

## Состояние поверхности поликристаллического серебра после воздействия активированным кислородом

*О.Г. Ашхотов, С.А. Хубежов, И.Б. Ашхотова*

*Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова, г.Нальчик, Россия*

*oandi@rambler.ru*

На физико-химические свойства материалов значительно влияет состояние поверхностных слоев. В свою очередь, характеристики поверхности зависят, например, от процессов адсорбции из газовой среды. В работе методами in-situ исследованы поверхностные слои поликристаллического серебра, подвергнутого внешнему воздействию активированным кислородом из различных источников. В качестве источников активированного кислорода использованы пары воды при температуре 1073 К и ионный источник, позволяющий получить пучок ионов кислорода с энергией 100–300 эВ (5 мкА/см<sup>2</sup>). Установлено, что после обработки в поверхностных и приповерхностных слоях серебра помимо атомарного кислорода в состав AgO и Ag<sub>2</sub>O входят также молекулярный кислород и серебро в нульвалентном состоянии. Оценка отношения интенсивностей компонентных пиков серебра и кислорода позволяет сделать вывод о наличии ассоциативных форм кислорода в поверхностных слоях серебра. Зарегистрировано увеличение спин-орбитального расщепления для Ag 3d<sub>5/2</sub>–Ag 3d<sub>3/2</sub>, свидетельствующее о наличии на поверхности окисленных наночастиц серебра.

**Ключевые слова:** поверхность; адсорбция; серебро; ионы; спектроскопия; кислород; атом; молекула; окисление

**Для цитирования:** Ашхотов О.Г., Хубежов С.А., Ашхотова И.Б. Состояние поверхности поликристаллического серебра после воздействия активированным кислородом // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 6. – С. 620–624. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-620-624

## State of Surface of Polycrystalline Silver after Exposure to Activated Oxygen

*O.G. Ashkhotov, S.A. Khubezhov, I.B. Ashhotova*

*Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

*oandi@rambler.ru*

**Abstract:** The transition to the macro- and nanosized elements in semiconductor electronics significantly increases the contribution of the surface layers to physico-chemical properties of materials. In its turn, the surface characteristics are affected, for example, by the adsorption processes from gaseous medium, the interest in which in recent years has significantly increased with the development of catalysis and thin-film electronics. In connection with this studying the process of the oxygen adsorption and of its interaction with the surface of polycrystalline silver is urgent. In the work by in situ methods the surface layers of the polycrystalline silver, subjected to external action by the activated oxygen from various sources, have been investigated. As the activated oxygen

sources the water vapors at 1073 K temperature and the ion source, permitting to obtain a beam of the oxygen ions with 100–300 eV ( $5\text{mA}/\text{cm}^2$ ) energy have been used. It has been found that after processing in the surface and near-surface layers of silver, in addition to atomic oxygen in the composition of AgO and Ag<sub>2</sub>O, also, molecular oxygen and silver in zero-valence state had been present. An estimate of the ratio of the intensities of the component peaks of silver and oxygen has made it possible to conclude that there are the associative forms of oxygen in the silver surface layers. An increase in the spin-orbit splitting for Ag  $3d_{5/2}$ –Ag  $3d_{3/2}$  has been recorded, indicating the presence of the oxidized nanoparticles on the surface.

**Keywords:** surface; adsorption; silver; ions; spectroscopy; oxygen; atom; molecule; oxidation

**For citation:** Ashkhotov O.G, Khubezhov S.A., Ashhotova I.B. State of surface of polycrystalline silver after exposure to activated oxygen. *Proc. Univ. Electronics*, 2018, vol. 23, no. 6, pp. 620–624. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-620-624

Развитие гибкой электроники и гетерогенного катализа свидетельствует о том, что процессы взаимодействия кислорода с серебром требуют дальнейшего детального изучения. Известны два способа окисления серебра при низкой температуре: кислородом, активированным в газоразрядной плазме, и атомарным кислородом, полученным разными способами. В литературе описаны практически все способы получения атомарного кислорода, кроме одного – в водяной паровой фазе при высоких температурах, близких к температуре плавления серебра. В связи с этим в настоящей работе выполнены эксперименты по изучению окисления поликристаллического серебра после внешнего воздействия.

