Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i2.420

Изменение состава и электронной структуры поверхности Ti при термическом окислении и имплантации ионов O_2^+

З.А. Исаханов[*,1], И.О. Косимов[1], Ш. Ахунов[1], А.С. Халматов[1], А.А. Абдуваитов[2], Д.А. Ташмухамедова[2], Б.Е. Умирзаков[2]

[1] Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2] Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100174, Ташкент, Узбекистан

Received 27.02.2023, revised 01.06.2023.

*Corresponding author: e-mail za.isakhanov@gmail.com, Phone: +998 93 565-10-89

С использованием методов порошковой рентгеновской дифрактометрии, вторичной ионной масс-спектроскопии, оже-электронной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии упруго отраженных электронов изучены состав, плотность электронных состояний валентной зоны и параметры энергетических зон толстой пленки TiO_2, полученной термическим окислением, и нанопленки TiO_2 после имплантации ионов O_2^+ в Ti и последующего отжига. Показано, что пленки TiO_2 с толщиной 3 мкм имеют по всей глубине строгий стехиометрический состав. В случае ионно-имплантированного Ti образуется слой, состоящий из оксидов типа TiO_2, TiO и несвязанных атомов Ti и O. После отжига при T=800 К в течение 30 мин формируется однородная пленка TiO_2 с толщиной ~25–30 Å. Показано, что в спектре фотоэлектронов TiO_2 имеются три максимума, обусловленные возбуждением электронов из гибридизированных 4s, 4p уровней Ti с 2p уровнями кислорода. Установлено, что ширина запрещенной зоны нанопленки TiO_2 составляет ~3.1 эВ, а значение сродства к электрону χ = 3.8 эВ.

Ключевые слова: ионная бомбардировка, электронная структура, ширина запрещенной зоны, гибридизированные состояния, масс спектры, спектры упруго-отраженных электронов, оже-пик.

Using the methods of powder X-ray diffraction, secondary ion mass-spectroscopy, Auger electron spectroscopy, photoelectron spectroscopy, and spectroscopy of elastically reflected electrons, the composition, density of electron's state in the valence band, and parameters of the energy bands of a thick TiO_2 film obtained by thermal oxidation and TiO_2 nanofilms obtained by O_2^+ ion implantation in Ti and subsequent annealing were studied.. It is shown that the TiO_2 film with a thickness of 3 μm has a strict stoichiometric composition over its depth. In the case of ion-implanted Ti, a layer is formed consisting of oxides of the TiO_2 and TiO types and unbound Ti and O atoms. After annealing at T = 800 K for 30 min, a uniform TiO_2 film with a thickness of ~25–30 Å was formed. It is shown that the TiO_2 photoelectron spectrum has three maxima due to the excitation of electrons from the hybridized 4s, 4p Ti levels with 2p oxygen levels. It has been established that the band gap of the TiO_2 nanofilm is ~ 3.1 eV, and the electron affinity value is χ = 3.8 eV.

Keywords: ion bombardment, electronic structure, band gap, hybridized states, mass spectra, spectra of elastically reflected electrons, Auger-peak.

I. Введение

В последнее время создание и конструрование наноструктур на основе оксидов металлов привлекает пристальное внимание исследователей в связи с их специфическими электронными и оптоэлектронными свойствами, а также благодаря широкому применению в промышленности и технике [1]. Среди различных оксидов металлов наноструктуры диоксида титана (TiO_2) наиболее

популярны из-за их уникальных свойств для оптики, электроники, фотохимии и биологии, а также возможности на его основе изготовлять фотогальванические устройства [2, 3], сенсоры температур [4], литий-ионные аккумуляторы [5], сенсибилизированные красителем солнечные элементы [6, 7] и оптические преобразователи и фотокатализаторы [8–15]. Различные методы были использованы для улучшения фотокаталитических свойств диоксида титана. Легирование TiO_2 металлами и неметаллами также вносит значительный вклад в улучшение фотокаталитических свойств наноматериала диоксида титана [10-12].

В работе [16] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено смещение валентной зоны гетероперехода NiO/TiO_2, приготовленного на стеклянной подложке. Уровни ядра Ni 2p и Ti 2p использовали для выравнивания смещения валентной зоны гетероперехода p-NiO/n-TiO_2.

