

ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова

На правах рукописи



Крымшокалова Джульетта Абугалиевна

**Электронно-стимулированные процессы на поверхности
p-металлов**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Ашхотов О.Г.

Нальчик – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ АДсорбция КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ..	10
1.1. Экспериментальные методы изучения ЭСА.....	10
1.2. Результаты экспериментальных исследований электронно- стимулированной адсорбции.....	12
1.3. Механизмы электронно-стимулированной адсорбции.....	25
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ.....	27
2.1. Методы исследования поверхности.....	27
2.2. Комбинированная установка для комплексной диагностики поверхности методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов.....	30
2.2.1. Автоматизация комбинированного ЭОС/СХПЭЭ- спектрометра.....	34
2.2.2. Программное обеспечение автоматизированного ЭОС/СХПЭЭ – спектрометра.....	35
2.3. Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) Интегра Аура (НТМ ДТ)	37
2.4. Приготовление образцов для исследований.....	39
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ, МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА СПЕКТРОМЕТРА НА АДсорбЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗУЧЕННЫХ МЕТАЛЛОВ.....	40
3.1. Состояние поверхности Al, In, Tl, Sn, Pb в сверхвысоком вакууме.....	40
3.1.1. Миграционные процессы и влияние электронного зонда на атомарно-чистую поверхность Al.....	40
3.1.2. Влияние остаточной газовой среды на состояние поверхности индия.....	44
3.1.3 Миграционные процессы на атомарно-чистой поверхности Tl.....	50

3.1.4. Кинетика адсорбции углеродсодержащих соединений на поверхности олова.....	51
3.1.5. Получение атомарно-чистой поверхности свинца.....	53
3.2. Влияния внешних воздействий на адсорбционные процессы на поверхности изученных металлов.....	54
3.2.1. Эффекты, возникающие при бомбардировке поверхности поликристаллического алюминия ионами аргона.....	54
3.2.2. Электронно-стимулированная адсорбция углеродсодержащих соединений на поверхности Sn.....	60
3.2.3. Электронно-стимулированное окисление In из остаточной газовой среды.....	66
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ III И IV ГРУПП.....	72
4.1. Оже-спектроскопия электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности поликристаллического алюминия.....	72
4.2. Исследование ЭСА кислорода на поверхности In	75
4.3. Кинетика электронно-стимулированного роста концентрации кислорода и образование наноструктурных пленок оксида Tl.....	80
4.4. Электронно-стимулированная адсорбция кислорода на поверхности Sn.....	86
4.5. Электронно-стимулированное окисление свинца в зависимости от экспозиции в среде кислорода при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	100
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	102
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	103

ВВЕДЕНИЕ

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 p-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 p-металлов при остаточном давлении $P=1 \cdot 10^{-6}$ Па, полученном безмасляными 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 микroeлектроники и компьютерных технологий на курсах: 210100.62 Электроника и нанoeлектроника – «Современные методы диагностики материалов и компонентов микroeлектроники и твердотельной электроники»; 210104.65 Микroeлектроника 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.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Известно [1], что частицы, сталкиваясь с твердым телом, передают часть импульса и энергии атомам, входящим в состав самого твердого тела. Если переданная энергия окажется сравнимой с энергией связи атома в решетке твердого тела или выше этого значения, то он может, либо сместиться на значительное от своего равновесного положения расстояние, либо вовсе покинуть твердое тело. Аналогичные процессы происходят и в газовой фазе над поверхностью твердого тела. В зависимости от того, какие используются частицы, излучения или поля для возбуждения, можно наблюдать различные явления. Результатом этих взаимодействий являются электронные возбуждения, упругие столкновения с атомами, изменение заряда и влияние на вторичную электронную эмиссию. Эти микроскопические явления приводят к большим макроскопическим эффектам, таким как диссоциация, миграция, десорбция и адсорбция. Первые три из перечисленных подробно описаны в [1-5], если в качестве внешних частиц использовать электроны. Обзорных работ, посвященных четвертому процессу, по нашим сведениям, мало при том, что анализ исследований электронно-стимулированной адсорбции (ЭСА) представляет значительный интерес для физики и химии поверхности. Предмет настоящего обзора - типичные результаты, полученные при изучении электронно-стимулированных процессов адсорбции кислорода из газовой фазы и основные закономерности изменения поверхностной структуры, вызванные ЭСА. Список литературы включает в себя основные работы по тематике, но не является исчерпывающим.

1.1. Экспериментальные методы изучения ЭСА

При изучении ЭСА необходима информация об исходном и текущем состоянии поверхности адсорбента, составе остаточного газа и влиянии на этот процесс параметров, определяющих электронный пучок. Для получения

указанной информации существует целый комплекс методов диагностики поверхности, которые подробно описаны во многих монографиях, например в [6]. Здесь же перечисляются только методы, наиболее часто используемые при исследовании ЭСА. Качественный и количественный химический анализ адсорбата и адсорбента может быть проведен с помощью электронной спектроскопии, которая дает возможность регистрировать атомы на поверхности и адатомы с высокой чувствительностью $10^{-2} - 10^{-3}$ монослоя в зависимости от исследуемого элемента. В ряде случаев этот метод дает полезную информацию о взаимодействии адатомов между собой и с подложкой, но более информативным методом в этом плане является фотоэлектронная спектроскопия, которая в зависимости от энергии возбуждающих квантов подразделяется на ультрафиолетовую электронную спектроскопию (УФЭС) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Прямую информацию о молекулярном составе адслоя дает изучение ионизации валентных оболочек методом УФЭС. Химические сдвиги фотоэлектронных линий, регистрируемые РФЭС, позволяют оценивать взаимодействие поверхностных атомов. Источниками информации при исследовании ЭСА служат также спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), спектроскопия протяженной тонкой структуры энергетических (ионизационных) потерь электронов, измерение работы выхода электронов, дифракция электронов низкой энергии (ДЭНЭ), инфракрасная абсорбционная спектроскопия и др.

Изучение ЭСА проводится на комбинированных установках диагностики поверхности в сверхвысоковакуумных металлических камерах с остаточным давлением $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8}$ Па, снабженных трех-, четырехсеточными квазисферическими, цилиндрическими или сферическими энергоанализаторами заряженных частиц. В качестве источника электронов используются обычные электронные пушки с прямонакальными или автоэлектронными катодами, дающие моноэнергетические пучки (полуширина на половине высоты упругоотраженного пика $\sim 0,5$ эВ). Формирование и контроль состояния газовых сред осуществляется масс-спектрометрами.

