Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 532.613:669.154

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ИНДИЯ С АДсорбированным КИСЛОРОДОМ

М.А. Алероев, О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»
360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
oandi@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.006

Аннотация: В работе изучены спектры оже- и плазменных потерь поликристаллического индия до и после выдержки в среде кислорода. Исследована кинетика электронных состояний на поверхности индия с адсорбированными слоями кислорода (экспозиция в среде кислорода до 5000 Лэнгмюр и при атмосферном давлении при комнатной температуре). Показано, что выдержка в среде кислорода приводит к образованию упорядоченного оксидного слоя, состоящего из $In_2O_3 + In + O$.
Ключевые слова: поверхность, адсорбция, индий, оксид, энергия, спектроскопия, кислород, анализ, ион, связь, атом.

1. Введение

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, происходящие на их поверхностях, например, диффузии, диссоциации, миграции, адсорбции и ряда других [1]. Также важно изучение свойств адсорбированного слоя, являющегося низкоразмерной системой, с точки зрения фундаментальной физики.

В связи с этим, в настоящей работе была исследована кинетика электронных состояний на поверхности индия с адсорбированными слоями кислорода, то есть изучены начальные стадии образования оксидной пленки на поликристаллическом индии при дозах кислорода до 5000 Ленгмюр и при атмосферном давлении методом электронной оже-спектроскопии.

2. Методика эксперимента

Исследования проводили на сверхвысоковакуумном оже-спектрометре [2]. Рабочий вакуум в камере спектрометра был $5 \cdot 10^{-10}$ 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 $E_k = 600$ эВ (3 мкА/см^2)

при комнатной температуре в течение 60 мин. Критерием завершения процесса очистки было отсутствие на оже-спектрах пиков углерода и кислорода. Для удаления дефектов, возникающих в процессе ионной обработки, образцы отжигали при 140 °С в течение нескольких часов [3].

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.) и максимальный флюенс составлял 5000 L.

3. Результаты и их обсуждение

Оже-анализ показал, что для чистого индия характерны ярко выраженный дублет оже-пиков MNN –серии (см. 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 M_4 , M_5 на величину 7,6 эВ, а также пики – C (395,1 эВ), D (391,7 эВ), E (380,1 эВ).

Пик C очень незначителен и исчезает даже при небольших выдержках в сверхвысоком вакууме. В [4] были выполнены расчеты энергии объемных плазмонов для In в приближении свободных электронов, которая составила 11,7 эВ. Как известно, энергия поверхностного плазмона в 1,4 раза меньше энергии объемного плазмона и составляет 8,3 эВ. Сравнивая данные [4] с нашими спектрами можно утверждать, что энергетическое положение пиков ниже M –линий (C, D), соответствует образованию поверхностного и объемного плазмонов. Энергетическое положение пика при 380,1 эВ (пик E), 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 M – серии и пиков плазменных потерь. Однако для последних наблюдается резкое уменьшение амплитуды (см. рис. 2).

Рис. 1. Оже-спектры поверхности индия: 1 – атомарно-чистая поверхность, 2 – после экспозиции в среде кислорода (5000 L), Пик A – $M_V N_{4,5} N_{4,5}$, пик B – $M_{IV} N_{4,5} N_{4,5}$, C – поверхностный плазмон, D – объемный плазмон, E – двойной объемный плазмон.

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

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 (см. 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 (см. рис. 1, спектр 2). Начиная с экспозиции в 500 Ленгмюр (см. 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.

Рис. 3. Зависимости интенсивностей пиков индия $M_VN_{4,5}N_{4,5}$ (кривая 1) и пика F (кривая 2) от времени экспозиции поверхности индия в среде кислорода (0–5000 L).

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Кислород, как более электроотрицательный элемент, адсорбируясь на поверхность металла, будет заряжен отрицательно. Взаимодействуя с атомами на поверхности металла, он будет внедряться в приповерхностный слой. Очевидно, что характер и скорость процесса будет зависеть от величины теплоты испарения металла и энергии взаимодействия адатома с подложкой [5].

Уменьшение амплитуды пика F с экспозицией в среде кислорода, начиная с 3000 L, можно объяснить тем, что поверхностный 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 плазменных 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 [6].

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 атомарно-чистой поверхности в сверхвысоковакуумной камере спектрометра. Полученные результаты приведены на рис. 4, на котором кривая 1 характеризует изменение концентрации кислорода на поверхности со временем выдержки в среде кислорода, а кривая 2 – химический сдвиг по энергии ΔE MNN -пику.

Рис. 4. Зависимости отношения интенсивностей оже-пику I_O/I_{In} (кривая 1) и смещения по энергии оже-пика индия MNN (кривая 2) от времени выдержки атомарно-чистой поверхности индия в среде кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре.

4. Выводы

Выполненное исследование кинетики электронных состояний позволяет сделать вывод, что экспонирование поликристаллического индия в среде кислорода при комнатной температуре приводит к

образованию оксидного слоя, состоящего из $In_2O_3 + In$, над которым формируется слой химически несвязанного кислорода, толщина которого соизмерима со средней длиной свободного пробега электронов Оже M – серии для In .