В [17] методом молекулярной динамики проведено исследование влияния ориентации межфазной границы Ti-Al на интенсивность взаимной диффузии при твердофазном и твердожидкофазном контактах. При твердофазном контакте важным феноменом, оказывающим влияние на интенсивность взаимной диффузии, оказалось образование, вследствие несовпадения решеток Ti и Al границы зерен в Al, параллельной межфазной границе.

Для получения наноразмерных фаз и слоев оксидов и других соединений на поверхности металлов и полупроводников широко используется метод низкоэнергетической ионной имплантации в условиях сверхвысокого вакуума [18-22]. Однако такие исследования в случае Ti проводились недостаточно. В данной работе впервые изучены состав и электронная структура нанопленок TiO_2, полученных имплантацией ионов O_2^+ в Ti в сочетании с отжигом.

II. Методика проведения экспериментов

В качестве объектов исследования использовали хорошо полированные поликристаллические образцы Ti толщиной $L \sim 0.8$ мм и поверхностным диаметром 1.2 см. Перед ионной имплантацией образцы поликристаллического Ti обезгаживали при $T = 900$ К в течение 8–10 часов при вакууме не хуже 10^{-7} Па. Окисление проводили прогревом Ti в атмосфере кислорода с давлением $\sim 5\times10^{-3}$ Па и бомбардировкой ионами O_2^+ с E_0=1 кэВ при дозе насыщения $D_H=2\times10^{17}$ см$^{-2}$. Начиная с D_H, увеличение D практически не приводит к изменению состава, структуры и свойств ионно-имплантированных слоев. Исследования проводили методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (XRD-6100), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС) и исследованием зависимости коэффициентов упруго отраженных электронов R и истинно вторичных электронов δ в области энергии первичных электронов E_p = 1–20 эВ при давлении остаточных газов не более 10^{-7} Па. Профили распределения атомов по глубине h определяли методом ОЭС в сочетании с послойным травлением поверхности ионами Ar^+ с E_0 = 2 кэВ под углом 5–10° относительно поверхности образца. Технологическая камера прибора позволяла проводить очистку поверхности материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также проводить низкоэнергетическую ионную имплантацию с различным флюенсом от 10^{13} до 10^{17} см$^{-2}$. Энергетические зависимости коэффициентов ВЭЭ (σ), УОЭ (R) и спектры УФЭ записывали (при комнатной температуре мишеней) на самописце и воспроизводили с погрешностью не более 1%. Разброс по энергиям электронов в первичном пучке составлял 0.5 эВ.

III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры чистого Ti и Ti с пленкой TiO толщиной 3 мкм, полученные порошковым рентгеновским дифрактометром XRD-6100. Расшифровка пиков приведена на дифрактограммах. Видно, что на дифрактограмме чистого Ti обнаруживаются малоинтенсивные пики TiO_2. На дифрактограмме TiO/Ti в основном обнаруживаются только пики, характерные для TiO.

На рис. 2 приведены начальные части оже-спектров чистого Ti и Ti, имплантированного ионами O_2^+ и после прогрева при T = 800 К в течение 30 мин. Видно, что интенсивность оже-пика $M_{23}VV$ Ti после ионной имплантации уменьшается в 3–4 раза, и вблизи него появляются интенсивные пики, характерные для нестехиометрических оксидов TiO_2 (E = 22 эВ), TiO (E = 25 эВ). После прогрева при T = 800 К

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

интенсивность пика TiO_2 резко увеличивается, а пики TiO и Ti почти не обнаруживаются. Можно полагать, что на поверхности Ti формируется пленка TiO_2 с хорошей стехиометрией. Для определения толщины пленки TiO_2 нами исследовались профили распределения атомов O по глубине *h* системы TiO_2/Ti (рис. 3).