1.2. Результаты экспериментальных исследований электронно-стимулированной адсорбции [7, 8, 9]

Электронно-стимулированная адсорбция на чистую поверхность различных полупроводников и металлов рассматривалась многими исследователями, начиная с 70-х г. XX в. Большинство работ, в которых были предприняты попытки изучения ЭСА, было выполнено с потоками электронов малой интенсивности, при которых исключались тепловые эффекты. Одними из первых наблюдавших этот эффект были Coad и др. [8].

Позднее авторы [9] наблюдали стимулированную электронами адсорбцию кислорода и СО на поверхности кремния. Один из результатов этой работы приведен на рисунке 1.1, где показаны амплитуды оже-пика кислорода из серии KLL в зависимости от экспозиции в среде кислорода при $1 \cdot 10^{-6}$ Па поверхности Si (111) при 20 °С, с непрерывным электронным облучением при 2500 эВ и 0.25 мА/см² и без него. Значительный рост кислородного оже-сигнала при незначительном кислородном воздействии, не зависящий от облучения электронным пучком, авторы объяснили формированием кислородного монослоя на поверхности. На ход кривых при дальнейшей выдержке в кислороде влияло участие электронов в адсорбционном процессе. Оказалось, что внешнее воздействие приводит к существенному росту концентрации кислорода на поверхности кремния. В этой же работе отмечается, что при энергиях электронов около 500 эВ и ниже, эффект ЭСА практически не наблюдался. Авторы [9] объяснили ЭСА диссоциацией молекулярного кислорода, которая падает с уменьшением энергии и количества обратнорассеянных первичных и истинно-вторичных электронов.

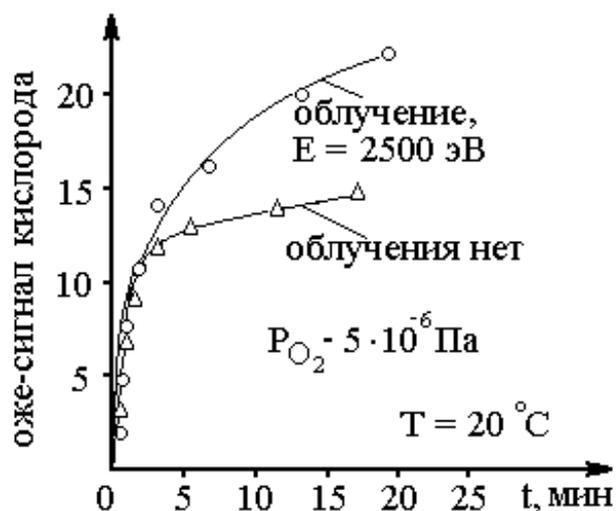


Рисунок 1.1. Амплитуда KLL оже - пика кислорода в зависимости от экспозиции в среде кислорода с включенным электронным пучком энергией $E=2500$ эВ при плотности тока 0.25 мА/см² и без него на поверхности кремния [9].

В другой работе [10], авторы, тщательно проработав методику эксперимента, изучили ЭСА кислорода на чистых и окисленных поверхностях германия. Перед кислородной экспозицией поверхность образца очищалась 30 мин. ионной бомбардировкой (Ar^+ , $5 \cdot 10^{-2}$ Па, 300 мкА, $E=250$ эВ) при 460 °C. Эксперименты проводили в цельнометаллической сверхвысоковакуумной системе с остаточным давлением $1 \cdot 10^{-7}$ Па, оснащенной квазисферическим трехсеточным энергоанализатором заряженных частиц. Изучаемыми оже-переходами были MMN Ge 89 эВ и KLL O 510 эВ. Энергия электронов, падающих нормально к поверхности образца - 1500 эВ при плотности $I_p=2.0$ мкА·мм⁻². Экспозиция осуществлялась при непрерывном напуске кислорода и включенных магниторазрядных насосах при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Квадрупольным масс-спектрометром контролировали остаточную газовую среду в камере спектрометра, которая в рассмотренном диапазоне давлений состояла только из кислорода.

Чтобы проиллюстрировать влияние электронов на процесс адсорбции кислорода авторы проводили анализ как облученных, так и необлученных участков поверхности образца. На рисунке 1.2 а, б приведены зависимости

амплитуд оже-пиков О (а) и Ge (б) на разных участках после экспозиции в среде кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па мин. и после нагрева при 250 °С в течение 45 мин.