В работе использовалось серебро Ср 99,99 (ГОСТ 6836-2002). Образец, вырезанный в виде пластины  $10 \times 10 \times 1$  мм, обрабатывался механически (шлифовка и полировка пастой ГОИ и алмазной пастой АСМ12/1 ПВМХ) с последующей промывкой в полярных и неполярных растворителях, дистиллированной воде и сушкой в течение 2 ч при температуре 873 К. В результате получен образец с поверхностью 11 класса чистоты. На основании исследования микрошлифов сделан вывод о преимущественном размере зерен 10–15 мкм.

В качестве аналитических приборов использовались электронный оже-спектрометр (ЭОС) с энергоанализатором заряженных частиц типа «цилиндрическое зеркало» [1] и рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (РФЭС) «К-Alpha» Thermo Scientific с Al  $K\alpha_1$  рентгеновской линии возбуждения с энергией 1486,6 эВ. Для возбуждения вторичной электронной эмиссии в ЭОС применялась электронная пушка, с помощью которой формировался электронный пучок диаметром 0,5–1 мм при токах 0,5–1 мкА ( $0,5\text{--}1\text{ A}/\text{m}^2$ ) с энергией 1500 эВ. Выбранная плотность первичного тока обусловлена обнаруженными электронностимулированными явлениями при использовании потока электронов с плотностью тока более  $3\text{ A}/\text{m}^2$ . На РФЭС- и оже-спектрах анализировались следующие линии: Ag  $5s$ , Ag  $4d$ , Ag  $3d$ , O  $1s$ , а также оже-линии серебра  $M_{4,5}VV$ .

После получения атомарно-чистой поверхности образец выдерживался в течение 2 ч в паровой фазе при температуре 1073 К с последующим анализом указанными методами и ионным профилированием (Ag<sup>+</sup>,  $E = 500$  эВ,  $25\text{ мкА}/\text{см}^2$ , скорость травления  $0,2\text{ нм}/\text{с}$ ). По данным ЭОС- и РФЭС-анализа построены профили распределения компонентов по глубине, из которых следует, что кисло-

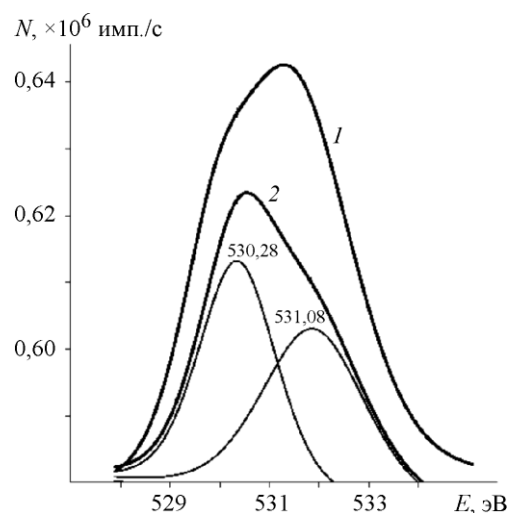


Рис.1. Профиль пика O  $1s$  с поверхности Ag после выдержки в течение 2 ч в паровой фазе при температуре 1073 К (кривая 1) и через 20 с ионного травления (кривая 2)

Fig.1. Profile of peak O  $1s$  from surface of Ag after holding for 2 hours in the vapor phase at 1073 K (curve 1) and after 20 s with ion etching (curve 2)

