

На правах рукописи



Крымшокалова Джульетта Абугалиевна

**ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
P - МЕТАЛЛОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2015

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова на кафедре компьютерных технологий и интегральных микросхем

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Ашхотов Олег Газизович

Официальные оппоненты: Козаков Алексей Титович,
доктор физико-математических наук,
профессор каф. физики твердого тела
физического факультета Южного
федерального университета (ЮФУ),
заведующий лабораторией физики
поверхности Научно-исследовательского
института физики ЮФУ

Элимханов Джабраил Зайндиевич,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры теоретической физики
факультета физики и
информационно-коммуникационных
технологий Чеченского государственного
университета

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский
государственный университет им.
К.Л. Хетагурова»

Защита диссертации состоится 24 июня 2015 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 при ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан «__» мая 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ахкубеков Анатолий Амишевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время поверхность твердого тела является одним из важнейших объектов физических исследований, к которому приковано пристальное внимание многих ученых, работающих в разнообразных областях науки и техники. Многие интересные и практически важные технологические решения в микроэлектронике основываются на научных исследованиях в области физики, химии и механики поверхности твердых тел. Актуальность таких исследований обусловлена, прежде всего, тем, что на многие свойства микро- и наноразмерных элементов оказывают влияние процессы, происходящие на их поверхностях в начальный период их формирования, например, процессы диссоциации, миграции, адсорбции и десорбции, диффузии молекул, перераспределение компонентов в поверхностном слое вплоть до установления равновесия в системе. Трудно найти какой-либо раздел естественных наук, который так или иначе не пересекался бы с поверхностными явлениями. В науке о явлениях на поверхности к числу наиболее существенных процессов относится адсорбция. Поэтому теоретическому и экспериментальному исследованию этого процесса в зависимости от внешних условий посвящены многочисленные работы.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на имеющиеся успехи в исследованиях адсорбционных процессов на поверхности твердых тел, мало изученным эффектом для ряда технологически важных металлов на сегодняшний день является влияние электронного воздействия на процессы адсорбции. Бомбардировка поверхности электронами сопровождается адсорбцией частиц газовой фазы, как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. Это явление называют электронно-стимулированной адсорбцией (ЭСА). ЭСА может оказывать большое влияние на характер взаимодействия электронов с поверхностью твердого тела и играет важную роль во многих технологических процессах микро- и нанoeлектроники, таких как науглероживание, физическая и химическая адсорбция, окисление и др. ЭСА может оказывать существенное влияние на состояние адсорбированного слоя, которое необходимо иметь в виду, когда для анализа поверхности используется зондирование электронами, как это имеет место в широко используемых в настоящее время методах электронной спектроскопии и дифракции медленных и быстрых электронов.

Процессы адсорбции остаточных газов сверхвысоковакуумной камеры, кислорода и окисления поверхности многих полупроводников и металлов III и IV групп изучались многими, но влияние внешнего воздействия (в частности электронов) на указанные процессы на металлах Al, In, Sn, Tl, Pb практически не изучены.

Цель и задачи исследования. Целью данной диссертационной работы является исследование ЭСА газов на поверхности чистых p-металлов - Al, In, Sn, Tl, Pb. Цель работы достигалась решением следующих **основных задач**:

1. Анализ библиографической информации о влиянии электронного воздействия на процессы адсорбции.

2. Изучение методов диагностики поверхности и выбор наиболее подходящих для достижения поставленной цели, а также анализ условий экспериментов.
3. Изучение адсорбции из остаточной газовой среды ($P=1 \cdot 10^{-6}$ Па) на поверхности р-металлов и влияние электронов на указанные процессы.
4. Исследование кинетики адсорбции кислорода на поверхности Al, In, Tl, Sn, Pb при непрерывном электронном облучении и без него в зависимости от времени выдержки в среде кислорода при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па и комнатной температуре.

Научная новизна результатов исследования:

1. С использованием электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) *in situ* исследовалось влияние электронов с разной энергией и плотностью тока на состояние поверхности р-металлов при остаточном давлении $P=1 \cdot 10^{-6}$ Па, полученном безмаслянными насосами.
2. Исследовано взаимодействие ионов аргона с энергией ниже порога распыления с естественным оксидным слоем на поликристаллическом алюминии.
3. Изучена кинетика адсорбции кислорода на поверхности Al, In, Tl, Sn, Pb при непрерывном электронном облучении и без него в зависимости от времени выдержки в среде кислорода при давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па и комнатной температуре.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Работа представляет интерес для специалистов занимающихся экспериментальными исследованиями поверхностных свойств твердых тел в области нанoeлектроники - при разработке методов получения локальных (вплоть до наноразмерных) проводящих, полупроводниковых и диэлектрических покрытий, нанотехнологии - при ионном синтезе нанообъектов, например, квантовых точек.
2. Полученные результаты используются в учебном процессе в Кабардино-Балкарском государственном университете на факультете микроэлектроники и компьютерных технологий на курсах: 210100.62 Электроника и нанoeлектроника – «Современные методы диагностики материалов и компонентов микроэлектроники и твердотельной электроники»; 210104.65 Микроэлектроника и твердотельная электроника – «Электронная спектроскопия материалов и изделий электронной техники»; 210100.68 Электроника и нанoeлектроника – «Наноструктурная физика».

Методология и методы исследования. Экспериментальные исследования были направлены на изучение поверхностной структуры и состава Al, In, Tl, Sn, Pb в зависимости от режимов электронной бомбардировки в остаточной газовой среде и различных экспозициях в среде кислорода. Для осуществления этих исследований применялись хорошо зарекомендовавшие себя и проверенные методы диагностики поверхности: ЭОС, СХПЭЭ и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Научные результаты, выносимые на защиту:

1. На адсорбционные процессы на поверхности исследованных металлов могут влиять остаточная газовая среда, миграционные процессы с неочищенных участков, электронный зонд спектрометра, используемый для регистрации спектров.
2. Бомбардировка ионами аргона с энергией меньшей порога распыления естественного оксидного слоя на алюминии приводит к накоплению бомбардирующих ионов в междоузельных пустотах поверхности, в результате чего образуется пересыщенный твердый раствор из атомов мишени, бомбардирующих ионов аргона и азота, захватываемого ионным пучком из остаточного газа рабочей камеры спектрометра.
3. Скорость адсорбции кислорода на поверхности Al, In, Sn, Tl значительно возрастает при электронной стимуляции для всех изученных энергий. В этом случае при экспозициях до 5000 Л наблюдается только начальная стадия образования оксидного слоя на поверхности металлов - физическая и химическая адсорбция кислорода, за которой следует начальная стадия окисления, завершающаяся формированием промежуточного тонкого слоя, как правило, отличного от объемного оксида. Механизм роста субмонослойной пленки является послойным (механизм Франка ван дер Мерве).
4. ЭСА кислорода на поверхности Pb наблюдается только при облучении низкоэнергетическими электронами менее 300 эВ, а при энергиях стимулирующих электронов более 300 эВ наблюдается электронно-стимулированная десорбция (ЭСД).

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов, обоснованность защищаемых положений и сформулированных выводов, обеспечены проведением исследований с помощью проверенных методов анализа поверхности, использованием для экспериментов высокочистых металлов. В работе использовался комбинированный ЭОС/СХПЭЭ-спектрометр с энергоанализатором «цилиндрическое зеркало», который имеет встроенную электронную пушку, обеспечивающую падение электронного пучка под углом 43° к поверхности образца, остаточное давление в рабочей камере, которого измерялось ионизационным манометром МИ-27 вакуумметра ВИ-14, а состав остаточного газа - масс-спектрометром ИПДО-2.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, физически обоснованы и не противоречат современным представлениям в физике и химии поверхности.