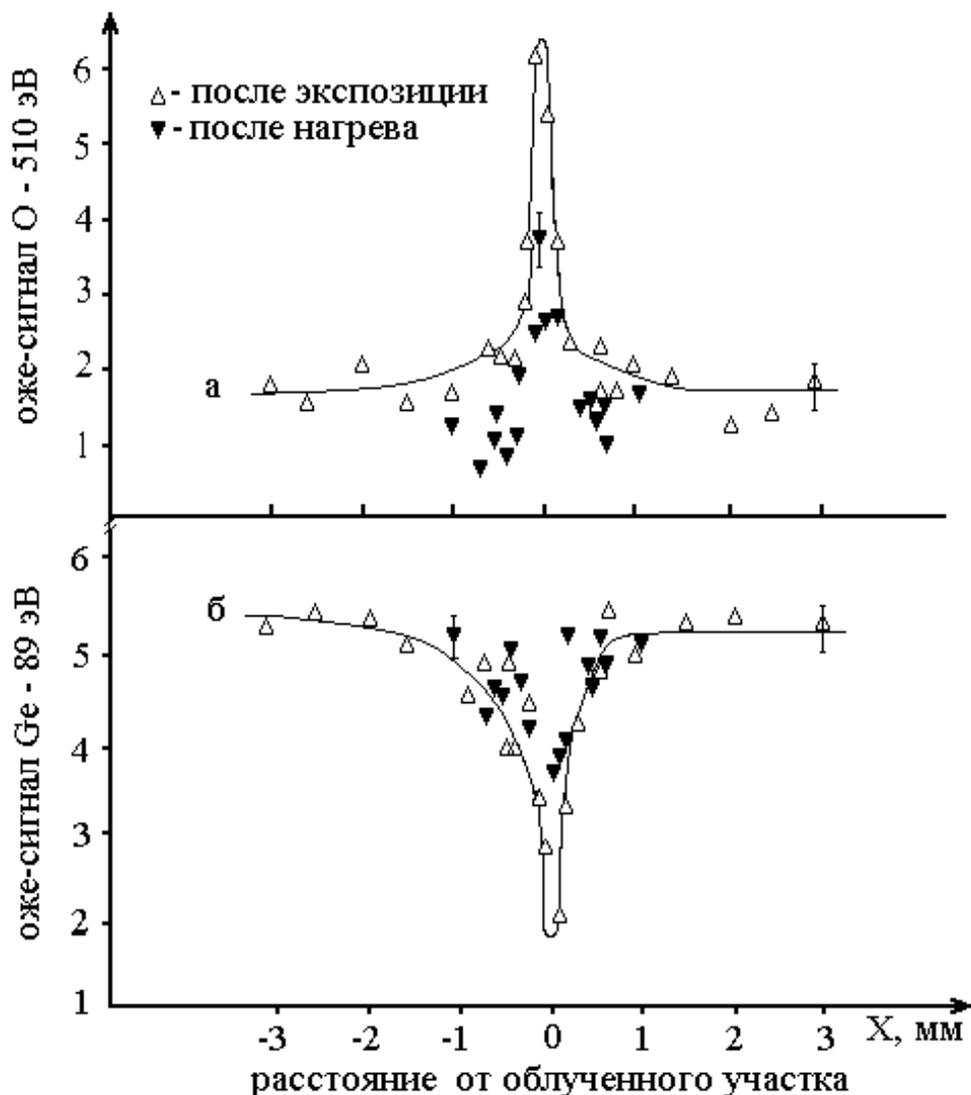


Рисунок 1.2. Зависимости амплитуд оже-пиков О (а) и Ge (б) после экспозиции в среде кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па мин. и после прогрева при 250 °С в течение 45 мин.

Видно, что на облученной электронами поверхности оже-сигнал от кислорода почти в 2,5 раза больше, чем аналогичный сигнал на необлученном участке (рисунок 1.2а). Аналогичный ход кинетической кривой был получен и для оже-пика Ge, но его амплитуда в таком же соотношении уменьшалась по мере приближения к облученному участку (рисунок 1.2б). Эффект ЭСА зависел как от

тока, так и от энергии первичных электронов, причем нижний порог, при котором он наблюдался для Ge, был 16,5 эВ. Увеличение тока стимулирующих электронов приводило к росту отношения амплитуд на облученном и необлученном участках для кислорода в четыре раза и соответствующему уменьшению для Ge в тринадцать раз. Различие в кратности, по-видимому, связано с разной длиной свободного пробега оже-электронов кислорода и германия.

Таблица 1.1 Амплитуды оже-пиков для разных переходов Ge на чистых и окисленных поверхностях Ge (111) (амплитуды сигналов в относительных единицах, точность $\pm 0,3$; поверхность окислена 30 мин. выдержкой в O₂, 0,1 мм рт.ст. при 550 °C) по данным [10].

Состояние пов-ти Ge	энергии оже-переходов Ge				
	52 эВ	89 эВ	108 эВ	1147 эВ	1178 эВ
чистая	9	6,3	3	2,3	1,5
окисленная	1	1,4	0,9	2,3	1

В этой же работе было показано, что эффект ЭСА проявляется на низкоэнергетических оже-переходах, вследствие малой глубины выхода оже-электронов. Длина свободного пробега высокоэнергетичных оже-электронов значительно больше и соответственно больше толщина анализируемого слоя, поэтому ЭСА при использовании высокоэнергетичных оже-пиков практически не наблюдается.

В литературе встречаются работы, где показано, что эффект не зависит от парциального давления адсорбатов. Такое наблюдение было сделано, например, в [11] при исследовании электронно-стимулированного окисления алюминиевых поверхностей, где показано, что электроны стимулируют хемосорбцию кислорода, который латерально диффундировал в необлученную область, причем парциальное давление кислорода не влияло на ЭСА.

Влияние электронного облучения на процессы адсорбции молекул СО в последнее время привлекает внимание многих исследователей. В большинстве работ в качестве подложки использовались металлы и полупроводники. В [12] наблюдалось появление С и О на поверхности Si (111), помещенного напротив работающей пушки оже-спектрометра. Было установлено, что при работе электронной пушки возникает поток молекул СО, сильно зависящий от накала катода. Оказалось, что окись СО образовывалась на накаливаемом катоде электронной пушки. Кроме СО при таких условиях могут образовываться различные углеводороды, однако их количество по данным [12] пренебрежимо мало. Авторы [13] изучили кинетику ЭСА молекул СО на поверхности Si(111)7x7, а также некоторые особенности, связанные с диссоциацией и ионизацией молекул СО при адсорбции. Облучение производилось первичным пучком электронов пушки спектрометра. Этот же пучок использовался для получения информации о химическом составе поверхности методом оже-спектроскопии, что позволило избавиться от дополнительного влияния на адсорбционные процессы электронного пучка оже-спектрометра.

Эксперименты были выполнены в сверхвысоковакуумной камере с остаточным давлением примерно $2 \cdot 10^{-8}$ Па. Использовался оже-спектрометр с энергоанализатором «цилиндрическое зеркало». Оже-спектры были получены при энергии первичного пучка $E_p = 2$ кэВ и токе на образце $I_p = 7 \cdot 10^{-7}$ А. Вначале было проведено длительное облучение поверхности Si электронным пучком для стимуляции процесса адсорбции. Через 6 час. после начала облучения на оже-спектрах были обнаружены пики С и О, интенсивность которых не изменялась при нагреве образца до 600 °С в течение нескольких минут (рисунок 1.3). Так как молекулы СО при таком нагреве не десорбировались, то был сделан вывод, что СО диссоциирует с образованием соединений с атомами Si.

Проанализировав Si LVV оже-спектр, авторы установили, что при энергиях 61 и 74 эВ появляются пики, характерные для SiO₂ на начальных стадиях окисления. После сравнения профилей С KVV оже-спектра с результатами других авторов [14, 15] они пришли к выводу, что углерод на поверхности

находится в связанном состоянии.

