. 147 с.
5. Аухотов О.Г., Аухотова И.Б. // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 6. С. 109.
6. Hall P.M., Morabito J.M., Conley D.K. // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 1.
7. Горелик В.А. // Электронная промышленность. М. МЭП СССР. 1978. № 11–12. С. 47.
8. Berglund S., Somorjai G.A. // Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 5537.
9. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности металлов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 399 с.
10. Ченцов В.П., Шевченко В.Г., Мозговой А.Г. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 3. С. 46.
11. Алчагиров Б.Б., Куршев О.И., Таова Т.М. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1453.
12. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г. // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41. Вып. 3. С. 470.
13. Адамсон Н.А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.