Личный вклад автора. Цель и задачи диссертации были сформулированы и поставлены научным руководителем проф. Ашхотовым О.Г., который принимал участие в обсуждении выбора методов исследования и основных результатов работы. Экспериментальные измерения, обработка и интерпретация результатов выполнены диссертантом.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: X

всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС–10» (Екатеринбург, 2009, 2013, 2014), всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых и студентов «Современные проблемы радиоэлектроники» (Красноярск, 2010, 2012, 2013), XVI всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Волгоград, 2010), международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовых переходов» (ЛОО, 2012), всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы математики, информатики и физики» (Грозный, 2013), XI российский симпозиум «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Абхазия, Новый Афон, 2013), международная IEEE-Сибирская конференция по управлению и связи (Красноярск, 2013), международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Туапсе, 2013), международная научно-практическая интернет-конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития» (Одесса, 2013), международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы образования и науки» (Тамбов, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 работ, в том числе 9 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на русском языке и состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка использованной литературы (113). Общий объем диссертации 114 страниц, 53 рисунка, 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование актуальности темы, формулируются цель и задачи диссертационной работы, отмечается научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных по диссертационной тематике, а также результаты ряда авторов экспериментального изучения ЭСА кислорода на поверхности металлов и полупроводников. Рассмотрены основные экспериментальные методы изучения и механизмы электронно-стимулированной адсорбции.

Анализ рассмотренных работ ряда авторов показал, что ЭСА наблюдалась для многих простых молекул. Однако количественные данные весьма ограничены. В некоторых работах условия эксперимента описаны не полностью. Недостаточно изучено влияние ориентации подложки и вторичных электронов на ЭСА. Практически отсутствуют данные о влиянии низкоэнергетичных электронов на адсорбционные процессы.

Во второй главе описываются методы исследования поверхности, описание установок, использованных в настоящей диссертационной работе, объекты исследования и методика подготовки образцов к экспериментам.

Из множества спектроскопических методов в диссертационной работе для исследования поверхности металлов III, IV групп использовались ЭОС, СХПЭЭ и АСМ. ЭОС и СХПЭЭ были реализованы на комбинированной установке для комплексной диагностики поверхности, снабженной энергоанализатором заряженных частиц типа "цилиндрическое зеркало". Изображения поверхности получали с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) Интегра Аура (НТ МДТ) в полуконтактном режиме. Функциональная схема автоматизированного ЭОС/СХПЭЭ-спектрометра включает в себя сверхвысоковакуумный модуль с системой шлюзования, рабочую камеру, приборы питания, измерительную и вычислительную аппаратуру, обеспечивающую выбор метода, управление экспериментом и контроль за его ходом, сбор и накопление первичной информации, а также последующую математическую обработку. В качестве источника возбуждения вторичной электронной эмиссии в установке использовалась электронная пушка. Оже-спектры регистрировались в виде $dN/dE(E)$ путем электрического дифференцирования. Состав остаточной атмосферы (основные компоненты — H_2 , CO , CO_2 , H_2O) контролировали с помощью масс-спектрометра ИПДО-2. Для получения остаточной газовой среды с требуемым парциальным давлением кислорода в рабочую камеру через регулируемый цельнометаллический натекатель напускался кислород, давление которого измерялось ионизационным манометром ВИ-14.

В экспериментах нами использовались высокочистые поликристаллические металлы: олова - 99.999 ат.%, индия - 99.999 ат.%, таллия - 99,990 ат.%, свинца - 99.990 ат.% и алюминия - 99,995 ат.%.

Образцы указанных металлов, кроме алюминия, вырезались скальпелем из массивного куска размером $8 \times 8 \times 0.5$ мм и промывались последовательно в полярных и неполярных органических растворителях. Затем образцы, загружали в камеру спектрометра поверхности где подвергались ионной бомбардировке ($1-10$ мкА/см², $E=500 - 1500$ эВ, Ar^+) в течение 60 - 100 мин. с целью удаления атомов, появившихся на поверхности в результате контакта с атмосферой. Ионное травление проводили до тех пор, пока на спектрах не оставались только пики, обусловленные оже-переходами исследуемых металлов. Для удаления дефектов, возникающих в процессе ионной обработки образцы отжигали при $150 - 500$ °С в течении нескольких часов.

Для корректного исследования электронно-стимулированных адсорбционных процессов, вначале были изучены особенности влияния остаточной газовой среды ($1 \cdot 10^{-6}$ Па) на состояние поверхности, миграционные процессы с неочищенных участков образца при электронной стимуляции с различными дозами и без нее. Эти результаты представлены в **третьей главе**.

В качестве источника электронов для стимуляции адсорбции из остаточной газовой среды во всех экспериментах использовался электронный зонд, предназначенный для возбуждения вторичной электронной эмиссии при регистрации оже-спектров, но с более высокой плотностью тока.

Ниже приведены типичные результаты, полученные для олова. После получения атомарно-чистой поверхности регистрировались оже-спектры в

зависимости от времени выдержки под электронным пучком с энергиями 1400 - 1800 эВ при плотностях тока $J_p=1, 2, 3$ мкА/мм² (рисунки 1, 2). Видно, что при малых плотностях электронного тока наблюдается меньшая концентрация углерода на поверхности олова. Приведенные интенсивности оже-пиков углерода при разных плотностях тока монотонно растут, достигая максимального значения, после чего уменьшаются со временем.

Обращает на себя внимание, что плотность электронного тока не влияет на концентрацию кислорода на поверхности олова, которая практически одинакова для всех трех случаев (кривая 4 на рисунке 1). На спектрах, полученных при облучении поверхности электронами с энергией 1800 эВ, наблюдалось смещение оже-пиков олова в сторону меньших энергий на 3-4 эВ, причем начало сдвига пиков приходилось примерно на максимумы кривых приведенных интенсивностей оже-пиков углерода (кривые 1, 2, 3 на рисунке 1). Оже-пики олова возвращались в исходное энергетическое положение, если выдерживать образец в вакууме без электронного облучения в течение нескольких часов.

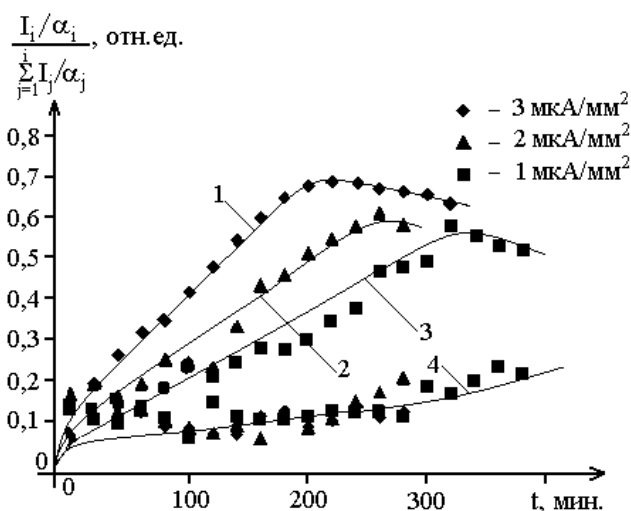


Рисунок 1. Приведенные интенсивности (I_i — интенсивности оже-пиков, α — фактор оже-чувствительности) оже-пиков углерода (кривые 1, 2, 3) и кислорода (кривая 4) при непрерывном облучении поверхности олова электронами $E_p=1800$ эВ с разной плотностью тока.

Аналогичные результаты были получены для разных энергий электронов ($E_p=1800$ эВ — кривая 1, 1600 эВ — кривая 2, 1400 эВ — кривая 3 на рисунке 2). Как и в предыдущем случае, электронное облучение практически не влияло на содержание кислорода в адсорбированном слое, но амплитуды оже-пиков кислорода, полученных при $E = 1800$ эВ были больше, чем для других энергий. Сдвиг оже-пиков олова в сторону меньших энергий не наблюдался при бомбардировке поверхности электронами с энергиями 1400 и 1600 эВ, причем видно, что для этих энергий также отсутствует перегиб на кривых 2, 3 (рисунок 2).