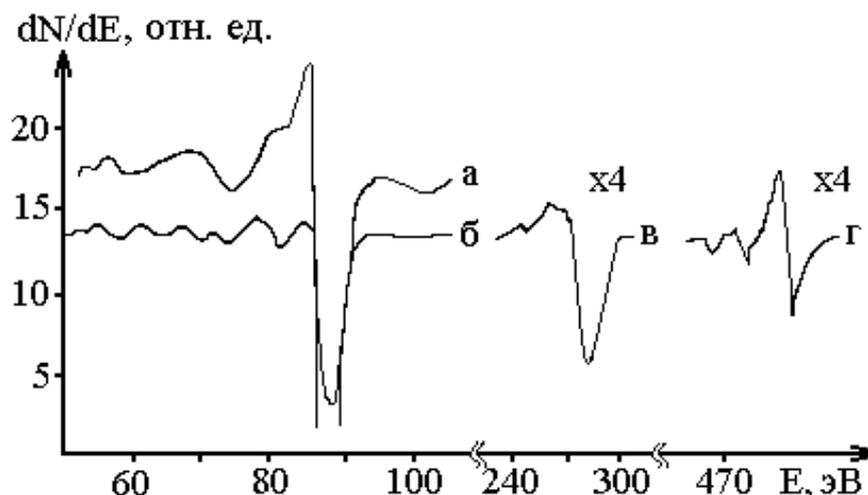


Рисунок 1.3. Оже-спектры чистой поверхности Si(111)7x7 (а) и после 6 час. облучения (б-г): а, б - Si-LVV, в - C-KVV, г - O-KLL [13].

Дальнейшее облучение приводило к монотонному росту интенсивности этих пиков, причем облучение поверхности Si с предварительно адсорбированным кислородом приводило к снижению амплитуды с последующим ростом интенсивности оже-пика кислорода. Авторы работы предположили, что уменьшение интенсивности оже-пика O на начальном участке обусловлено процессом электронно-стимулированной десорбции O, а дальнейший рост интенсивности оже-пика кислорода связан с образованием SiO_2 в процессе диссоциации CO под действием электронного пучка. Таким образом, было установлено, что процессы десорбции O под действием электронного пучка и образование SiO_2 при диссоциации молекул CO могут протекать одновременно.

Из работ, интересных с точки зрения выяснения механизма ЭСА следует отметить [16], где авторы предложили 4-х шаговую модель процесса электронно-стимулированного окисления поверхности кремния при комнатной температуре: хемосорбция O, промежуточное окисление, тонкий слой SiO_2 и объемно-подобный SiO_2 . Экспериментальные условия были следующие: энергоанализатор «цилиндрическое зеркало», энергия электронов - 1,5 кэВ при токе 2 мкА; диаметр

пятна - 0,3 мм при нормальном падении. Модуляция тормозящего потенциала - 4 В для пика Si и 16 В для пика кислорода. Образец Si(100) очищался бомбардировкой ионами аргона (500 эВ, 4 час.) с последующим 15 мин. отжигом при 800 °С. Углеродный сигнал был на уровне шума (рисунок 1.4). Предельный вакуум составлял $1 \cdot 10^{-8}$ Па, а кислородная среда формировалась с давлением $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

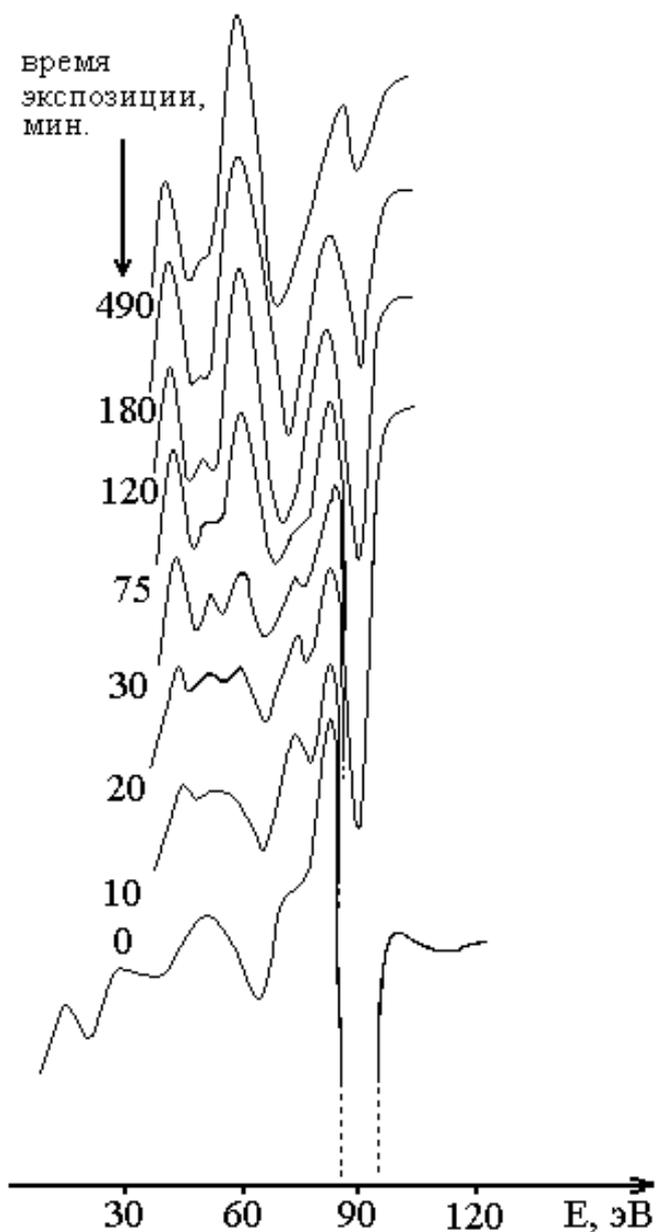


Рисунок 1.4. Оже-пики Si L₂₃VV при электронно-стимулированном окислении Si (100).

В работе [16] анализировалась как облученная электронами поверхность, так и необлученная (рисунок 1.4). В обоих случаях исследования проводились при комнатной температуре. Внимание исследователей было сосредоточено на измерении следующих характеристик оже-спектра в зависимости от времени: высота основных пиков $h(\text{Si})$, $h(\text{SiO}_2)$ и $h(\text{O})$; энергия E оже-перехода SiO_2 и ширина оже-пика на половине высоты SiO_2 ; энергия $E(\text{O})$ оже-пика кислорода (рисунок 1.5).