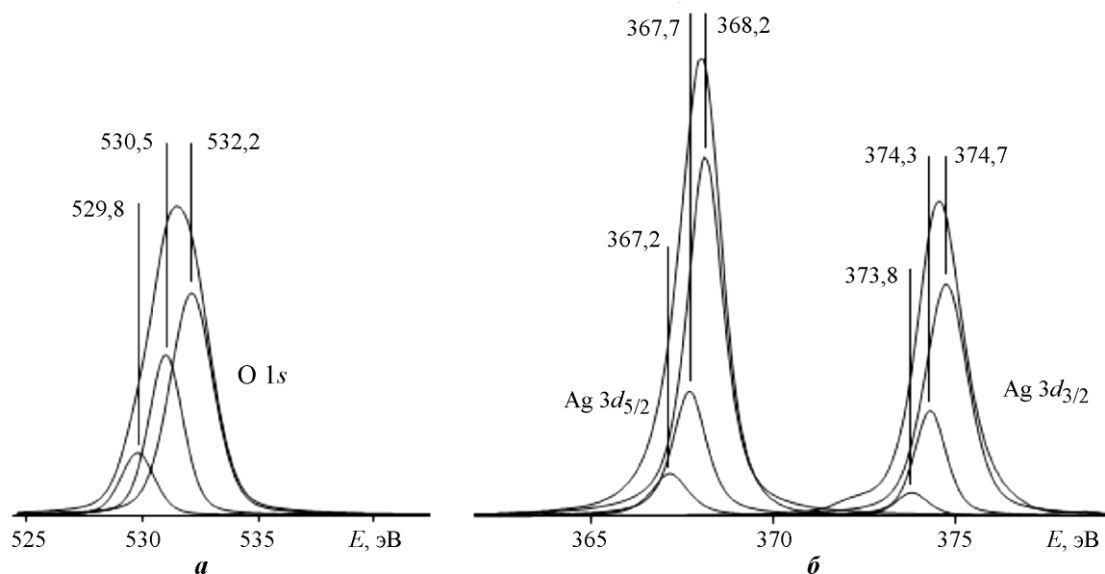


Рис.2. Спектры O 1s (а) и Ag 3d (б) с компонентным разложением, полученные после бомбардировки поверхности серебра ионами кислорода (100 эВ, 5 мкА/см<sup>2</sup>) в течение 2 ч  
 Fig.2. The spectra of O 1s (a) and Ag 3d (b) with component decomposition obtained after the bombardment of the silver surface with oxygen ions (100 eV, 5  $\mu$ A / cm<sup>2</sup>) for 2 hours

род наблюдается не только на самой поверхности, но и на глубине до 8 нм. На спектре, полученном с поверхности образца, отмечается пик O 1s с максимумом около 531,1 эВ (рис.1, кривая 1). Его полуширина на половине высоты (ПШПВ), равная 2,0 эВ, дает основание считать, что он может состоять из нескольких компонентов. Эта область спектра характерна для молекулярных форм кислорода. Следует отметить, что кислород в составе карбонатных, гидроксидных структур и адсорбированной воды также характеризуется пиками в этой области [2–4].

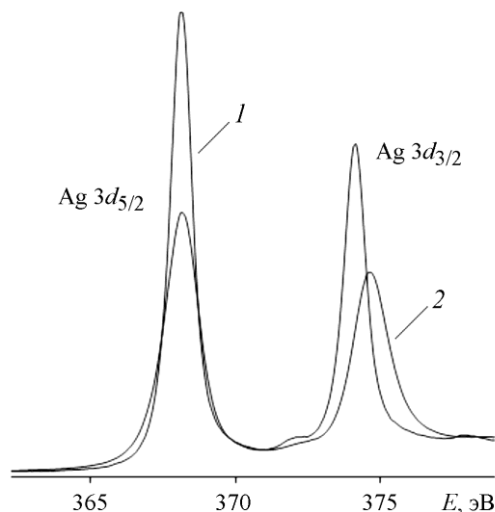


Рис.3. Спектры Ag 3d, полученные для атомарно-чистой поверхности серебра (кривая 1) и после обработки ее ионами кислорода (100 эВ, 5 мкА/см<sup>2</sup>) в течение 2 ч (кривая 2)

Fig.3. The Ag 3d spectra obtained for an atomically clean surface of silver (curve 1) and after treatment with oxygen ions (100 eV, 5  $\mu$ A / cm<sup>2</sup>) for 2 hours (curve 2)

Наличие ОН-групп и воды не исключено, однако влияние этих состояний должно быть незначительным, так как образец и камера, в которой проводили эксперименты, многократно отжигались. На спектрах после ионного травления имеется пик O 1s с ПШПВ, равной 1,5 эВ (рис.1, кривая 2) и максимумом около 530,3 эВ, который типичен для атомарного кислорода в составе Ag<sub>2</sub>O [2, 4].