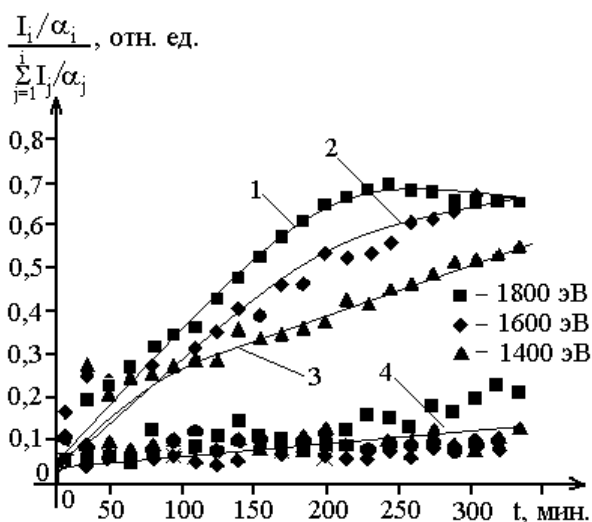


Рисунок 2. Приведенные интенсивности (I_i – интенсивности оже-пиков, α – фактор оже-чувствительности) оже-пиков углерода (кривые 1, 2, 3) и кислорода (кривая 4) при непрерывном облучении поверхности олова электронами с разной энергией и плотностью тока 3 мкА/мм^2 .

Рисунок 3 иллюстрирует влияние дозы электронного облучения на отношение интенсивностей I_C/I_{Sn} . Доза облучения регулировалась временем выдержки в сверхвысоком вакууме без электронной бомбардировки от максимальной при непрерывном облучении, до минимальной при выдержке в вакууме без облучения в течение 60 мин. Уровень $I_C/I_{Sn}=0.3$ соответствует монослойному покрытию. Непрерывная бомбардировка электронами поверхности олова дает резкий рост I_C/I_{Sn} (рисунок 3, кривая 1) начиная с 90 мин. Уменьшение дозы электронов приводит к смещению вправо кривой резкого роста (рисунок 3, кривые 2, 3, 4).

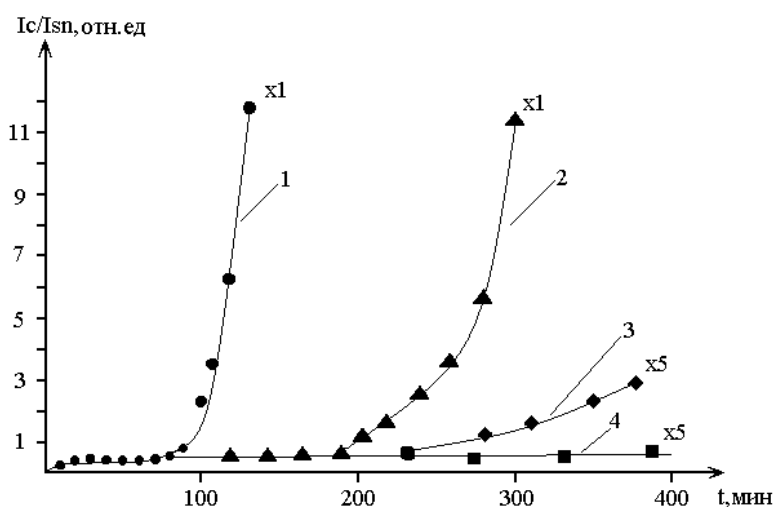


Рисунок 3. Отношение I_C/I_{Sn} в зависимости от времени выдержки в вакууме $1 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ образца олова (1 – непрерывная бомбардировка электронами, 2 - с выдержкой между облучением в течение 15 мин., 3 - с выдержкой в течение 30 мин., 4 - с выдержкой 60 мин.).

Анализ полученных нами результатов позволяет утверждать, что на поверхности и в надповерхностной области олова при облучении электронами наблюдается электронно-стимулированная диссоциация соединений СН и СО с последующей адсорбцией элементарного углерода на поверхность олова. Вклад в этот процесс, очевидно, вносят не только первичные, но и обратнорассеянные и вторичные электроны. Процесс образования адслоя на поверхности олова, зависящий от тока, энергии электронов, а также дозы воздействия, завершается в течение 200-300 мин. облучения.

Сложнее обстоит с интерпретацией энергетического сдвига оже-пиков олова, наблюдаемого для электронов с энергией 1800 эВ. Его можно объяснить методическими погрешностями, например, зарядкой исследуемой поверхности, но в этом случае мы бы наблюдали одинаковое смещение всех пиков на спектре. Подобные смещения оже-пиков обычно связывают с изменением химического окружения на исследуемой поверхности, особенно если в оже-процесс вовлечены валентные или близкие к ним электроны. Для углерода и кислорода наблюдаемые оже-пики относятся к группе KLL (или что то же самое KVV-переходам), а для олова – переход MNN (тоже близкий к валентным переходам). Значит, наблюдаемый эффект для олова может быть связан с образованием соединения олово-кислород. По-видимому, в сформированный слой углерода на поверхности олова толщиной около 2 нм внедряются и диффундируют к межфазной границе С-Sn атомы кислорода. Процесс диффузии при бомбардировке электронами завершается образованием монослоя оксида олова на межфазной границе олово-адслоя. Известно, что для β -олова характерны два оксида - низший метастабильный SnO и стабильный диоксид SnO₂. Диоксид олова для наших образцов мы наблюдали сразу после загрузки образцов в камеру оже-спектрометра. Низший оксид со структурой, близкой к структуре алмаза метастабильный, но сохраняет стабильность при эпитаксиальном контакте с α -оловом и обычно служит затравкой для перехода в α -фазу при охлаждении β -олова. Скорее всего в нашем случае в результате электронно-стимулированной диссоциации, адсорбции и последующей диффузии на межфазной границе углерод-олово образуется находящийся в термодинамически невыгодном состоянии по отношению к β -олову низший оксид. Со временем в сверхвысоком вакууме SnO распадается, о чем свидетельствует возврат пиков олова в исходное энергетическое положение. Если это так, то возникает вопрос, как удается пленке SnO с алмазоподобной структурой удержаться даже на некоторое время на неродственной поверхности с тетрагональной структурой β -олова. Очевидно, здесь главную роль играет вода, присутствующая в сверхвысоковакуумной камере оже-спектрометра если учесть, что у одной из модификаций воды - алмазоподобная структура с параметрами, близкими к параметрам решётки серого олова, по отношению к которому SnO стабилен.

Миграционные процессы наиболее ярко наблюдались для алюминия. На участке атомарно-чистой поверхности алюминия со временем выдержки в сверхвысоком вакууме (СВВ) наблюдался рост концентрации кислорода (рисунок 4), что можно объяснить миграцией кислорода с необработанных участков

образца и адсорбцией из остаточной газовой среды, которую к тому же может стимулировать электронное облучение, связанное с регистрацией оже-спектров. Мы попробовали рафинировать и проанализировать вклад каждого процесса. Для этого при очистке поверхности образца использовали сканирующую ионную бомбардировку.

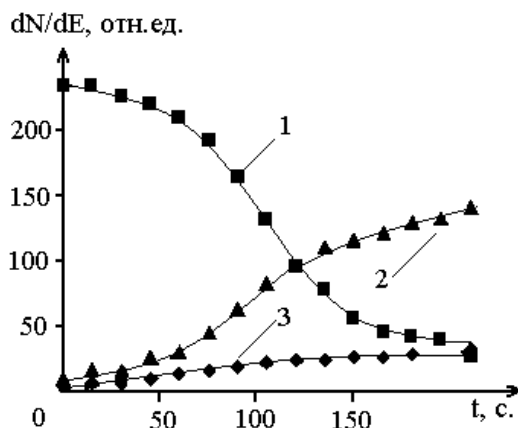


Рисунок 4. Изменение амплитуды оже-пиков алюминия, его оксида и кислорода в сверхвысоком вакууме ($1 \cdot 10^{-7}$ Па) со временем для атомарно-чистого участка образца алюминия. 1 - Al L_{2,3}VV, 2 – AlOO L_{2,3} L_{2,3} L_{2,3}, 3 - O KL₁L_{2,3}.

После подобной обработки миграция кислорода с необработанных участков не наблюдалась. Но, концентрация кислорода все же росла с увеличением дозы электронного облучения (рисунок 5). Экспонировались участки размером 1x1 мм дозами от 0.2 до 0.6 Кл/см². Было показано, что при электронных дозах менее 0.2 Кл/см² зависимость от электронной экспозиции отсутствует.

