

ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ЛУЧЕЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА

¹Черкесова Н.В.*, ¹Мустафаев Г.А., ²Мустафаев А.Г.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*natasha07_2002@mail.ru

В работе изучено влияния взаимодействия электронных и ионных лучей с поверхностью образцов на результаты профилирования поверхностных слоев оксидов титана. Проведено исследование зависимости отношения амплитуды пика кислорода к амплитуде пика титана от времени бомбардировки, на образцах из TiO₂ и из TiO. Показано, что электронная бомбардировка оксидной поверхности, происходящая одновременно с ионной бомбардировкой, стимулирует образование карбидов. Влияние электронной бомбардировки на стехиометрию поверхностных слоев зависит от того, производится ли распыление поверхности ионной бомбардировкой.

Ключевые слова: оксид титана, электронная бомбардировка, плотность ионного тока, стехиометрия, концентрация, напряжение модуляции, плотность электронного луча, адсорбции углерода.

EFFECTS OF THE INTERACTION OF ELECTRON AND ION BEAMS ON THE SURFACE PROPERTIES OF TITANIUM OXIDE FILMS

¹Cherkesova N.V., ¹Mustafaev G.A., ²Mustafaev A.G.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

The interaction of electron and ion rays with sample surfaces is investigated in relation to the findings of surface layer profiling in titanium oxides. The relationship between the ratio of the amplitude of the oxygen peak to the amplitude of the titanium peak and bombardment duration was investigated on TiO₂ and TiO samples. It is demonstrated that electron bombardment of the oxide surface, along with ion bombardment, promotes carbide production. The effect of electron bombardment on surface layer stoichiometry is determined by whether the surface has been sprayed with ions

Keywords: titanium oxide, electron bombardment, ion current density, stoichiometry, concentration, modulation voltage, electron beam density, carbon adsorption.

Введение

Пленки оксида титана играют ключевую роль в ряде электронных устройств, таких как мемристоры, фотовольтаические ячейки, накопители энергии, прозрачные электроды, газовые сенсоры и создание фотокатализаторов для очистки воды и воздуха [1–5]. Для исследования профиля концентрации элементов в поверхностных слоях метод оже-спектроскопии соединяют с методом распыления поверхностных слоев при бомбардировке иона инертных газов [6–10].

В работе изучено влияние взаимодействия электронных и ионных лучей с поверхностью образцов на результаты профилирования поверхностных слоев оксидов титана.

Результаты и обсуждение

Образцы устанавливались в сверхвысоковакуумной камере в одном положении, под углом 30° между плоскостью поверхности и направлением электронного луча анализатора. Пленочные образцы закреплялись с помощью молибденовой диафрагмы с диаметром отверстия 3 мм. Распыление через это отверстие приводило к образованию на поверхности образца кратера. Оже- спектры снимались на участки в центре кратера, причем диаметр электронного луча (10 мкм) был значительно меньше диаметра кратера. Плотность тока в падающем электронном луче находилось в пределах $0,025\text{--}13 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ при энергии электронов 5 кэВ. Ток электронов Оже измерялся цилиндрическим электродом, к которому прикладывалось напряжение модуляции до 5 эВ.

Для распыления использовались ионы аргона, бомбардировавшие поверхность образца под углом 90° . Перед началом экспериментов в камере достигалось давление $1,1 \times 10^{-9}$ мм рт.ст. Рабочее давление аргона составляло 3×10^{-5} мм рт.ст. Плотность ионного тока изменялась в пределах $30\text{--}140 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ при изменении энергии ионов от 2 до 5 кэВ. Для наблюдения за изменением формы пиков с изменением глубины поверхностных слоев использовался самописец. При этом относительный сдвиг пиков мог быть обнаружен с точностью 0,4 эВ. Пики в области энергий 381–386 эВ соответствовали титану, в области 508 эВ – кислороду, а в области 271 эВ – углероду.

Пленки TiO_2 создавались анодированием титановых подложек диаметром 15 и толщиной 1 мм. Исследовались также пленки TiO_2 , приготовленные испарением из нагреваемого электронным лучом тигля порошка TiO_2 и TiO и напылением на титановые подложки. Толщина этих пленок находилось в пределах $120 \text{ нм} \pm 3 \%$.