Исключив воздействие водой и оставив только атомарный кислород, можно выяснить, что находится на поверхности образца – ОН-группы или молекулярный кислород. Для этого образец бомбардировался ионами кислорода с энергиями 100–300 эВ (5 мкА/см<sup>2</sup>) в течение 2 ч с регистрацией оже- и РФЭ-спектров. Идентифицированы три различных вида кислорода (рис.2,а) в соответствии с положениями пиков O 1s при энергиях связи 532,2; 530,5; 529,8 эВ. Причины появления пиков O 1s описаны в литературе и связаны с различными компонентами. В интервале энергий 531–532 эВ наблюдаются фотоэлектроны молекулярного кислорода [5, 6], поэтому пик 532,2 эВ отнесен к молекулярному кислороду. Пик с энер-

гией 530,5 эВ можно отнести к атомарному кислороду на поверхности и в приповерхностных слоях [7], а при энергии 529,8 эВ – к оксиду  $\text{Ag}_2\text{O}$ . На спектрах серебра (рис.2,б) для  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  можно выделить три пика с энергиями связи 367,2; 367,7; 368,2 эВ. В соответствии с литературными данными пик с меньшим значением энергии связи относится к серебру в составе оксида  $\text{AgO}$  [8, 9], второй пик – к  $\text{Ag}_2\text{O}$ , а положение третьего пика соответствует нуль-валентному состоянию серебра.

Эффект обработки серебра ионами кислорода проявляется также в сдвиге пика  $\text{Ag } 3d_{3/2}$  в сторону больших энергий на 0,5 эВ при неизменном энергетическом положении  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ . Это свидетельствует об увеличении спин-орбитального расщепления для  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ – $\text{Ag } 3d_{3/2}$  (рис.3).

Таким образом, результаты экспериментов показали, что после внешнего воздействия активированным кислородом в анализируемых поверхностных слоях серебра присутствует атомарный кислород в составе  $\text{AgO}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$ , молекулярный кислород, а также серебро в нуль-валентном состоянии. Из приведенных спектров видно, что амплитуды пиков, отнесенные к молекулярному кислороду и  $\text{Ag}^0$ , преобладают над пиками  $\text{Ag-O}$ . Данные различия интенсивностей компонентов спектров серебра и кислорода позволяют связать нуль-валентное состояние серебра с состояниями кислорода, характеризующимися энергиями связи 531–533 эВ, так как появление на спектре пиков  $\text{O } 1s$  с  $E > 531$  эВ указывает на возможность образования ассоциативных форм кислорода на серебре, т.е. структур  $\text{Ag}^0\text{-O}_x$  – пероксидных, супероксидных, озонидных [7]. Помимо этого, наблюдается смещение пика  $\text{Ag } 3d_{3/2}$  в сторону больших энергий на 0,5 эВ с соответствующим увеличением спин-орбитального расщепления для  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ – $\text{Ag } 3d_{3/2}$ , не характерным для структур типа  $\text{Ag-O}$ . Похожий результат получен в [10], где показано, что энергия связи на  $3d$ -уровне окисленных наночастиц серебра превосходит на 0,3–0,5 эВ значения, характерные для массивного серебра. Подобный эффект в виде положительных сдвигов фотоэлектронных линий относительно массивного серебра начинается с размеров менее 15–20 нм.

### Литература

1. Аишотов О.Г., Шебзухов А.А., Хоконов Х.Б. Изучение поверхности жидких металлов и сплавов методом электронной оже-спектроскопии // Доклады Академии наук СССР. – 1984. – Т. 274. – № 6. – С. 1349–1352.
2. Канчев В.В., Просвири И.П., Бухтияров В.И. Изучение структуры пленок  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$  методом РФЭС // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. – № 3. – С. 495–502.
3. Стадниченко А.И., Кошев С.В., Боронин А.И. Окисление поверхности массивного золота и исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состояний кислорода в составе оксидных слоев // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2007. – Т. 48. – № 6. – С. 418–426.
4. Стадниченко А.И., Сорокин А.М., Боронин А.И. Исследование наноструктурированных пленок оксида меди  $\text{CuO}$  методами РФЭС, УФЭС и СТМ // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49. – № 2. – С. 341–347.
5. Han J., Zemlyanov D.Y., Ribeiro F.H. Interaction of  $\text{O}_2$  with Pd single crystals in the range 1–150 Torr: oxygen dissolution and reaction // Surf. Sci. – 2006. – No. 600. – P. 2752–2761.
6. Heine C., Eren B., Lechner B.A.J., Salmeron M. A study of the  $\text{O}/\text{Ag}(111)$  system with scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy at ambient pressures // Surf. Sci. – 2016. – No. 652. – P. 51–57.
7. Кубис Л.С. Исследование методом фотоэлектронной спектроскопии металлических и окисленных наночастиц серебра и палладия: дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2011. – 147 с.
8. Bowker M. Plasma-induced oxidation of  $\text{Ag}(110)$  // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 155. – No. 2–3. – P. L276–L280.
9. Waterhouse G.I.N., Bowmaker G.A., Metson J.B. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone // Appl. Surf. Sci. – 2001. – Vol. 183. – No. 3–4. – P. 191–204.
10. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 2. – С. 167–181.