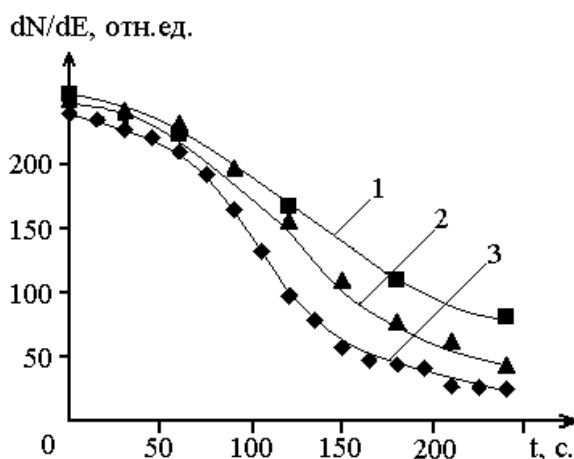


Рисунок 5. Изменение амплитуды оже-пика алюминия L_{2,3}VV со временем электронной экспозиции ($E_p=1400$ эВ, $I_p=1$ мкА) в вакууме с парциальным давлением кислорода $1 \cdot 10^{-7}$ Па. 1 - 0.2 Кл/см²; 2 - 0.4 Кл/см²; 3 - 0.6 Кл/см².

Во всех рассмотренных случаях появление кислорода на поверхности алюминия приводило к уменьшению оже-пика внутриаомного перехода

алюминия $L_{2,3}VV$ и соответствующему росту амплитуды оже-пика межатомного перехода $AlOO L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3}$ и $O KL_1L_{2,3}$, что свидетельствовало о образовании оксида алюминия.

Аналогичные результаты были получены и для других металлов - Tl , Sn , Pb . Полученные данные позволили сделать вывод, что для наших объектов исследования внешние воздействия, а именно остаточная газовая среда при давлении $1 \cdot 10^{-8}$ Па не оказывает воздействия на исследуемую поверхность как минимум в течение 5 час., электронно-стимулированные эффекты практически не наблюдаются при энергиях электронов 1800 эВ при плотности тока 1 мкА/мм^2 и дозах облучения менее 0.2 Кл/см^2 . Миграционные эффекты исключались сканирующей ионной обработкой всей поверхности образца.

Известно, что сорбционные процессы могут происходить как в результате термического нагрева поверхности электронным потоком, так и в результате электронно-стимулированных эффектов. В наших экспериментах термические эффекты отсутствовали, так как максимальная плотность мощности, подводимая к образцу при бомбардировке электронами, составляла около 2 мВт/мм^2 .

В четвертой главе приведены результаты исследования электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности металлов III и IV группы в зависимости от экспозиции в среде кислорода. В качестве зонда стимулирующего адсорбцию использовали электронную пушку оже-спектрометра, позволявшую получать электронный пучок с требуемыми энергиями и токами.

Типичный эксперимент по ЭСА проводился следующим образом. По достижении предельного остаточного давления $1 \cdot 10^{-8}$ Па после загрузки образца, в рабочую камеру напускался аргон до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па, включалась ионная пушка и осуществлялась очистка поверхности сканирующим ионным пучком. Процедура очистки по времени занимала 60-100 мин. Далее выполнялся отжиг и, если поверхность образца оценивалась с помощью СХПЭЭ и ЭОС как атомарно-чистая, то аргон откачивался и в рабочую камеру напускался кислород до $1 \cdot 10^{-4}$ Па. В созданной среде осуществлялась требуемая кислородная экспозиция со стимулирующим электронным пучком ($50 - 1800$ эВ при плотностях токах $20-80 \text{ мкА/мм}^2$) или без него. Экспозиция в среде кислорода варьировалась от 0 до 5000 Лэнгмюр (при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па). $1 \text{ Лэнгмюр} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{сек}$, что составляет $3.6 \cdot 10^{14}$ молекул $\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ для O_2 при 300 К.

При исследованиях ЭСА кислорода на поверхности Al мы сравнивали оже-спектры для атомарно-чистой поверхности алюминия и той же поверхности с естественным оксидным слоем, полученным в среде чистого кислорода при атмосферном давлении. Оже-спектр от поверхности оксида алюминия (рисунок 6, спектр 4) имеет интенсивный пик, обусловленный междуатомным переходом $AlOO L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3} - 55,2$ эВ, энергетическое положение которого на $12,8$ эВ меньше пика для атомарно-чистой поверхности $Al L_{2,3}VV$ (рисунок 6, спектр 1). Спектры 2, 3 получены при экспозициях в кислороде с электронной стимуляцией 100 и 300 Л соответственно.

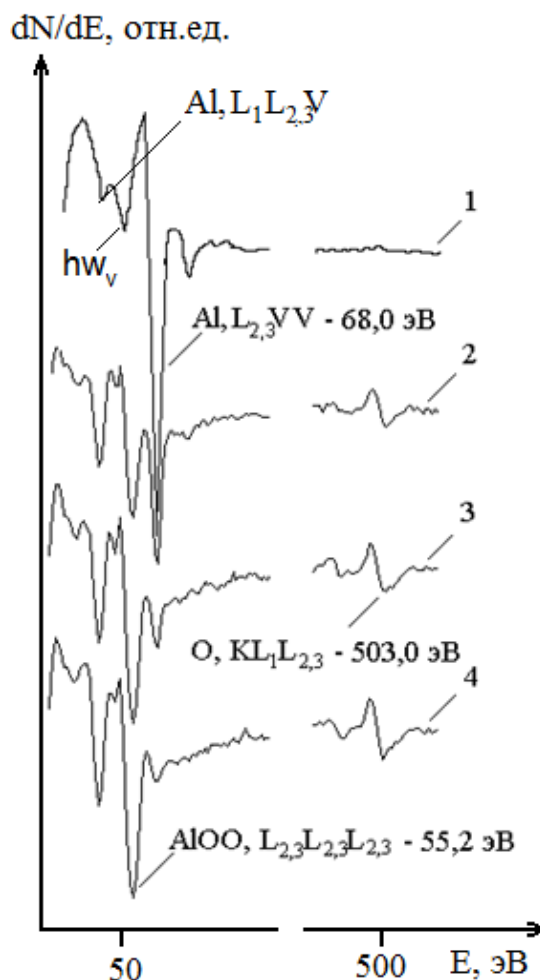


Рисунок 6. Оже-спектры атомарно-чистой поверхности Al (спектр 1) и после различных экспозиций в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) (спектры 2,3,4).

Для решения нашей задачи использовались наиболее интенсивные оже-пики Al $L_{2,3}VV$ – 68.0 эВ и AlOO $L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3}$ с 55,2 эВ. На рисунке 7 приведены изменения амплитуды оже-пика AlOO, $L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3}$, полученные в СВВ со временем экспозиции в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) – кривая 1 и в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) с электронным облучением ($E=800$ эВ, 20 мкА) – кривая 2. Кривая 1 идет более полого, а выход на насыщение наблюдается при 500-600 Л. Включение электронного луча при тех же условиях приводит к стабилизации состава поверхности уже при 300 Ленгмюр (рисунок 7, кривая 2). В обоих случаях со временем экспозиции наблюдался рост пика межатомного оже-перехода AlOO, $L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3}$ – 55.2 эВ при соответствующем уменьшении Al $L_{2,3}VV$ – 68.0 эВ (рисунок 7, кривые 3,4), что свидетельствует об образовании оксидного слоя. Полученный результат согласуется с данными других авторов, где показано, что стабилизация химического состава поверхности происходит при дозах осаждения кислорода ~ 300 Ленгмюр. Однако, в некоторых работах стабилизация химического состава соответствовала дозе осаждения кислорода из остаточной атмосферы, не превышающей 3 Ленгмюра. Такое значительное разногласие в результатах мы объясняем тем, что при низких парциальных давлениях кислород может поступать в область окисления не только за счет осаждения из остаточной

атмосферы, но и вследствие других механизмов, например, за счет миграции атомов кислорода с участков поверхности образца, находившихся вне области ионного травления.