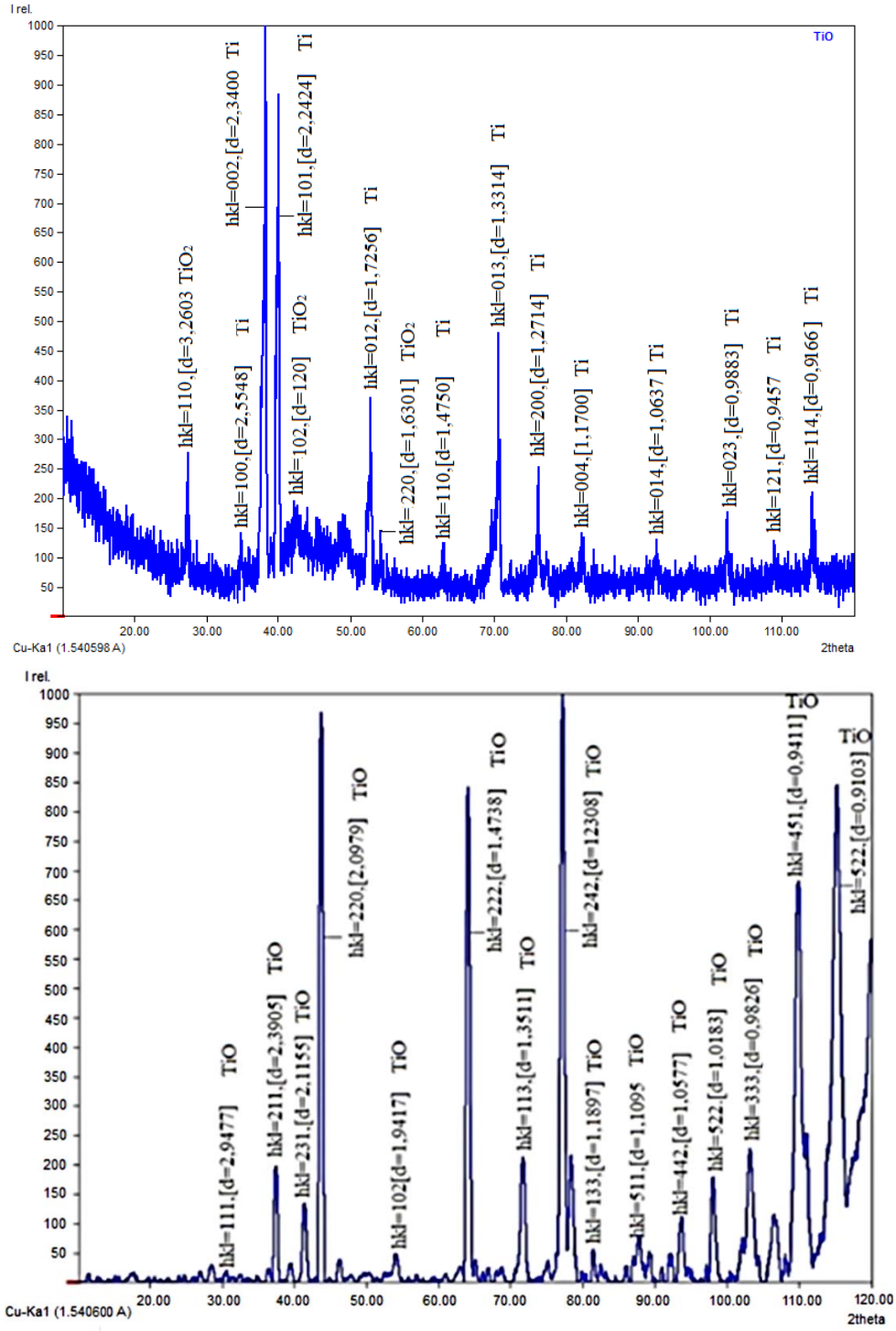


Рисунок 1. Дифрактограммы, снятые порошковым рентгеновским дифрактометром образца чистого Ti (верхний рисунок) и образца TiO/Ti с поверхностной окисной пленкой TiO толщиной 3 мкм (нижний рисунок).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

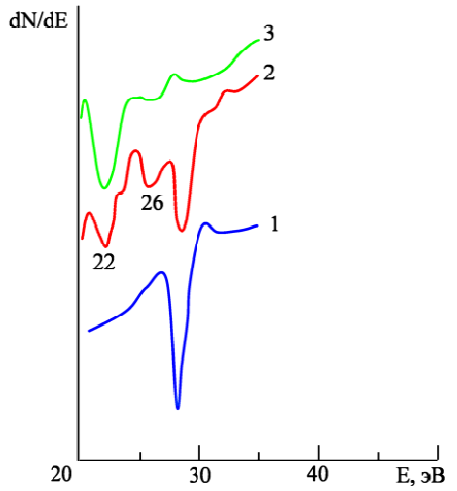


Рисунок 2. Влияние имплантации ионов O_2^+ с E_0 = 1 кэВ при $D = 2\times10^{17}$ см$^{-2}$ и последующем отжиге при T = 800 К на оже-пик $M_{23}VV$ титана: 1 – Ti; 2 – после ионной имплантации; 3 – после прогрева.