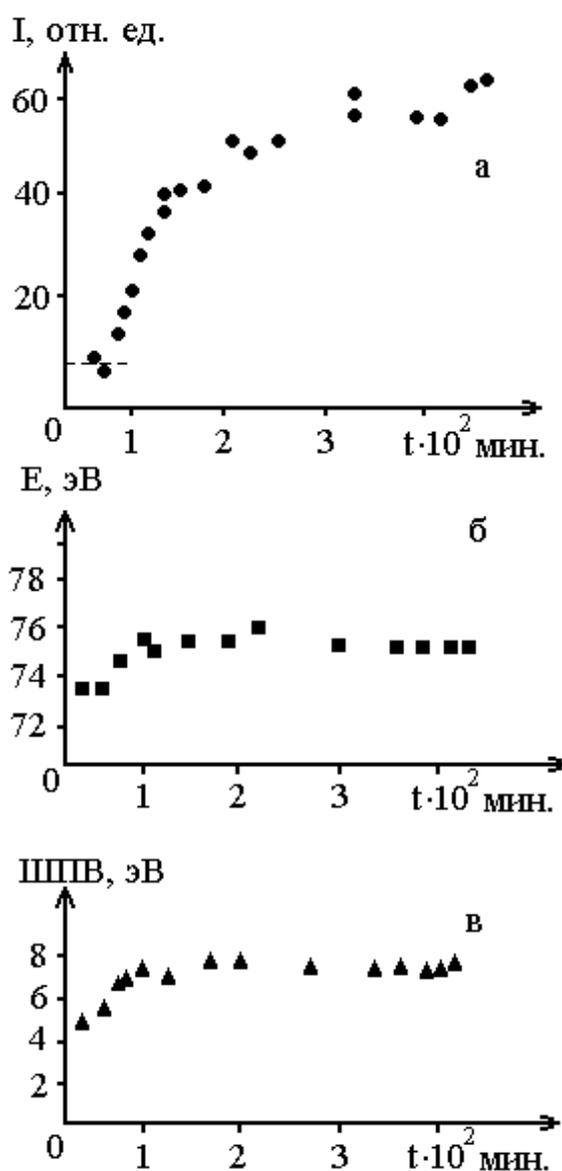


Рисунок 1.5. Изменение оже-пика SiO_2 в ходе электронно-стимулированного окисления: а - интенсивность оже-пика; б - энергия оже-пика; с - ширина пика на половине высоты (ШПВ).

Полученные данные, приведенные на рисунке 1.6 свидетельствуют о наличии трех перегибов на кинетической кривой $I_{Si}=f(t)$, полученной при непрерывном электронном облучении поверхности образца.

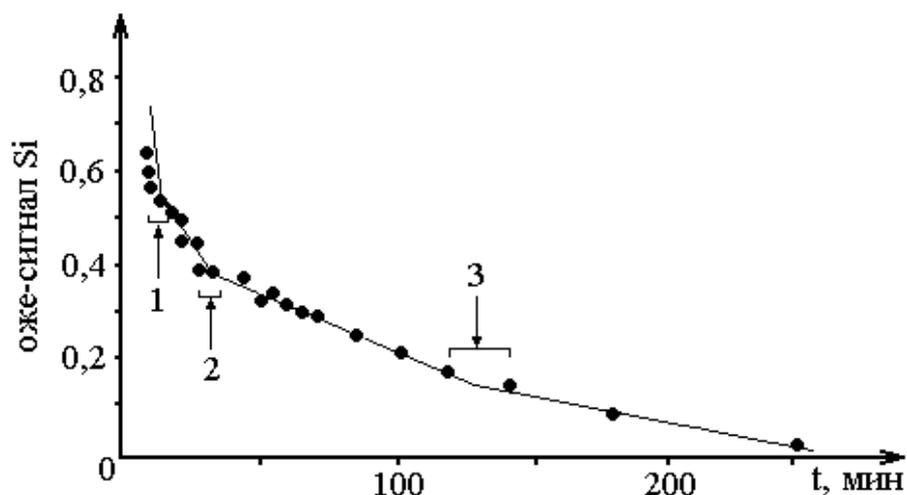


Рисунок 1.6. Временная зависимость амплитуды оже-пика Si в ходе окисления при непрерывном электронном облучении $I_{Si} = h(Si)/h^0(Si)$, где $h^0(Si)$ - амплитуда оже-пика Si для атомарно-чистой поверхности.

Первый излом авторы объяснили завершением хемосорбции монослоя кислорода. Второй излом соответствовал верхнему пределу при образовании промежуточного слоя окиси. За вторым изломом начиналось образование SiO_2 , отличного, однако от объемного оксида кремния. Аналогично энергия и ширина пика SiO_2 изменялись со временем, соответственно изменялась и энергия пика кислорода. Третий излом соответствовал переходу от тонкого оксида к объемно-подобному SiO_2 . Этапы электронно-стимулирующего окисления и характер результирующей окиси, по данным [16], такие же, как и для термической окиси. Здесь возникает интерес с практической точки зрения - возможность локального выращивания SiO_2 при комнатной температуре, например, в технологиях нанoeлектроники.

Анализ рассмотренных работ показал, что ЭСА обычно возникает вследствие возбуждения молекул газовой среды. В [17] сообщается о процессах

ЭСА в отсутствие электронного возбуждения газовой фазы. Этот механизм особенно очевиден в компаундных полупроводниках для которых характерно увеличение адсорбционной способности газовой фазы через возбуждение поверхностных атомов и дефектов [17]. Рисунок 1.7 иллюстрирует кислородную адсорбцию во время электронного облучения при 4 кэВ и 0.2 мА/см^2 для различных полупроводников. Запрещенная зона для этих полупроводников составляет 1.11 эВ (Si), 1.58 эВ (CdTe), 1.83 эВ (GaAs), 2.42 эВ (CdS), 2.7 эВ (ZnSe). Видно, что полученные результаты коррелируют с шириной запрещенной зоны полупроводников.