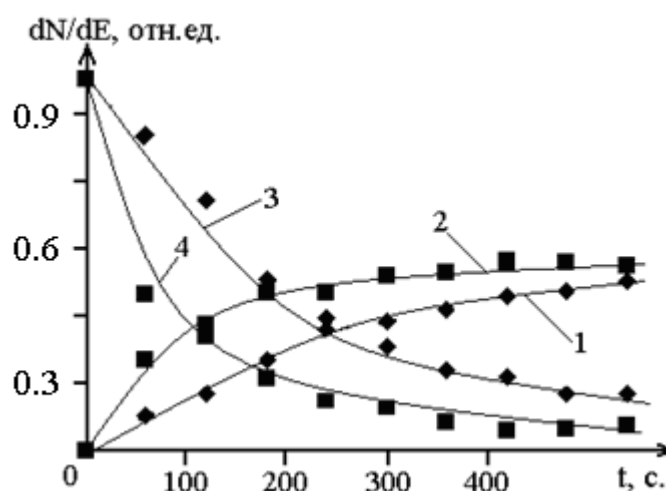


Рисунок 7. Изменение амплитуды пика оже-перехода Al со временем экспозиции в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) – AlO_x, L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3} - кривая 1, Al L_{2,3}VV – кривая 3, в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) с электронным облучением E=800 эВ 20 мкА- AlO_x, L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3} - кривая 2, Al L_{2,3}VV – кривая 4.

Результаты, полученные методом ЭОС, подтверждаются нашими данными по СХПЭЭ. Для атомарно-чистой поверхности Al мы наблюдали пики, обусловленные объемными и поверхностными плазмонными потерями $h\omega_v=15,4$ эВ, $h\omega_s=10,2$ эВ соответственно, а также суперпозицией $2h\omega_v=20,9$ эВ, $h\omega_s+h\omega_v=25,5$ эВ, $h\omega_s+2h\omega_s=31,1$ эВ и $h\omega_s+2h\omega_v=42,4$ эВ. Для поверхности со стабилизированным химическим составом при экспозиции в среде кислорода начиная с 300 Ленгмюр с электронной стимуляцией, на спектрах ХПЭ присутствовали пики, обусловленные потерями на ионизацию кислорода в Al₂O₃ – 20.4 эВ и возбуждение поверхностных плазмонов Al⁰ - 11.6 эВ, что, по-видимому, связано с некоторым отклонением от стехиометрии Al₂O₃

Аналогичным образом была исследована ЭСА кислорода на поверхности In при непрерывном электронном облучении и без него в зависимости от экспозиции в среде кислорода. На рисунке 8 приведены зависимости относительных амплитуд оже-пиков кислорода от времени экспозиции при давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па. При непрерывном электронном облучении (рисунок 8, кривая 1) наблюдается наличие двух изломов, к которым можно привязать три состояния процесса окисления.

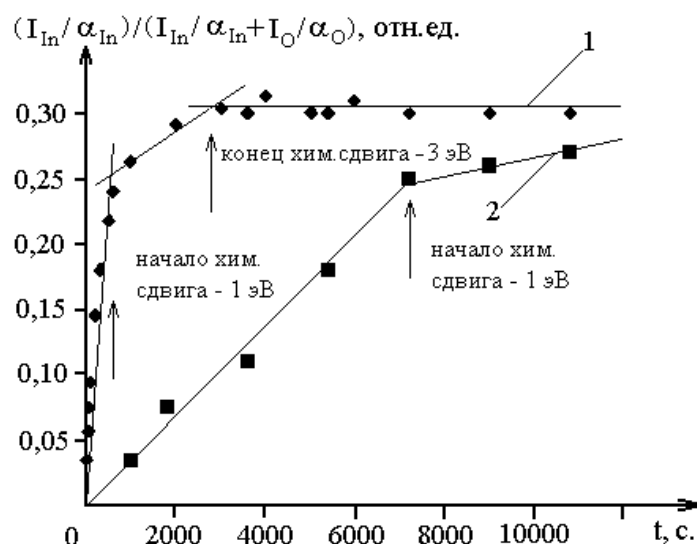


Рисунок 8. Зависимость нормализованной амплитуды оже-пика кислорода от времени экспозиции при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па на поверхности индия. 1 - при непрерывном электронном облучении ($E_p=1800$ эВ), 2 - без электронного облучения.

Первый излом, приходящийся примерно на 500 с. экспозиции можно объяснить завершением физосорбции монослоя кислорода. Затем начинается постепенное смещение по энергии MNN-пика индия в сторону меньших энергий, свидетельствующее о начале хемосорбции кислорода, то есть начале образования нестехиометрического промежуточного окисного слоя. Далее следует второй излом при 3000 с. экспозиции, обозначающий верхний предел промежуточного слоя окиси. Здесь смещение MNN-пика индия достигает 3 эВ и далее уже не изменяется, также как не изменяется концентрация кислорода, что можно объяснить ростом однородного окисдного слоя.

По мере увеличения концентрации кислорода на поверхности индия падает энергетическое разрешение MNN-дублета с одновременным уменьшением амплитуды пиков плазмонных потерь индия вплоть до их полного исчезновения при выдержке 7000 Лэнгмюр. Для образца без электронного облучения (рисунок 8, кривая 2) первый излом на кривой зависимости относительной амплитуды оже-пика кислорода от времени экспозиции в кислороде приходится на 7000 с. выдержки, а дальнейшая экспозиция в пределах времени эксперимента не приводила к выходу на второй излом.

При изучении кинетики ЭСА на таллии основное внимание было сосредоточено на измерении амплитуды и энергии основных пиков Tl и кислорода на оже-спектрах. Также как и в других случаях, эти эксперименты начинали с атомарно-чистой поверхности. В первую очередь, мы изучили кинетику адсорбции ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) без электронного облучения. В этом случае количество кислорода на поверхности не превышало 5 ат.%. Кривая 2 на рисунке 9 получена для случая, когда экспонирование проводили с электронным пучком заданной энергии. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что бомбардировка поверхности электронами стимулирует адсорбционные процессы, причем

концентрация кислорода возрастала до ~ 15 ат.%. Анализ кинетических кривых, полученных при разных энергиях электронов в интервале 100-1000 эВ, показал, что стимулирующее влияние электронов не изменяется в указанном интервале энергий.

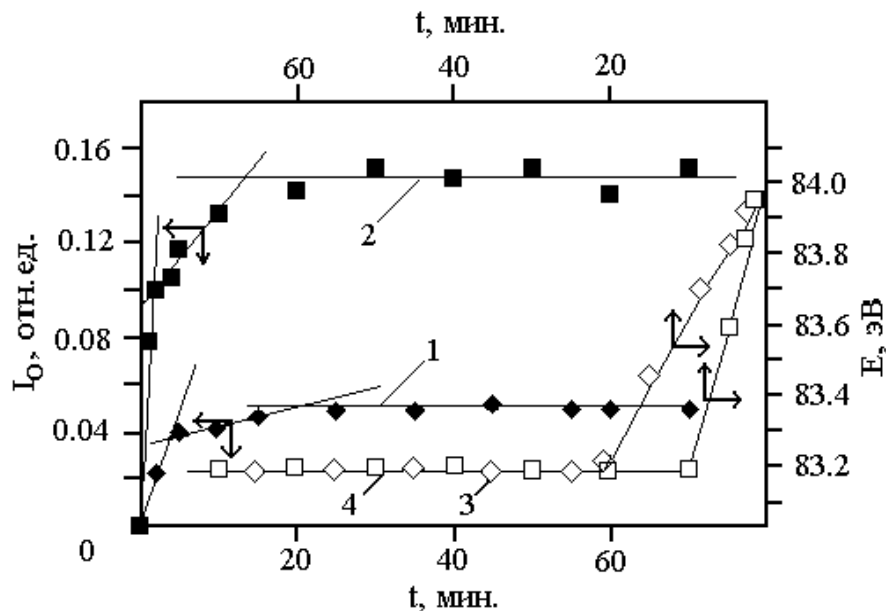


Рисунок 9. Приведенные интенсивности (кривые 1, 2) оже-пиков кислорода ($KL_1L_{2,3} - 503$ эВ) и энергетическое положение (кривые 3, 4) оже-пиков таллия ($N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$) в зависимости от экспозиции в кислороде: кривые 1, 3 – без электронной стимуляции; кривые 2, 4 – при стимуляции адсорбции электронами с $E = 800$ эВ, 80 мкА.

Кривые на рисунке 9, характеризующие адсорбцию кислорода со стимуляцией и без электронной стимуляции, имеют три участка: линейного роста, переходной области и насыщения. Наблюдаемые изломы можно связать с этапами окисления, так как положению изломов соответствуют различные энергетические сдвиги пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ таллия. Если первый излом для обоих случаев (кривые 1, 2) наблюдается при 200–300 Л (смещение пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ на 0.2–0.5 эВ), то второй – при экспозиции в среде кислорода 1200 Л (смещение пика $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ на 1.0 эВ), а с электронной стимуляцией ($E = 800$ эВ) – при 600 Л (пик $N_{6.7}O_{4.5}O_{4.5}$ смещался на 1.0 эВ). Очевидно, что подобные сдвиги обусловлены химическим окружением на поверхности. Первый излом можно объяснить завершением хемосорбции монослоя кислорода, а второй соответствует верхнему пределу промежуточного нестехиометрического слоя окиси таллия. За вторым изломом, по-видимому, начинается образование тонкого Tl_2O (так как концентрации кислорода и таллия соответствуют стехиометрии закиси таллия), отличного, однако, от объемного оксида таллия. По нашим данным, и при облучении, и в “беспучковом” образце рост окисного слоя останавливается на этом этапе, если экспонировать таллий в среде кислорода с парциальным давлением в изученном интервале 10^{-4} – 10^{-1} Па.

Объемно-подобный же окисный слой образуется только на воздухе или кислородной среде при атмосферном давлении, когда химический сдвиг дублета таллия достигает 1.5 эВ. Весь процесс ЭСА на таллии, очень близок к таковому при окислении индия, однако существуют отличия, связанные с тем, что образование объемно-подобного Tl_2O в сверхвысоком вакууме вообще не наблюдается, а насыщение по сигналу закиси Tl_2O наблюдается при значениях доз выдержки в два раза больших. В отличие от индия для таллия эффект электронной стимуляции наблюдается начиная с низких энергий около 100 эВ.

Эксперименты по изучению кинетики окисления и влияние электронов на этот процесс для олова показали, что экспозиция до 3000 Л не приводит к заметным изменениям в оже-спектре по сравнению со спектром чистого олова, если не считать некоторого снижения энергетического разрешения основных пиков со временем выдержки в кислороде. Пик соответствующий поверхностному плазмону Sn исчезал при 100 Л, а пики, связанные с объемными плазмонами чистого олова, наблюдались вплоть до 3000 Л. Аналогичные результаты были получены и для окисления олова при стимуляции электронным пучком с энергией 1800 эВ. Как и в предыдущем случае, плазмонные пики (кроме поверхностного) не исчезали со временем, их положение не изменялось и соответствовало плазмонным потерям для чистого олова, но количество кислорода на поверхности было больше на 10-15% (рисунок 10, кривая 2). Кривая 1 на рисунке 10 была получена при экспозиции в среде кислорода без электронного облучения.

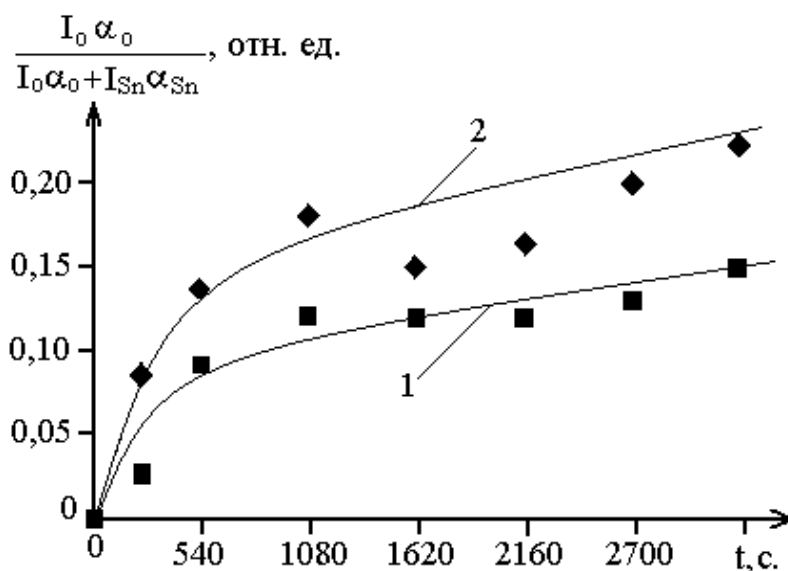


Рисунок 10. Приведенные интенсивности KLL-пика кислорода (I_i – интенсивности оже-пиков, α – фактор оже-чувствительности) в зависимости от времени экспозиции образца олова в кислороде ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) – кривая 1, в кислороде ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) с электронным облучением (1800 эВ, 1мкА) – кривая 2.

И с электронным облучением и без него на оже-спектрах не наблюдалось смещение по энергии MNN-пиков, обусловленное химическим окружением,

вплоть до 15000 Л. Хотя, как было показано ранее в литературе, облучение электронами той же энергии в остаточной среде $1 \cdot 10^{-4}$ Па, содержащей СО, начиная с 200 мин. выдержки, приводило к смещению пика олова на 2 эВ в сторону меньших энергий. Объяснить это можно относительно большой глубиной анализа в случае использования оже-переходов MNN-серии олова при окисной пленке монослойной толщины. Действительно, оценка длины свободного пробега электронов Оже для $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ перехода дает 15.7 Å. Это примерно шесть монослоев, из которых деформации вследствие окисления подвергаются оболочки атомов самого верхнего слоя. В этом случае мы будем иметь только снижение энергетического разрешения спектра без химического сдвига, что и наблюдалось в наших экспериментах.

Из полученных результатов следует, что экспозиция в кислороде без электронной бомбардировки, приводит к формированию окисного слоя в основном состоящего из SnO_2 . Можно также утверждать, что после выдержки олова в кислороде в 3000 Ленгмюр на поверхности вырастает сплошная окисная пленка, потому что на спектрах, полученных после кислородной экспозиции, наблюдались только объемные плазмоны чистого олова. Поверхностные плазмоны возбуждаются и регистрируются с самой поверхности, а это значит, что с их помощью можно отличать островковый рост окисной пленки от сплошного. При островковом росте на спектре должны проявляться поверхностные плазмоны, как от чистого металла, так и от окисла. При сплошном же росте на спектре должны присутствовать только поверхностный и объемный плазмоны от окисла, что мы и наблюдали. Толщина пленки составляет один монослой, так как глубина выхода первичных электронов, потерявших энергию на возбуждение объемных плазмонов Sn, примерно этой величины.

Облучение поверхности Sn электронами при кислородной экспозиции существенно изменяет окисный слой. Во-первых, слой формируется, в основном из закиси олова, часть которой под действием электронного потока диссоциирует до чистого Sn. Во-вторых, так как на спектрах мы наблюдаем пик объемного плазмона SnO_2 от нижележащего слоя, то толщина оксидной пленки будет не менее двух монослоев. В пользу этого утверждения говорит и тот факт, что кинетическая кривая 2 для кислорода на рисунке 10, лежит выше.

На рисунке 11 приведены данные по ЭСА, полученные для свинца. Вначале была изучена кинетика адсорбции кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) без электронного облучения. В этом случае амплитуда оже-пика кислорода на поверхности свинца была меньше по сравнению со случаем контакта образца с атмосферой. Но, если после контакта атомарно-чистой поверхности свинца с атмосферой, концентрация кислорода на поверхности во времени не менялась, то, как видно из рисунка 11, выключение кислородной среды при $1 \cdot 10^{-4}$ Па приводило к снижению содержания кислорода на поверхности (нештрихованные кружки на рисунке 11).