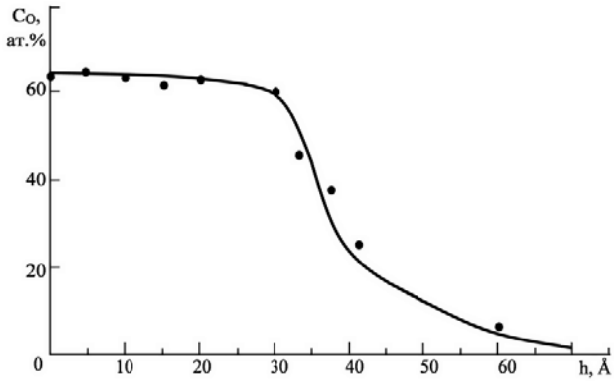


Рисунок 3. Профиль распределения атомов O по глубине системы TiO_2/Ti.

Из рис. 3 видно, что толщина пленки TiO_2 составляет ~25–30 Å и на границе TiO_2/Ti формируется переходной слой толщиной ~30–35 Å. Для получения информации об электронной структуре (плотности состояний валентных электронов и параметров энергетических зон) нанопленки TiO_2 использованы методы УФЭС и СУОЭ.

На рис. 4 приведены спектры фотоэлектронов чистого Ti и Ti с нанопленкой TiO_2, снятые при $h\nu$ = 10.8 эВ. Видно, что на кривой энергетического распределения (КЭР) фотоэлектронов Ti обнаруживается два максимума при энергиях $E_{св}$ = –1 и –3.2 эВ, по-видимому, обусловленных возбуждением электронов из 4s и 3d состояний Ti. На КЭР фотоэлектронов TiO_2 обнаруживается три максимума, вероятно, обусловленных возбуждением электронов из гибридизированных уровней 4s, 3p титана с 2p уровнями кислорода.

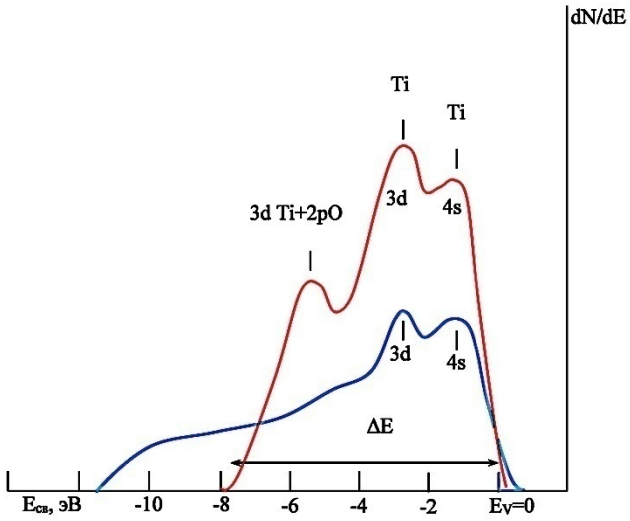


Рисунок 4. Фотоэлектронные спектры Ti и Ti с пленкой TiO_2/Ti.

По УФЭС можно определить значение фотоэлектронной работы выхода Ф, соответствующей энергетическому интервалу от потолка валентной зоны E_v до уровня вакуума $E_в$. Значение Ф = E_v определяется по формуле:

$$\Phi = h\nu - \Delta E,$$

где ΔE – полная ширина спектра. Из рис. 4 видно, что для TiO_2 Ф ≈ 6,4 эВ. Положение уровня Ферми титана и TiO_2 совпадает друг с другом, и она равна $E_F \approx 4{,}2$ эВ.

В таблице приведены основные зонно-энергетические параметры нанопленки TiO_2/Ti толщиной 25–30 Å.

Таблица 1. Энергетические зоны Ti и пленки TiO_2/Ti Ti, а также параметр сродства к электронуχ.

Образец	E_v, эВ	E_F, эВ	E_g, эВ	χ, эВ
Ti	4.2	4.2	0	4.2
TiO_2/Ti	6.9	4.1	3.1	3.8

Из таблицы видно, что пленка TiO_2 является широкозонным полупроводником. Значение E_g нанопленки TiO_2 толщиной 25–30 нм немного ниже, чем для сравнительно толстых пленок (3.2–3.3 эВ).