Библиографический список:

1. **Калажоков, Х.Х.** Влияние температуры и адсорбции компонентов на поверхностные свойства простых металлов и их бинарных систем: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 20.06.2009: утв. 11.01.2010 / Калажоков Хамидби Хажисмелович. – Нальчик, 2009. – 272 с.
2. **Ашхотов, О.Г.** Исследование состава поверхности жидких растворов индий-свинец и олово-свинец методом ЭОС / О.Г. Ашхотов, А.А. Шебзухов, А.М. Кармоков // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 10. – С. 101-106.
3. **Зенгуил, Э.** Физика поверхности / Э. Зенгуил. – М.: Мир, 1990. – 536 с.
4. **Ашхотов, О.Г.** Поверхностные характеристики p –металлов и их двойных сплавов: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.14: защищена 20.06.1997: утв. 10.04.1998 / Ашхотов Олег Газизович. – Нальчик, 1997. – 147 с.
5. **Калажоков, З.Х.** Кинетика адсорбции кислорода на металлической поверхности индия и олова / З.Х. Калажоков, Н.С. Пономаренко, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // 7-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Санкт-Петербург, 5-11 апреля 2001: тезисы докладов. – СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2001. – С. 237-238.
6. **Оура, К.** Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

References:

1. **Kalazhokov, Kh.Kh.** Vliyanie temperatury i adsorbtsii komponentov na poverkhnostnye svoistva prostykh metallov i ikh binarnykh sistem: dis. ... dokt. fiz.-mat. nauk: 01.04.07: zashchishchena 20.06.2009: utv. 11.01.2010 / Kalazhokov Hamidbi Hazhismelovich. – Nal'chik, 2009. – 272 p.
2. **Ashhotov, O.G.** Issledovanie sostava poverkhnosti zhidkikh rastvorov indii-svinets i olovo-svinets metodom EOS / O.G. Ashhotov, A.A. Shebzuhev, A.M. Karmokov // Poverkhnost'. Fizika, himiya, mehanika. – 1982. – no. 10. – P. 101-106.
3. **Zenguil, E.** Fizika poverkhnosti / E. Zenguil. – M.: Mir, 1990. – 536 p.
4. **Ashhotov, O.G.** Poverkhnostnye harakteristiki metallov i ikh dvoynykh splavov: dis. ... dokt. fiz.-mat. nauk: 01.04.14: zashchishchena 20.06.1997: utv. 10.04.1998 / Ashhotov Oleg Gazizovich. – Nal'chik, 1997. – 147 p.
5. **Kalazhokov, Z.Kh.** Kinetika adsorbtsii kisloroda na metallicheskoj poverkhnosti indii i olova / Z.Kh. Kalazhokov, N.S. Ponomarenko, Kh.Kh. Kalazhokov, Kh.B. Hokonov // 7-ia Vserossii'skaia nauchnaia konferentsiia studentov-fizikov i molodykh uchenykh, Sankt-Peterburg, 5-11 aprelia 2001: tezisy` docladov. – St. Petersburg: St.-Peterburg. gos. un-t, 2001. – P. 237-238.
6. **Oura, K.** Vvedenie v fiziku poverkhnosti / K. Oura, V.G. Leefshits, A.A. Sarahnin, A.V. Zotov, M. Kataiama. – M.: Nauka, 2006. – 490 p.

**KINETICS OF ELECTRONIC SPECTRA OF SURFACE OF INDIUM WITH
ADSORBED OXYGEN**

M.A. Aleroev, O.G. Ashkhotov, I.B. Ashkhotova

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.006

Abstract: The spectra of Auger and plasmon losses of polycrystalline indium before and after aging in an oxygen medium have been studied. The kinetics of electronic states on the surface of indium with adsorbed layers of oxygen (exposure in an oxygen medium up to 5000 Langmuir and at atmospheric pressure at room temperature) is studied. It is shown that aging in an oxygen medium leads to the formation of an ordered oxide layer consisting of $In_2O_3 + In + O$.

Keywords: *surface, adsorption, indium, oxide, energy, spectroscopy, oxygen, analysis, ion, bond, atom.*

Алероев Муслим Ахмеджанович – аспирант кафедры электроники и информационных технологий института информатики, электроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Ашхотов Олег Газизович – д.ф.-м.н., профессор кафедры электроники и информационных технологий института информатики, электроники и компьютерных технологий, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Ашхотова Ирина Борисовна – к.т.н., доцент кафедры электроники и информационных технологий института информатики, электроники и компьютерных технологий, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Muslim A. Aleroev – postgraduate student, Department of Electronics and Information Technologies, Institute of Informatics, Electronics and Computer Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Oleg G. Ashkhotov – Dr. Sc., Professor, Department of Electronics and Information Technologies, Institute of Informatics, Electronics and Computer Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Irina B. Ashkhotova – Ph. D., Docent, Department of Electronics and Information Technologies, Institute of Informatics, Electronics and Computer Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov