

Študij začetne faze oksidacije Pb in zlitine In20Pb80

Study of the Initial Phase of Surface Oxidation of Pb and In20Pb80 Alloy

B. Praček¹, IEVT, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Raziskali smo začetno stopnjo oksidacije na površini čistega svinca in zlitine InPb med in po izpostavi kisikovi atmosferi v področju od 0.6×10^4 do 9×10^4 L pri temperaturah 298 K in 423 K. Vpeljana eksperimentalna metoda in AES profilna analiza omogočata spremljanje rasti zelo tankih plasti in oceno njihove debeline (reda velikosti 1 nm in več), kar je pomembno za tehnologijo spajanja optoelektronskih in elektronskih sestavnih delov.

Ključne besede: AES profilna analiza, oksidacija Pb, InPb

The initial phase of surface oxidation on the pure Pb and InPb alloy (20at.% In, 80 at.% Pb) was studied. The surface of Pb and PbIn alloy was exposed to pure oxygen in the range of 0.6×10^4 to 9×10^4 L at the temperatures of 298 K and 423 K. An experimental method based on AES was applied. This method enables the study of very thin films growth and determination of the thickness in the range 1 nm or more.

Key words: AES depth profile analysis, oxidation Pb, InPb

1 Uvod

Oksidacija kovin je pogost fizikalno-kemijski proces, ki je največkrat nezaželen. Z raziskavami smo zasledovali nastajanje, rast in debelino oksidnih plasti na površinah Pb in zlitine In20Pb80 pri nizkem tlaku kisika (1.33×10^{-3} Pa) in pri temperaturah 298 K in 423 K. V delu predstavljamo rezultate raziskav začetne stopnje oksidacije čistega Pb in zlitine In20Pb80.

2 Eksperimentalni del

Raziskave so potekale v spektrometru Augerjevih elektronov PHI, MODEL SAM 545 A, ki smo ga dodatno opremili z nosilcem, ki je omogočal ogrevanje vzorca, termočlenom, občutljivim UHV vakuumskim ventilom za vpust kisika. Vodniki in termočlen so prirejeni tako, da omogočajo premikanje vzorca na obstoječem manipulatorju¹. Oba vzorca Pb in PbIn 80/20 s polirano površino smo pritrdili na molibdenski grelni trak. Na hrbtno stran grelnega traku smo točkovno privarili termočlen Fe-CuNi, premera 0.1 mm. Pred vgradnjo v vakuumsko komoro spektrometra, smo sestavo vzorca zlitine preverili z EDX mikroanalizatorjem. Pred postopkom oksidacije, smo površino vzorcev očistili z dvema curkoma Ar⁺, energije 3 keV, na površini 3 mm x 3 mm, pri vpadnem kotu 47°. Oksidacija površine vzorcev je potekala pri konstantnem tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa in temperaturah 298 K in 423 K. Kisik (proizvajalec Messer Griesheim) je bil čistoče 99.998% O₂. Osnovni tlak v komori spektrometra je znašal 2.5×10^{-7} Pa in tlak Ar med ionskim jedkanjem 7×10^{-3} Pa. AES analize so

bile narejene s primarnim curkom elektronov energije 3 keV pri toku elektronov 0.5 μ A, s premerom curka okoli 40 μ m, in vpadnem kotu elektronov 30°. Nastale tanke oksidne plasti smo, do ponovno čiste površine jedkali z enim curkom Ar⁺, energije 1 keV, na površini 5 mm x 5 mm, pri vpadnem kotu ionov 47°. Hitrost jedkanja je pri teh parametrih znašala okrog 1 nm/min in je bila izmerjena na standardnih vzorcih večplastne strukture Ni/Cr. Za izračun koncentracije elementov smo njihove faktorje občutljivosti za Augerjev prehod izračunali iz standardne sestave oksidov na podlagi podatkov iz literature².

3 Rezultati

3.1 Oksidacija površine čistega Pb

Oksidacijo površine čistega Pb (99.98%), smo zasledovali pri izpostavi konstantnemu tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa v časovnem intervalu 10 minut (0.6×10^4 L), pri temperaturah 298 K in 423 K, ko je dosežena stacionarna sestava oksidne plasti.

Diagrama na **sliki 1** prikazujeta spremembo koncentracije svinca in kisika zaradi oksidacije površine pri temperaturah 298 K (a) in 423 K (b). Ugotovili smo, da se pri obeh temperaturah vzpostavi ravnotežje že po izpostavi kisiku 0.6×10^4 L, kjer je koncentracija kisika nekoliko višja na vzorcu Pb izpostavljenemu pri višji temperaturi, to je 423 K.

Profilna diagrama na **sliki 2** kažeta spremembo koncentracije kisika in svinca v površinski plasti svinca oksidirane pri temperaturi 298 K (a) in 423 K (b). Ocenjujemo, da je debelina oksidne plasti v obeh primerih okrog ene monoplasi (0.25 nm), vendar na vzorcu, izpostavljenemu višji temperaturi, najdemo sledi kisika nekoliko globlje kot na vzorcu, izpostavljenemu sobni temperaturi.

¹ Borut PRAČEK, dipl.inž.met.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
1111 Ljubljana, Teslova 30

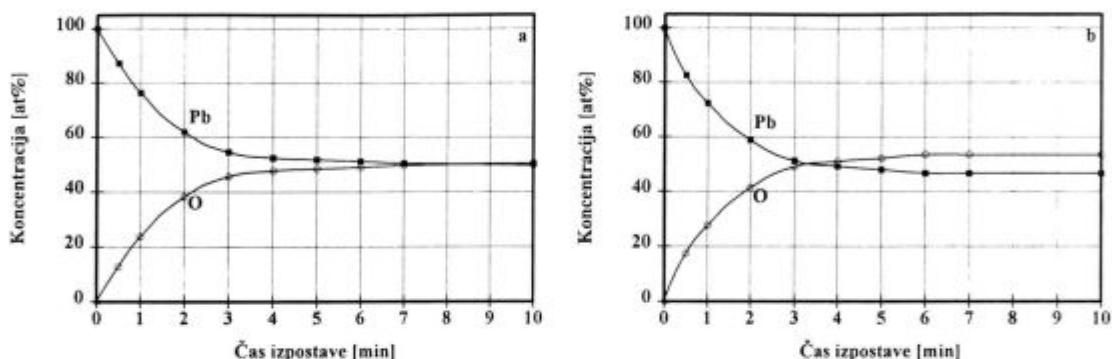
3.2 Oksidacija zlitine In20Pb80

Površino vzorcev zlitine smo oksidirali pri enakih eksperimentalnih pogojih kot Pb, pri temperaturah 298 K (slika 3a) in 423 K (slika 3b).

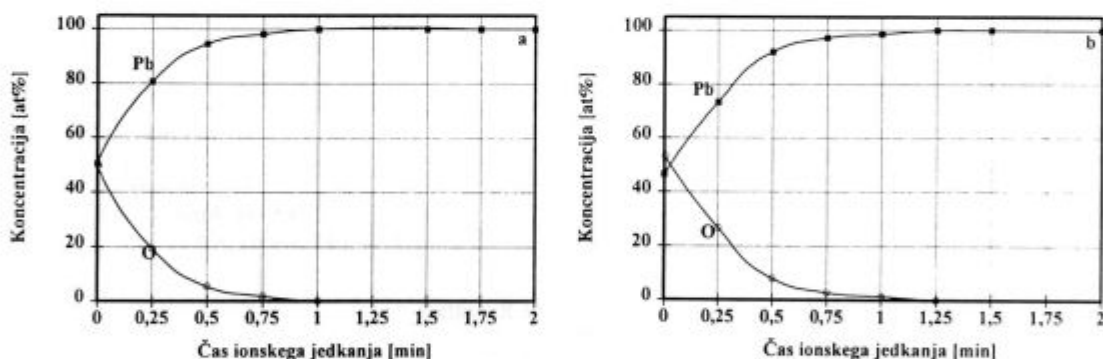
Primerjava obeh diagramov pokaže, da je na površini vzorca zlitine InPb, ki je bil izpostavljen kisikovi atmosferi pri višji temperaturi (0.6×10^4 L, 423 K), ugotovljena za tretjino povečana koncentracija In in odsotnost Pb. Indij difundira iz notranjosti vzorca proti površini, kjer se oksidira. Ravnotežna sestava In_2O_3 na površini zlitine PbIn je pri 423 K dosežena že pri izpostavi kisiku 0.6×10^4 L, kar lahko ocenimo iz diagramov na slikah 3a in 3b. Iz teh diagramov lahko tudi ocenimo, da je na površini vzorca zlitine PbIn, ki je bil izpostavljen kisikovi atmosferi pri sobni temperaturi (0.6×10^4 L, 298 K)

nastala mešanica oksidov $\text{PbO} + \text{In}_2\text{O}_3$ (14.3 at.% Pb, 28.6 at.% In in 57.1 at.% O) in da je pri povišani temperaturi nastal oksid In_2O_3 (40 at.% In in 60 at.% O).

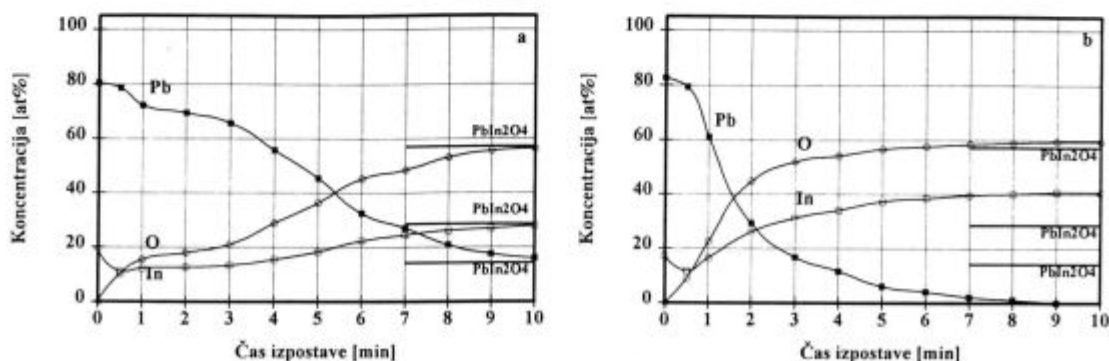
Profilna diagrama, ki kažeta razporeditev kisika, indija in svinca na vzorcih izpostavljenih kisiku 0.6×10^4 L, sta prikazana na sliki 4a za vzorec pri 298 K in na sliki 4b za vzorec pri 423 K. Tudi ta preiskava potrjuje prejšnje ugotovitve o nastanku mešanice oksidov PbO in In_2O_3 na površini vzorca izpostavljenega sobni temperaturi (slika 4a) ter pretežno In_2O_3 na površini vzorca izpostavljenega višji temperaturi. Difuzija In proti površini zlitine InPb pri temperaturi 423 K ima za posledico njegov primanjkljaj v področju tik pod oksidiranim predelom In_2O_3 (slika 4b). Nekoliko presenetljiva je ugotovitev, da je na vzorcu, izpostavljenem kisiku pri sobni temperaturi, plast mešanice oksidov PbO in In_2O_3 debela okrog 2.5



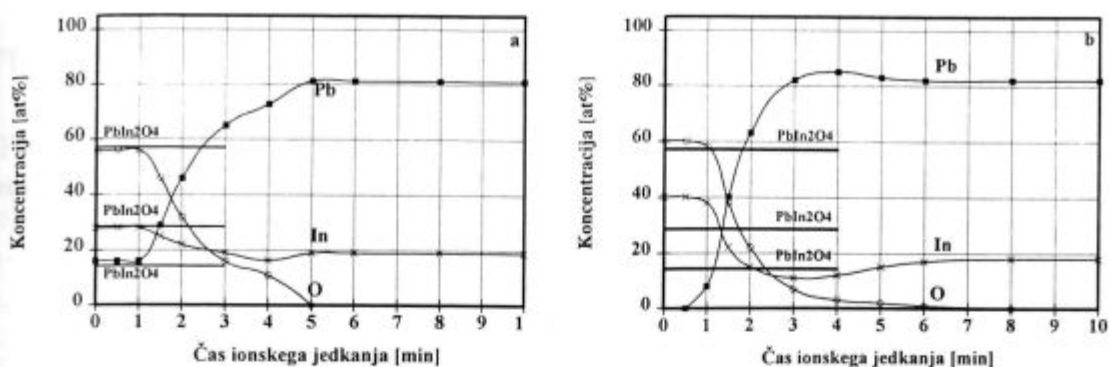
Slika 1: Hitrost oksidacije površine Pb pri temperaturah 298 K (a), 423 K (b) izpostavljene konstantnemu tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa
 Figure 1: Surface oxidation rate of Pb at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) at a constant oxygen pressure 1.33×10^{-3} Pa



Slika 2: AES profilna diagrama oksidne plasti na površini Pb nastale pri 298 K (a), in 423 K (b) in izpostavi kisiku 0.6×10^4 L.
 Figure 2: AES depth profile diagrams of oxide layer on the surface of Pb after oxidation at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) and exposed at 0.6×10^4 L O_2



Slika 3: Hitrost oksidacije površine zlitine InPb pri temperaturah 298 K (a), 423 K (b) izpostavljene konstantnemu tlaku kisika 1.33×10^{-3} Pa
 Figure 3: Surface oxidation rate of InPb alloy at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) at a constant oxygen pressure of 1.33×10^{-3} Pa



Slika 4: AES profila diagrama oksidne plasti na površini zlitine PbIn, nastale pri 298 K (a), 423 K (b) in izpostavi kisiku 0.6×10^4 L.
 Figure 4: AES depth profile diagrams of oxide layer on the surface of InPb alloy after oxidation at the temperatures 298 K (a), 423 K (b) and exposed at 0.6×10^4 L O

nm (– deset monoplasti), medtem ko je na vzorcu, izpostavljenemu kisiku pri temperaturi 423 K, oksidana plast In_2O_3 približno za petino tanjša, vendar pa kisik najdemo v manjši koncentraciji tudi še v notranjosti vzorca, na globini okrog 8 nm. Primerjava vzorcev Pb in zlitine InPb, oksidiranih v enakih pogojih, je pokazala v splošnem debelejšo oksidno plast na zlitini In₂₀Pb₈₀. V tehnologiji mehkega spajkanja optoelektronskih sestavnih delov so oksidne plasti na spajki PbIn vzrok za slabšo kvaliteto spojev, zato je tovrstne procese pri povišani temperaturi potrebno izdelati v dobrih vakuumskih pogojih in v najkrajšem možnem času.

4 Zaključek

Preiskave oksidacije površine svinca in za nas tehnično bolj zanimive zlitine In₂₀Pb₈₀ so pokazale, da se pri približno

istih pogojih izpostave, v atmosferi kisika 1.33×10^{-3} Pa, zlitina oksidira hitreje kot čisti Pb. Izpostava zlitine kisiku pri povišani temperaturi (0.6×10^4 L, 423 K), povzroči difuzijo In proti površini, tvorbo oksidne plasti na površini, ki je sestavljena pretežno iz In_2O_3 in je debela okrog 2 nm. Na površini vzorca zlitine In₂₀Pb₈₀ izpostavljenemu kisiku pri sobni temperaturi (0.6×10^4 L, 298 K) je plast mešanice oksidov PbO in In_2O_3 debela okrog 2.5 nm.

Literatura

- ¹ M. Jenko, B. Erjavec, B. Praček; *Vacuum UK*, 40, 1986, 41
- ² N. J. Chou, S. K. Lahiri, R. Hammer, K. L. Komarek; *J. Chem. Phys.*, 63, 1975, 6, 2758
- ³ M. Jenko, B. Praček *Vuoto* 20, 1990, 2, 350.