Таким образом показано, что низкоэнергетическая и высокодозная имплантация ионов O_2^+ в Ti в сочетании с отжигом позволяет получить

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

однородные поликристаллические нанопленки TiO_2/Ti. Впервые изучены плотности состояний валентных электронов и определены параметры зон пленок TiO_2 толщиной 25–30 Å.

Метаданные

Changing composition and electron structure of Ti surfase under thermal oxidation and O_2^+ implantation

Z.A. Isakhanov[1], I.O. Kosimov[1], Sh. Akhunov[1], A.S. Khalmatov[1], A.A. Abduvaitov[2], D.A. Tashmukhamedova[2], B.E. Umirzakov[2]

[1]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]Tashkent State Technical University, Universitetskaya str. 4, 100095, Tashkent, Uzbekistan

Using the methods of powder X-ray diffraction, secondary ion mass-spectroscopy, Auger electron spectroscopy, photoelectron spectroscopy, and spectroscopy of elastically reflected electrons, the composition, density of electron's state in the valence band, and parameters of the energy bands of a thick TiO_2 film obtained by thermal oxidation and TiO_2 nanofilms obtained by O_2^+ ion implantation in Ti and subsequent annealing were studied.. It is shown that the TiO_2 film with a thickness of 3 μm has a strict stoichiometric composition over its depth. In the case of ion-implanted Ti, a layer is formed consisting of oxides of the TiO_2 and TiO types and unbound Ti and O atoms. After annealing at T = 800 K for 30 min, a uniform TiO_2 film with a thickness of ~25–30 Å was formed. It is shown that the TiO_2 photoelectron spectrum has three maxima due to the excitation of electrons from the hybridized 4s, 4p Ti levels with 2p oxygen levels. It has been established that the band gap of the TiO_2 nanofilm is ~ 3.1 eV, and the electron affinity value is χ = 3.8 eV.

Keywords: ion bombardment, electronic structure, band gap, hybridized states, mass spectra, spectra of elastically reflected electrons, Auger-peak.

Литература (References)

[1] G.R. Patzke, F. Krumeich, and R. Nesper. Angewandte Chemie–International Edition, **41**, No.14, 2446 (2002).
[2] Z.X. Ge, A.X. Wei, J. Liu, W. Zhao, and C.B. Liu. Journal of Inorganic Materials **25**, No.10, 1105 (2010).
[3] H. Chen, W.Y. Fu, H.B. Yang, P. Sun, Y.Y. Zhang, L.R. Wang, W.Y. Zhao, X.M. Zhou, H. Zhao, Q. Jing, X.F. Qi, and Y.X. Li. Electrochimica Acta **56**, No.2, 919 (2010).
[4] F.A. Baron, L.B. Shanidze, M.B. Rautskiy, Yu.L. Mikhlin, A.B. Lukyanenko, S.O. Konovalov, F.B. Zelenov, P.V. Shvets, A.Yu. Goykhman, N.V. Volkov, A.S. Tarasov. Pis'ma v Jurnal Texnicheskoi Fiziki **48**, No.20, 39 (2022).
[5] Y.K. Zhou, L. Cao, F.B. Zhang, B.L. He, and H.L. Li. Journal of Electrochemical Society **150**, No.9, A1246 (2003).
[6] P. Charoensirithavorn, Y. Ogomi, T. Sagawa, S. Hayase, and S. Yoshikawa. Journal of Crystal Growth **311**, No.3, 757 (2009).
[7] M. Anpo. Bulletin of the Chemical Society of Japan **77**, No.8, 1427 (2004).
[8] B.Q. Su, Y.J. Ma, Y.L. Du, C. Yang, and C.M. Wang. Journal of Electrochemical Society **155**, No.10, F213 (2008).
[9] Y. Xie. Electrochimica Acta **51**, No.17, 3399 (2006).
[10] G. Yan, M. Zhang, J. Hou, and J. Yang. Materials Chemistry and Physics **129**, No.1-2, 553 (2011).
[11] T.A. Pisarenko, V.V. Korobtsov, A.A. Dimitriev, V.V. Balashev, V.V. Jeleznov. Fizika Tverdogo Tela **8**, 1101 (2022).
[12] M. Zhang, J. Wu, D. Lu, and J. Yang. International Journal of Photoenergy, Article ID **8**, 471674 (2013). https://doi.org/10.1155/2013/471674
[13] R. Ciancio, E. Carlino, C. Aruta, D. MacCariello, F.M. Granozio, and U.S. Di Uccio. Nanoscale **4**, No.1, 91 (2012).
[14] Siyao Guo, Song Han, Haifeng Mao, Congcong Wu, Lichao Jia, Bo Chi, Jian Pu, Li Jian. Journal of Alloys and Compounds **544**, 50 (2012).
[15] I. Lee, J.B. Joo, Y. Yin, and F. Zaera. Angewandte Chemie International Edition **50**, No.43, 10208–10211 (2011).
[16] Z.H. Ibupoto, M.A. Abbasi, X. Liu, M.S. AlSalhi, and M. Willander. Journal of Nanomaterials No.24, 24 (2014).
[17] G.M. Poletaev, R.Yu. Rakitin. Fizika Tverdogo Tela **64**, No.4, 412 (2022).
[18] Z.A. Isakhanov, B.E. Umirzakov, M.K. Ruzibaeva, S.B. Donaev. Technical Physics **60**, No.2, 159 (2015).
[19] B. Umirzakov, M. Ruzibaeva, Z. Isakhanov, R. Erkulov. Technical Physics **64**, No.6, 881 (2019).
[20] Z.A. Isakhanov, I.O. Kosimov, B.E. Umirzakov, R.M. Erkulov. Technical Physics **65**, No.1, 114 (2020).
[21] B.E. Umirzakov, Z.A. Isakhanov, G.Kh. Allaerova, R.M. Erkulov. Technical Physics Letters **47**, No.1, 11 (2021).
[22] G.Kh. Allaerova, D.A.Tashmukhamedova, R. Djabbarganov, B.E. Umirzakov. Poverhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnie i Neytron. Issledovaniya **15**, No.1, 93 (2021)