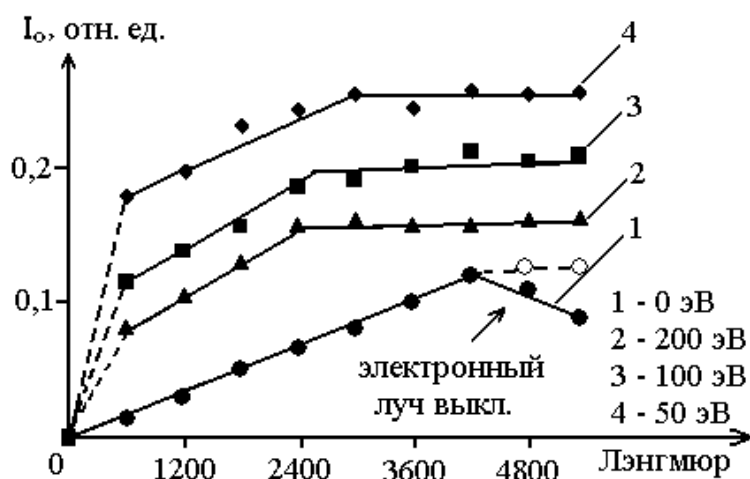


Рисунок 11. Приведенные интенсивности оже-пика кислорода в зависимости от экспозиции свинца в кислороде. 1 – без электронного стимулирования; 2 – с электронным облучением (200 эВ); 3 - с электронным облучением (100 эВ); 4 - с электронным облучением (50 эВ).

Эта зависимость имеет два участка – линейного роста и либо насыщения, если выдерживать при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па (штрихованные кружки на рисунке 11), либо линейного спада, если выключать кислород. Подобный ход кинетических зависимостей можно объяснить тем, что экспозиция поверхности свинца в интервале 0 – 5000 Л в среде кислорода без электронной бомбардировки приводит к химической и частично физической адсорбции кислорода, причем образование сплошной оксидной пленки не наблюдается.

В следующих экспериментах мы наблюдали спектры в зависимости от кислородной экспозиции уже при включенном электронном пучке с заданной энергией (10 – 1000 эВ с шагом 100 эВ). Из сравнения данных, приведенных на рисунке 11 видно, что бомбардировка поверхности электронами определенных энергий стимулирует адсорбционные процессы. На рисунке 11 видно, что при электронной (50, 100, 200, 700 эВ) стимуляции адсорбции в интервале 0 – 600 Л наблюдается резкий рост, для 600 – 2400 Л - умеренное увеличение концентрации кислорода и далее область насыщения. По-видимому, в первом интервале экспозиций происходит физическая и химическая адсорбция кислорода, за которой следует начальная стадия окисления (пологий участок), завершающаяся формированием слоя промежуточного тонкого слоя PbO (область насыщения). Наличие физсорбированного кислорода, как и в предыдущем случае, подтверждалось уменьшением относительной интенсивности оже-пика кислорода со временем, если выключить его источник. Оксидный слой PbO, приводящий к химическому сдвигу оже-пиков свинца на 2 эВ, в изученном интервале экспозиций также не наблюдался.

Полученные результаты позволили построить зависимость поверхностной концентрации кислорода на свинце от энергии стимулирующих электронов. Как видно из рисунка 12, зависимость стимулирующего влияния электронов от энергии нелинейная и наблюдается в интервале 30 – 300 эВ, с максимумом около 50 эВ. В этом же интервале энергий наблюдалось смещение пика свинца

$\text{N}_6\text{O}_{4.5}\text{O}_{4.5}$ на 1 эВ. Увеличение энергии более 300 эВ приводит к обратному эффекту, причем концентрация кислорода на поверхности, начиная с 800 эВ, падает практически до нуля. Таким образом, наш эксперимент показал, что при малых энергиях электронов вплоть до 300 эВ доминирующим является адсорбция кислорода, а дальнейшее увеличение энергии электронов приводит к электронно-стимулированной десорбции.

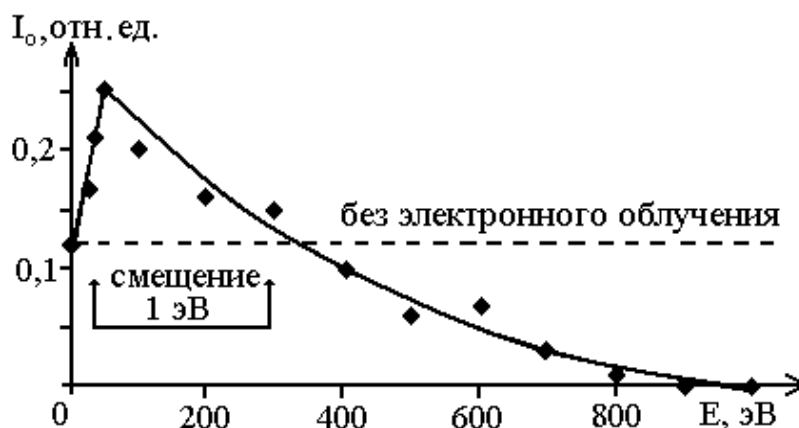


Рисунок 12. Приведенные интенсивности оже-пика кислорода для свинца в зависимости от энергии электронов при экспозиции 5000 Л.

Известно, что критерий устойчивости оксидов при электронной бомбардировке, заключающийся в том, что наиболее разлагающимися под воздействием электронной бомбардировки являются ионные соединения с максимальной валентностью, в которых электроотрицательность по шкале Полинга > 1.70 . Связь атомов в оксиде свинца почти ионная, так как вклад ионной составляющей, при разности электроотрицательностей свинца и кислорода 2.0, составляет более 60%. Для подобных объектов Оже-процесс при фотонном или электронном облучении инициируется возникновением вакансии на внутреннем уровне катиона, который заполняется через внутриатомный или межатомный Оже-процесс. В литературе было показано, что для ионных соединений преобладающим является межатомный процесс образования оже-электрона, когда вакансия в катионе заполняется электроном из аниона и эмиссия оже-электрона происходит также из аниона. В итоге анион теряет как минимум два электрона и его заряд становится O^0 или O^+ . При энергиях электронов до 300 эВ, по-видимому, наблюдается генерация нейтралей, так как образование первичных вакансий в катионах происходит в основном на N- и O-уровнях. Увеличение энергии стимулирующих электронов добавляет вакансии на более глубоких уровнях и если учесть, что в твердом теле, особенно это характерно для тяжелых металлов, наблюдаются не единичные, а многочисленные каскадные Оже-переходы, то можно утверждать, что в этом случае образуются анионы O^+ , которые десорбируются с поверхности через «кулоновский взрыв».