Влияние ионной бомбардировки (распыление) на результаты измерения спектров Оже изучалось путем анализа зависимости отношения Q амплитуды пика кислорода (508 эВ) к амплитуде пика титана (381 эВ) от времени бомбардировки. Эти зависимости приведены на *рис. 1*. Они снимались на образцах из TiO_2 и TiO .

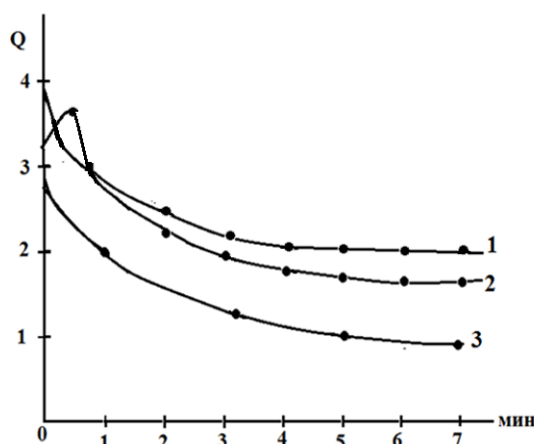


Рис. 1. Зависимости отношения амплитуды пика кислорода (508 эВ) к амплитуде пика титана (381 эВ) от времени бомбардировки, на образцах из TiO_2 (1 – анодированные пленки, 2 – пленки напыленные в вакууме), и из TiO (3 – пленки напыленные в вакууме)

Можно увидеть, что сначала Q уменьшается с увеличением времени бомбардировки, а затем принимает практически постоянную величину. Это величина зависит от стехиометрии оксида, а также от экспериментальных условий (от энергии электронов и плотности электронного тока). Так, например, в случае TiO_2 при энергии электронов 2 кэВ значение $Q = 2,5$, а при 0,5 кэВ величина $Q = 1,7$.

Аналогичные зависимости приведены на *рис. 2* для отношения R амплитуды пика титана (381 эВ) к амплитуде пика титана (414 эВ). Обозначения те же, что и на *рис. 1*.

Для разных оксидов отношение R уменьшается с течением времени, однако, его связь со стехиометрией не обнаруживается. Вместе с тем, R для титана (пунктирная линия) меньше, чем для оксидов. Из этого следует, что по величине R можно различать металлический титан и его оксиды, но ее нельзя использовать для отличия разных оксидов друг от друга.

Зависимости отношения Q от времени, снятые в отсутствие ионной бомбардировки при обработке поверхности электронным лучом показывают, что при постоянной плотности электронного луча Q почти не изменяется.

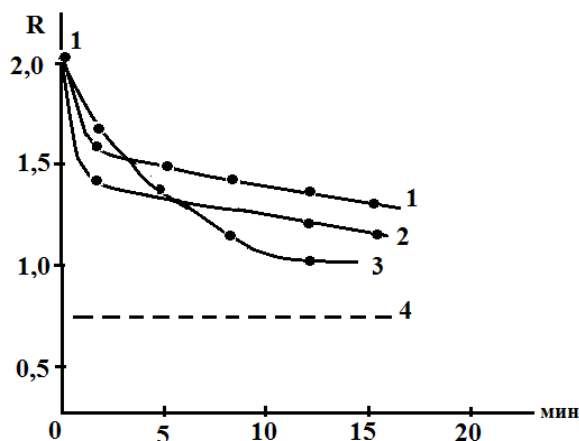


Рис. 2. Зависимости отношения амплитуды пика титана (381 эВ) к амплитуде пика титана (414 эВ) от времени бомбардировки, на образцах из TiO_2 (1 – анодированные пленки, 2 – пленки напыленные в вакууме), и из TiO (3 – пленки напыленные в вакууме), 4 – Ti

Исследования профиля пленок на глубину от времени, измеренные в процессе ионной обработки пленок оксида титана, образованных на воздухе, показывает, что в случае пленок, образованных на воздухе, величина Q непрерывно уменьшается до нулевого значения, соответствующего металлическому титану. Для анодированных пленок TiO_2 , полученных при напряжении на подложке 15 и 30 В, после начального падения наблюдается стабилизация величины Q в течение некоторого периода времени.