Термал оксидланиши ва O_2^+ ионларининг имплантацияси натижасида Ti сиртининг таркиби ва электрон тузилиши ўзгаришлари

З.А. Исаханов[1], И.О. Косимов[1], Ш. Ахунов[1], А.С. Халматов[1], А.А. Абдуваитов[2], Д.А. Ташмухамедова[2], Б.Е. Умирзаков[2]

[1]ЎзФА У.А Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўч., 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети, Университет кўч. 2, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

Кукунли рентген нурлари диффракцияси, иккиламчи ион масс-спектроскопияси, Оже электрон спектроскопияси, фотоэлектрон спектроскопияси ва эластик акс эттирилган электрон спектроскопияси усулларидан

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

фойдаланган ҳолда, валентлик зонасининг электрон ҳолатларининг таркиби, зичлиги ва қалин плёнканинг энергия зоналари параметрлари. титан диоксидининг (TiO_2) термал оксидланишини ва Ti га O_2^+ ионларини имплантация қилиш ва кейинги қиздирилишдан кейин TiO_2 нанопленкалари ўрганилди. Қалинлиги 3 мкм бўлган TiO_2 плёнкалари бутун чуқурликда қаттиқ стохиометрик таркибга эга эканлиги кўрсатилган. Ti ион имплантация қилинган ҳолатда, TiO_2 ва TiO типидаги оксидлар ва боғланмаган Ti ва O атомларидан иборат қатлам ҳосил бўлади.T=800 K да 30 дақиқа давомида қиздирилгандан сўнг қалинлиги ~25-30 Å бўлган бир хил TiO_2 плёнкаси ҳосил бўлади. TiO_2 фотоэлектрон спектрининг гибридланган 4s, 4p Ti сатҳларидан 2p кислород сатҳидан электронларнинг қўзғалиши ҳисобига учта максималга эга эканлиги кўрсатилган. TiO_2 нанопленканинг тақиқланган зона кенглиги ~3,1 eB, электронга яқинлиги эса χ= 3.8 эВ эканлиги аниқланди.

Калит сўзлар: ионли бомбардировка, электронлар тузилиши, тақиқланган зона кенглиги, гибридланган ҳолати, масс-спектрлар, эластик акс этирилган электронларнинг спектрлари, оже-пик.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.