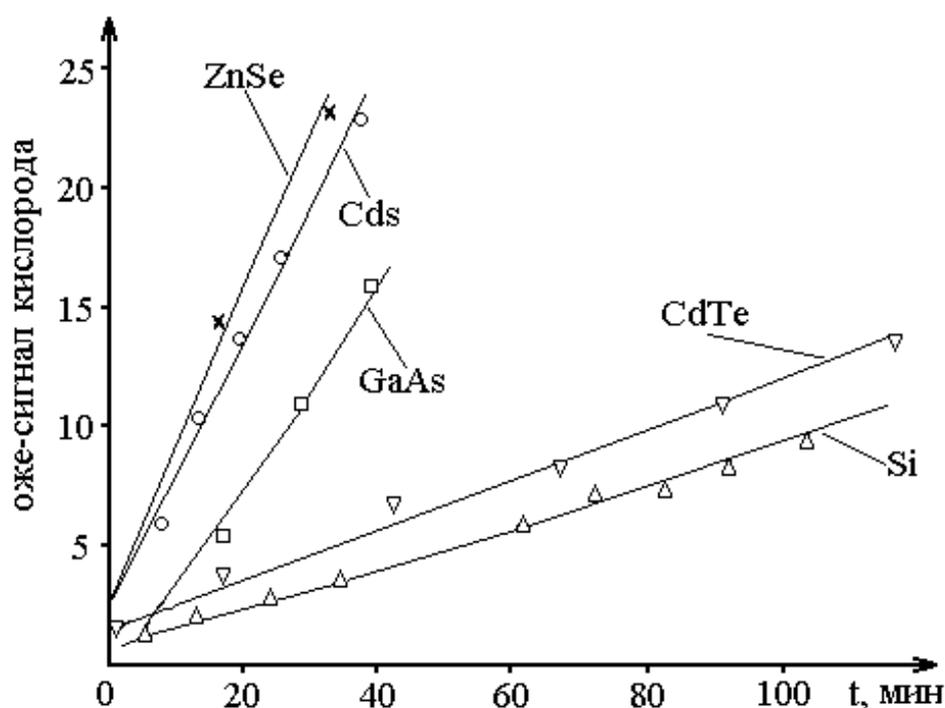


Рисунок 1.7. Временная зависимость адсорбции кислорода на поверхности полупроводников при электронной бомбардировке (0.2 мА/см^2) в присутствии $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$. H_2O по данным [17].

Первые же эксперименты по изучению ЭСА показали влияние паров воды на исследуемые процессы даже при незначительных парциальных давлениях [18]. Практическое значение этого факта очевидно, так как влажное окисление полупроводников используется, например, в биполярной технологии для создания

окисной изоляции в МОП технологии. В [18] была зафиксирована адсорбция H_2O на чистой поверхности никеля вызванная электронным пучком. Пары воды напускали в сверхвысоковакуумную систему через регулируемый натекаатель при изначально атомарно-чистой поверхности никеля. Для регистрации оже-спектров при разных электронных экспозициях во влажной среде использовали электроны с энергией 3 кэВ. В своей работе [18] исследователи привели зависимость концентрации кислорода от парциального давления воды при электронном токе 2,9 мкА (рисунок 1.8).

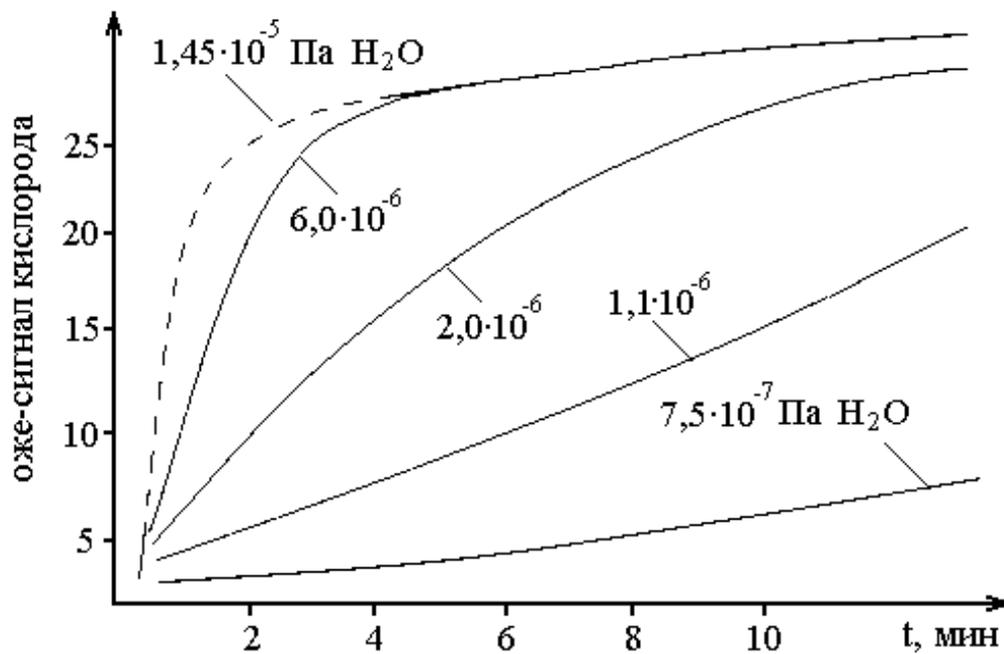


Рисунок 1.8. Эффе́кт влияния парциального давления H_2O на концентрацию кислорода на поверхности никеля по данным [18].

При минимальном парциальном давлении $\text{H}_2\text{O} \sim 1 \cdot 10^{-6}$ Па и плотности тока 10 мкА/см² этот эффект наблюдался только через несколько минут [18]. Видно, что амплитуда оже-пика кислорода растет практически линейно с дальнейшим выходом на насыщение.

В [19] сообщается о РФЭС и ЭОС исследованиях поверхностных процессов, включая и ЭСА, которая наблюдалась на чистых поверхностях CdS в

сверхвысоковакуумных условиях ($\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Па). На рисунке 1.9 приведены оже-спектры для поверхностей CdS в присутствии H_2O на уровне $2 \cdot 10^{-6}$ Па с электронным облучением и без него в среде с гораздо большим давлением паров воды. В отсутствие электронного облучения после 15 мин. экспозиции в среде с парциальным давлением воды ~ 1 мм рт.ст., адсорбция кислорода не наблюдалась вообще, тогда как включение электронов с энергией 4 кэВ при 4 мкА/мм^2 приводило к появлению на спектре интенсивного кислородного пика.

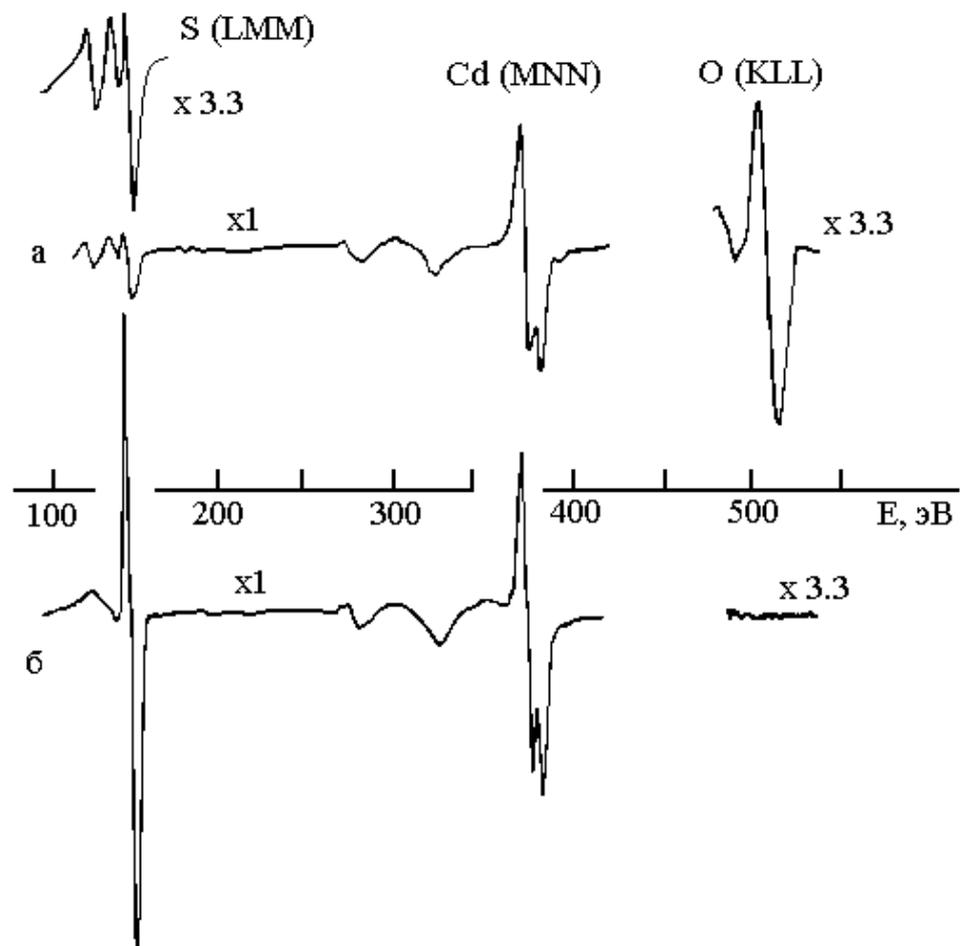


Рисунок 1.9. Оже - спектры поверхности CdS (0001): а) после 60 мин. электронного облучения при 0.4 мА/см^2 в присутствии $2 \cdot 10^{-6}$ Па H_2O и б) после 15 мин. экспозиции в среде нескольких Па воды, но без электронного облучения [19].

Явные изменения после длительного электронного облучения проявлялись на оже-пиках серы (LMM) при 150 эВ. Авторы [19] объяснили их тем, что на начальных этапах ЭСА, кислород предпочтительно связывается с серой с его последующим соединением с атомами кадмия. Это также подтверждает тот факт, что электронное облучение может возбуждать поверхность, а не только газообразный адсорбат.

Позднее [20] появились данные о масс-спектрометрическом обнаружении адсорбции молекул H_2O на поверхности поликристаллической Pt при комнатной температуре, стимулированной облучением электронами с энергией 2,5 кэВ. В работе состав остаточной атмосферы контролировали с помощью монопольного масс-спектрометра АПДМ-1. Парциальное давление паров воды в интервале $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ Па регулировали с помощью натекателя при работающих магниторазрядных насосах. Авторы анализировали зависимости парциального давления H_2O от времени бомбардировки электронами. Было обнаружено [20], что быстрый начальный спад после включения электронного пучка сменялся медленным снижением давления H_2O (рисунок 1.10), а после выключения электронной пушки давление H_2O возвращалось к первоначальному уровню.

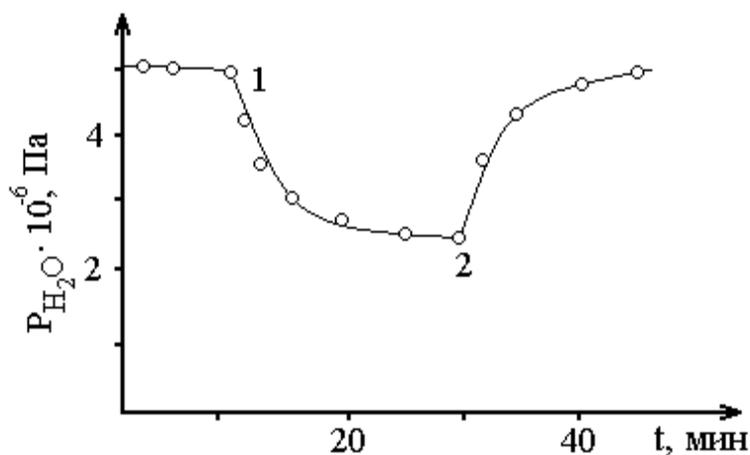


Рисунок 1.10. Изменение парциального давления H_2O после включения и выключения электронного пучка ($E=500$ эВ, $I=1$ мА) на поверхности поликристаллической Pt: 1 — момент включения электронного пучка, 2-момент выключения.

Медленное изменение давления H_2O после длительной бомбардировки, а также плавную релаксацию после выключения электронного пучка на рисунке 1.10, авторы [20] объяснили тем, что давление H_2O в газовой фазе вакуумной камеры определяется не только скоростями напуска H_2O , мощностью вакуумных насосов и удалением за счет электронно-стимулированной адсорбции на поверхности Pt, но и скоростями сорбционных процессов на стенках рабочей камеры. При изменении давления H_2O адсорбционное равновесие на поверхности стенок нарушалось и они играли роль либо дополнительного источника, либо сорбента H_2O , что и объясняет сглаживание кинетических кривых давления H_2O на рисунке 1.10. На наш взгляд, подобное отклонение от линейности и немонотонность хода можно объяснить разогревом поверхности электронным пучком при больших мощностях пучка, что должно приводить к снижению концентрации молекул H_2O адсорбированных на поверхности.