При профилировании пленок оксидов титана обнаруживаются углеродные загрязнения, играющие важную роль. В частности, при определенных условиях наблюдается образование трудно распыляемых карбидов, изменяющих отношение Q . Так, при исследовании пленки TiO_2 толщиной 60 нм, на которую воздействует электронный луч плотностью $13 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, замечено, что включение ионного луча (энергия ионов 2 кэВ) приводит к быстрому изменению амплитуд всех пиков оже-спектра, но через 1 мин устанавливается постоянная величина пиков кислорода и углерода, а пик титана продолжает медленно расти. Отключение ионного луча (прекращение распыления) приводит к медленному восстановлению углерода (пик углерода растет). После одновременного отключения электронного и ионного лучей адсорбция углерода не наблюдается. Однако при последующем включении электронного луча пик углерода снова растет. Включение затем ионного луча, как и прежде, приводит к стабилизации пика углерода. Из этих экспериментов следует, что электронная бомбардировка оксидированной поверхности вызывает увеличение содержания на поверхности углерода.

В тех же условиях проводились эксперименты на образцах из титана с очищенной ионной бомбардировкой поверхностью. При бомбардировке ионами Ag^+ с энергией 2 кэВ высота пиков остается постоянной. После отключения ионного луча наблюдается слабое снижение высоты пика титана и рост пиков углерода и кислорода. Дальнейшая ионная бомбардировка приводит к удалению углерода и кислорода и к стабилизации пика титана. При одновременном прекращении ионной и электронной бомбардировки пики углерода и кислорода возрастают в отличие от случая оксидированной поверхности, когда пик углерода остается постоянным.

Форма пиков углерода, снятых при ионной бомбардировке титановой и оксидированной поверхности, свидетельствуют об образовании карбидов. Она отлична от формы пика углерода, снятого до начала ионной бомбардировки, который соответствует адсорбированному углероду.

Влияние адсорбции углерода во время анализа на профиль его распределения исследовалось при распылении пленок TiO_2 толщиной 40 нм с большой и малой скоростью.

При большой скорости распыления (энергия ионов) 2 кэВ, ток – $140 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$) в пленке содержится значительно меньше углерода, чем при малой (энергии ионов) – 0,5 кэВ, ток – $30 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$). В последнем случае пик углерода достигает определенной величины, которая остается постоянной, пока в

области переходной зоны от оксида к металлу не начинается его дальнейший рост. Такой характер изменения величины пика углерода свидетельствует о том, что содержание углерода в пленке определяется адсорбционным процессом. Для уменьшения влияния этого процесса на результаты исследования профиля пленок необходимо производить анализы с достаточно высокой скоростью распыления. Однако, как известно [6, 7], использование ионов высоких энергии ведет к снижению разрешающей способности на глубину. Этот эффект также наблюдался при исследовании пленок TiO_2 . В качестве критерии разрешающей способности на глубину принималась ширина переходной зоны оксид-металл Δl . Для определения Δl измерялся в период времени Δt , за который высота пика кислорода снижалась на определенную величину. Ширина переходной зоны рассчитывалась по формуле $\Delta l = v \Delta t$, где v – скорость распыления пленки. Измерения показали, что Δl увеличивается с увеличением толщины пленки и энергии бомбардирующих ионов. Вместе с тем уменьшение энергии ионов ниже 1 кэВ уже не приводит к увеличению разрешающей способности на глубину.

Из анализа полученных результатов следует, что первоначальное распыление поверхностных слоев пленок оксидов титана приводит к удалению адсорбированных молекул (CO , H_2 , O_2 и др.). Об этом свидетельствует, например, быстрое уменьшение пика углерода при распылении. При энергии ионов 2 кэВ и токе 30 мА скорость распыления пленки TiO_2 составляет $6,5 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Следовательно, адсорбированные слои удаляются менее, чем за 1 мин. С другой стороны, величина Q (см. рис. 1), измеряемая при той же энергии ионов, изменяется в начальный период времени медленно, что характерно для систем, в которых происходит преимущественное распыление одного компонента. Поскольку Q уменьшается с увеличением времени распыления, то таким преимущественно распыляемым компонентом в случае оксидированного титана является ион кислорода.

Эффект медленного изменения Q в начальный период процесса распыления имеет существенное значение при изучении стехиометрии тонких пленок оксидов титана. При анализе пленок толщиной менее 10 нм пленка может быть удалена до того, как Q достигнет постоянного значения, т. е. начальное уменьшение Q перекрывается уменьшением Q вследствие достижения границы раздела оксид – металл. Задачу определения измерения стехиометрического состава таких тонких пленок с глубиной, по-видимому, нельзя решить методом обычной оптической спектроскопии. Причина этого следует в эффекте преимущественного распыления, меняющем состав анализируемых слоев. Для пленок толщиной более 10 нм этот метод дает возможность получить информацию о стехиометрии пленок путем сравнения со стандартными образцами.

Влияние электронной бомбардировки на стехиометрию поверхностных слоев зависит от того, производится ли распыление поверхности ионной бомбардировкой. В отсутствие распыления наблюдается только небольшое изменение Q под действием электронной бомбардировки, а абсолютная величина этого изменения зависит от плотности электронного луча. Известно [8, 9], что электронная бомбардировка поверхности приводит к десорбции или, в случае оксидов, к восстановлению. Однако проведенные эксперименты не указывают на существование в заметных размерах восстановления поверхностных слоев. Следует при этом заметить, что электронная бомбардировка вызывает уменьшение пика титана (414 эВ), что может свидетельствовать о частичном восстановлении оксидной поверхности, но может также происходить под влиянием адсорбции.

Как уже отмечалось, электронная бомбардировка оксидной поверхности, происходящая одновременно с ионной бомбардировкой, стимулирует образование карбидов. Механизм этого процесса включает, по-видимому, взаимодействие между адсорбированным углеродсодержащими соединениями (CO или углеводородами), активной поверхностью оксидов титана и потоком электронов. Следует заметить, что на чисто металлической титановой поверхности образование карбидов происходит независимо от наличия или отсутствия электронной бомбардировки. Это связано с тем обстоятельством, что титан является сильным восстановителем. Учитывая, что электронная и ионная бомбардировка обладает также восстанавливающим действием, можно аналогичным образом объяснить образование карбидов на распыляемой поверхности титана.

Образование карбидов может влиять на результаты измерения профилей пленок различным образом. По этой причине наблюдаемые при небольшой скорости распыления профили могут не соответствовать действительным. Образование карбидов может также изменять отношение высот пиков кислорода и титана, искажая стехиометрию оксидных пленок. И, наконец, образование карбидов приводит,

по-видимому, к уменьшению разрешающей способности на глубину, поскольку карбиды плохо распыляются. Чтобы снизить образование карбидов в процессе анализа, необходимо работать с высокой плотностью ионного тока и поддерживать в экспериментальной камере низкое давление углеродсодержащих газов.

Выводы

Показано, что отношения амплитуды пика кислорода к амплитуде пика титана от времени бомбардировки зависит от стехиометрии оксида, а также от экспериментальных условий (от энергии электронов и плотности электронного тока).

При профилировании пленок оксидов титана при определенных условиях наблюдается образование трудно распыляемых карбидов, изменяющих отношение амплитуды пика кислорода к амплитуде пика титана.

Электронная бомбардировка оксидированной поверхности происходящая одновременно с ионной бомбардировкой, стимулирует образование карбидов.

Показано, что влияние электронной бомбардировки на стехиометрию поверхностных слоев зависит от того, производится ли распыление поверхности ионной бомбардировкой.

Библиография

1. Калыгина В.М., Егорова И.М., Прудаев И.А., Толбанов О.П. Механизм проводимости пленок оксида титана и структур металл–TiO₂–Si // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, № 8. С. 1036.
2. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. V. 238, N 5358. P. 37.
3. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials // Chem. Rev. 2014. V. 114, N 19. P. 9919.
4. Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы: сборник научных трудов. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7.
5. Ochiai T., Fujishima A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13, N 4. P. 247.
6. Бриггса Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
7. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с.
8. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 564 с.
9. Еловигов С.С. Электронная спектроскопия поверхности и тонких пленок: учеб. пособие. М.: МГУ, 1992. 94 с.
10. Никитенков Н.Н. Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной физики. Томск: ТПУ, 2012. 202 с.