Поступило 19.06.2018 г.; принято к публикации 25.09.2018 г.

**Аишотов Олег Газизович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроники и информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (Россия, 360022, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173), oandi@rambler.ru

**Хубежов Сослан Арсенович** – аспирант кафедры электроники и информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (Россия, 360022, г. Нальчик, ул.Чернышевского, 173), soslan.khubezhov@gmail.com

**Аишхотова Ирина Борисовна** – кандидат технических наук, доцент кафедры электроники и информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (Россия, 360022, г. Нальчик, ул.Чернышевского, 173), oandi@rambler.ru

### References

1. Ashkhotov O.G., Shebzukhov A.A., Khokonov Kh.B. Study of the surface of liquid metals and alloys by the method AES. *Doklady AN USSR*, 1984, vol. 274, no. 6, p. 1349–1352. (in Russian).
2. Kanchev V.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. XPS for in situ study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions. *Zhurnal strukturnoy khimii = Journal of Structural Chemistry*, 2011, vol. 52, p. 94. (in Russian).
3. Stadnichenko A.I., Sorokin A.M., Boronin A.I. Oxidation of the polycrystalline gold foil surface and XPS study of oxygen states in oxide layers. *Vestnik Moskovskogo universiteta = Moscow university chemistry bulletin*, 2007, vol. 48, no. 6, p. 418. (in Russian).
4. Stadnichenko A.I., Sorokin A.M., Boronin A.I. XPS, UPS, and STM studies of nanostructured CuO films. *Zhurnal strukturnoy khimii = Journal of Structural Chemistry*, 2008, vol. 49, no. 2, p. 341–347. (in Russian).
5. Han J., Zemlyanov D.Y., Ribeiro F.H. Interaction of O<sub>2</sub> with Pd single crystals in the range 1–150 Torr: Oxygen dissolution and reaction. *Surf. Sci.*, 2006, no. 600, pp. 2752–2761.
6. Heine C., Eren B., Lechner B.A.J., Salmeron M. A study of the O/Ag(111) system with scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy at ambient pressures. *Surf. Sci.*, 2016, no. 652, pp. 51–57.
7. Kibis L.S. *The study by photoelectron spectroscopy of metallic and oxidized nanoparticles of silver and palladium*. Cand. chem. Sci. diss. Novosibirsk, 2011. 147 p. (in Russian).
8. Bowker M. Plasma-induced oxidation of Ag(110). *Surf. Sci.*, 1985, vol. 155, no. 2–3, pp. L276–L280.
9. Waterhouse G.I.N., Bowmaker G.A., Metson J.B. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, vol. 183, no. 3–4, pp. 191–204.
10. Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, no. 2, p. 167. (in Russian).

Submitted 19.06.2018; Accepted 25.09.2018.

### Information about the authors:

**Oleg G. Ashkhotov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Electronics and Information Technology Department, Berbekov Kabardino-Balkarian State University (Russia, 360022, Nalchik, Chernyshevsky str., 173), oandi@rambler.ru

**Soslan A. Khubezhov** – PhD student of the Electronics and Information Technology Department, Berbekov Kabardino-Balkarian State University (Russia, 360022, Nalchik, Chernyshevsky str., 173), soslan.khubezhov@gmail.com

**Irina B. Ashkhotova** – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Electronics and Information Technology Department, Berbekov Kabardino-Balkarian State University (Russia, 360022, Nalchik, Chernyshevsky str., 173), oandi@rambler.ru

### Уважаемые авторы!

**С правилами оформления и опубликования научных статей  
можно ознакомиться на нашем сайте:  
<http://ivuz-e.ru>**