ВЫВОДЫ

1. Бомбардировка электронами поверхности Sn с естественным углеродсодержащим слоем стимулирует диффузию атомов кислорода через указанный слой, что при электронном облучении (1800 эВ) приводит к образованию на межфазной границе метастабильного оксидного слоя, который распадается со временем выдержки в сверхвысоком вакууме.
2. Бомбардировка поверхности алюминия ионами аргона с энергией меньшей порога распыления Al_2O_3 приводит к накоплению бомбардирующих ионов в междоузельных пустотах поверхности, в результате чего образуется пересыщенный твердый раствор из атомов мишени, бомбардирующих ионов аргона и азота, захватываемого ионным пучком из остаточного газа рабочей камеры спектрометра. Длительная бомбардировка ионами аргона в наших экспериментальных условиях приводит к комбинированию Al, Al_2O_3 и AlN, из которых формировался слой оксинитрида $(AlN)_x \cdot (Al_2O_3)_{1-x}$.
3. Разработана методика и сформулированы условия проведения экспериментов по исследованию ЭСА кислорода на атомарно-чистых поверхностях Al, In, Tl, Sn, Pb для чего:
 - а. определена максимальная доза электронного облучения, при которой не наблюдается ЭСА;
 - б. показано, что в вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ Па поверхности изученных металлов остаются в атомарно-чистом состоянии в течение 5 час.;
 - в. изучены миграционные процессы кислорода с неочищенных участков поверхности металлов.
4. В отсутствие облучения электронным пучком в вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ Па адсорбционные процессы на поверхностях изученных металлов проявляются намного слабее или практически отсутствуют в пределах времени эксперимента (не более 5 час.).
5. Скорость адсорбции кислорода на поверхности Al, In, Sn, Tl значительно возрастает при электронной стимуляции для всех изученных энергий. Аналогичный параметр для Pb значительно возрастает при электронной стимуляции с энергиями до 300 эВ, а при дальнейшем увеличении энергии электронов наблюдается обратный эффект - ЭСД.
6. При экспозициях в среде кислорода до 5000 Л и электронной стимуляции на поверхностях изученных металлов наблюдается только начальная стадия образования оксидного слоя, которая происходит в три этапа - физическая и химическая адсорбция кислорода, за которой следует начальная стадия окисления, завершающаяся формированием промежуточного тонкого слоя. Механизм роста субмонослойной пленки является послойным (механизм Франка ван дер Мерве).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Ашхотов, О.Г. Адсорбция на поверхности олова стимулированные электронными возбуждениями / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, **Д.А. Крымшોકалова** // Материалы X всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. - Екатеринбург, 2009. - С.126-127.
2. Ашхотов, О.Г. О механизме электронно-стимулированного формирования наноразмерного покрытия С-Sn на поверхности олова / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, **Д.А. Крымшોકалова** // Физика металлов и металловедение. – 2010. - Т. 110, № 6. - С. 579–582.
Ashkhotov, O. G. On the Mechanism of Electron-Stimulated Formation of a Nanosize C–Sn Coating on a Tin Surface / O. G. Ashkhotov, I. B. Ashkhotova, **D. A. Krymshokalova** // The Physics of Metals and Metallography. – 2010. - Vol. 110, No. 6. - pp. 579–582.
3. Ашхотов, О.Г. Электронно-лучевая модификация поверхности индия / О.Г. Ашхотов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова // Труды XII конференции «Современные проблемы радиоэлектроники». - Красноярск, 2010. - С. 175-176.
4. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированные процессы в сверхвысоком вакууме / О.Г. Ашхотов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова // Материалы XVI всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (АСФ России). - Волгоград, 2010. - С. 471-472.
5. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированная адсорбция углеродсодержащих соединений на поверхности олова / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, **Д.А. Крымшોકалова** // Электронный научный журнал «Исследовано в России».- 2010. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/011.pdf> С.159-169.
6. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированное окисление индия в вакууме / О.Г. Ашхотов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова // Журнал физической химии. – 2010. - Т. 84, №12. - С. 2287-2290.
Ashkhotov, O.G., The Electron Stimulated Oxidation of Indium in a Vacuum / O.G. Ashkhotov, **D.A. Krymshokalova**, I.B. Ashkhotova // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2010. - Vol. 84, No. 12. - pp. 2092–2094.
7. Ашхотов, О.Г. Влияние электронного облучения на процесс окисления индия / О.Г. Ашхотов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова // Журнал технической физики. – 2011. - Т. 81, Вып. 5. - С. 103-106.
Ashkhotov, O.G. Effect of Electron Irradiation on the Oxidation of Indium / O.G. Ashkhotov, **D.A. Krymshokalova**, I.B. Ashkhotova // Technical Physics. – 2011. - Vol. 56, No. 5. - pp. 697–700.
8. Ашхотов, О.Г. Исследование начальной стадии электронно-стимулированного окисления таллия / О.Г. Ашхотов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова, А.А. Дышеков // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 13. - С. 42–43.

9. Кошиев, К.Н. Электронно - стимулированная адсорбция углерода на поверхности олова / К.Н. Кошиев, И.М. Муратов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов // Труды всероссийской научно- технической конференции молодых ученых и студентов «Современные проблемы радиоэлектроники». - Красноярск, 2012. - С.24-27.
10. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированное окисление свинца / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, **Д.А. Крымшોકалова** // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовых переходов». – п. Лоо, 2012. - С. 23-27.
11. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированное окисление таллия / О.Г. Ашхотов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1, № 1. - С.37-43.
12. Ашхотов, О.Г. Влияние электронной бомбардировки на процесс окисления Тl / О.Г.Ашхотов, **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б.Ашхотова, Н.С. Бучнев, А.С. Ермоленко // Труды всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы радиоэлектроники». - Красноярск, 2013. - С. 328-332.
13. **Крымшોકалова, Д.А.** Кинетика электронно-стимулированного роста концентрации кислорода и образование наноструктурных пленок оксида таллия / **Д.А. Крымшોકалова**, М.А. Алероев, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов //Материалы всероссийской научно-практической конференции «современные проблемы математики, информатики и физики». - Грозный, 2013. - С. 237-243.
14. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированное окисление свинца / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, **Д.А. Крымшોકалова** // Журнал Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2013.- №4. - С.10-14.
15. **Крымшોકалова, Д.А.** Электронно-стимулированное окисление свинца/ **Д.А. Крымшોકалова**, О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова // Материалы XI российского симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах». - Абхазия, Новый Афон, 2013. - С. 20.
16. Ашхотов, О.Г. Оже-спектроскопия поликристаллического алюминия/ О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, **Д.А. Крымшોકалова** // Труды международной IEEE-Сибирской конференции по управлению и связи. - Красноярск, 2013. - С. 124-127.
17. **Крымшોકалова, Д.А.** Электронно-стимулированная адсорбция кислорода на поверхности металлов и полупроводников / **Д.А. Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов // Актуальные вопросы современного естествознания. - Нальчик, 2013. - С. 17-28.
18. Ашхотов, О.Г. Исследование начальной стадии электронно-стимулированного окисления поликристаллического алюминия / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, **Д.А. Крымшોકалова** // Труды XVI международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». - Туапсе, 2013. - С.19-21.

19. Ашхотов, О.Г. Адсорбция из остаточной газовой среды и электронно-стимулированная модификация поверхности индия / О.Г. Ашхотов, Д.А. **Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова, А.Г. Шауцуков, Ф.Х. Абазова, М.Б. Журтубаева, В.В. Варга // Материалы международной научно-практической интернет-конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития». - Одесса, 2013. - С.64-72.
20. Ашхотов, О.Г. Электронная спектроскопия поверхности поликристаллического алюминия в сверхвысоком вакууме / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. **Крымшોકалова** // Труды международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы образования и науки». - Тамбов, 2014. - С. 18-20.
21. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированное окисление поверхности поликристаллического алюминия / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. **Крымшોકалова** // Материалы XIV всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. - Екатеринбург, 2013. - С. 148.
22. Ашхотов, О.Г. Исследования окисления поликристаллического алюминия в сверхвысоком вакууме / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. **Крымшોકалова** // Сборник научных трудов Sworld «Современные направления теоретических и прикладных исследований 2014». - Одесса, 2014. - С.9-11.
23. Ашхотов, О.Г. Оже-спектроскопия электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности поликристаллического алюминия / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. **Крымшોકалова** // Известия РАН. Серия физическая. – 2014.- Т. 78, № 8. – С. 995-997.
Ashkhotov, O. G. Auger Spectroscopy of the Electron-Stimulated Absorption of Oxygen on Surfaces of Polycrystalline Aluminum / O. G. Ashkhotov, I. B. Ashkhotova, and D. A. **Krymshokalova** // Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya. – 2014. - Vol. 78, No. 8. - pp. 995–997.
24. Ашхотов, О.Г. Изменения поверхности поликристаллического алюминия при бомбардировке ионами аргона / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, А.П. Блиев, Т.Т. Магкоев, Д.А. **Крымшોકалова** // Журнал физической химии. – 2014. - Т. 88, №10. - С. 1564-1568.
Ashkhotov, O. G. Changes in a Surface of Polycrystalline Aluminum upon Bombardment with Argon Ions/ O. G. Ashkhotov, I. B. Ashkhotova, A. P. Bliiev, T. T. Magkoev, and D. A. **Krymshokalova** // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2014. - Vol. 88, No. 10. - pp. 1562–1566.
25. Ашхотов, О.Г. Окисление поликристаллического алюминия в сверхвысоком вакууме / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. **Крымшોકалова** // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. – 2014. - № 2. – С. 32-34.
26. Алероев, М.А. Структурные изменения поверхности поликристаллического алюминия / М.А. Алероев, Д.А. **Крымшોકалова**, И.Б. Ашхотова, О.Г.

Ашхотов // Материалы XV всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. - Екатеринбург, 2014. - С.177-178.

27. **Крымшокалова, Д.А.** Электронно-стимулированное окисление поверхности поликристаллического таллия / **Д.А. Крымшокалова, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов** // Межвузовский сборник научных трудов. – Тверь, 2014. – Выпуск 6. – С. 220-227.