1.3. Механизмы электронно-стимулированной адсорбции

ЭСА - сравнительно часто встречающееся, но мало изученное явление [7]. Она может оказать 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. Без знания закономерностей ЭСА невозможна правильная интерпретация результатов, полученных современными методами анализа поверхности – электронная оже-спектроскопия, дифракция электронов низкой энергии и др.

Наблюдаемые в экспериментах эффекты ЭСА позволяют получить следующие представления о процессе. Электронно-стимулированная адсорбция является эффектом на уровне монослоя, где частицы газовой фазы адсорбируются или реагируют с поверхностью под электронным облучением [21]. В отсутствие облучения электронным пучком адсорбционные процессы протекают значительно медленнее. Общепринятая модель процесса ЭСА предполагает электронное

возбуждение, ионизацию или диссоциацию молекулы в газовой фазе над поверхностью, а возбужденные молекулы или их фрагменты физически адсорбируются и реагируют с поверхностью намного чаще, чем это наблюдается в отсутствие электронной стимуляции. В ряде случаев наблюдалось возбуждение поверхностных атомов, приводящее к ЭСА.

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

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

2.1. Методы исследования поверхности

Механизм любого поверхностного процесса может быть определен только на основании большой совокупности данных, полученных в одной и той же сверхвысоковакуумной установке с использованием различных спектральных и структурных методов. Из множества спектроскопических методов в диссертационной работе для исследования поверхности металлов III IV групп использовались ЭОС, СХПЭЭ и АСМ. С помощью указанных методов можно получить сведения о структурном совершенстве, некоторых структурных и энергетических характеристиках поверхности, элементном, химическом и молекулярном составе поверхностных слоев, межфазных границ и наноструктур, кинетике поверхностных реакций, механизмах катализа, адсорбции и десорбции, эпитаксиального роста пленок, некоторых параметрах и свойствах материалов и структур, позволяющие сертифицировать их [22]. Здесь следует отметить, что спектроскопические методы, давая информацию о типе атомов и молекул, входящих в состав изучаемого объекта, не дают ответа на вопрос о пространственном расположении атомов.

Электронная оже-спектроскопия. ЭОС, на наш взгляд, является наиболее подходящим методом для изучения процессов ЭСА благодаря высокой поверхностной чувствительности и возможности одновременно использовать один и тот же электронный пучок для генерации оже-электронов и для стимулирования адсорбции из остаточной газовой фазы.

Основой метода электронной оже-спектроскопии является измерение количества оже-электронов и их энергии [6]. При бомбардировке поверхности электронным пучком от 1-5 кэВ, атом ионизируется. В этом случае на одной из внутренних электронных оболочек атома (K, L, M) образуется вакансия, на которую переходит электрон с более высокого энергетического уровня. При

таким переходом выделяется избыточная энергия, которая может реализоваться либо как квант света $h\nu$, либо передается третьему электрону, находящемуся на той же самой или верхней электронной оболочке атома. Если эта энергия больше чем энергия связи третьего электрона, то этот электрон эмитируется в вакуум и он является оже-электроном. На рисунке 2.1 схематически показан процесс образования оже-электрона на примере одиночного атома.

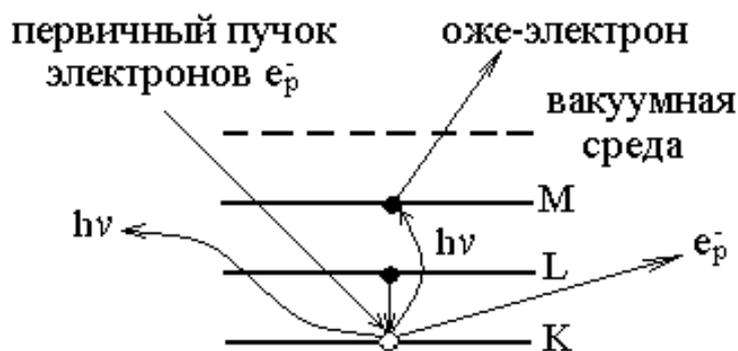


Рисунок 2.1. схема оже-процесса.

Каждый химический элемент имеет свой уникальный набор энергетических уровней, что обеспечивает его идентификацию по измеряемому энергетическому спектру эмитированных электронов. Для осуществления оже-перехода необходимо наличие у атома трех электронов [23]. Поэтому с помощью ЭОС можно провести анализ элементного состава поверхности всех элементов таблицы Менделеева за исключением H и He. Этот анализ производится путем сравнения оже-спектров с табличными данными. Информацию о химической природе атомов можно получить, проанализировав расположение пика в энергетическом спектре оже-электронов. На спектрах dN/dE концентрацию оже-электронов определяют по амплитуде оже-пиков. Энергетическое смещение спектров определяет химические связи атомов на поверхности образца. В зависимости от кинетической энергии регистрируемых электронов, состава и структуры исследуемого объекта, этот метод позволяет проводить анализ поверхности толщиной 0,2-2 нм.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов. В основе СХПЭЭ лежит анализ энергии и количества неупругорассеянных первичных электронов, потерявших в процессе взаимодействия с твердым телом определенные порции энергии [24]. Потери энергии называются характеристическими, так как энергия потерь не зависит от энергии первичных электронов, а ее величина характерна для данного материала.

$$\Delta E_n = E_n - E_s, \quad (2.1)$$

где E_s - энергия неупругорассеянных электронов. Пики характеристических потерь энергии электронов располагаются вблизи пика упруго отраженных электронов и привязаны к нему. Для того чтобы отличить пики, образованные неупругоотраженными электронами, на кривой энергораспределения E_n используют как эталонную энергию. Пики, обусловленные ХПЭ первичными электронами, расположены на определенном расстоянии от значения E_n . При изменении E_n на ΔE_n эти пики также сдвигаются на ΔE_n . Оже-пики и пики, обусловленные собственно вторичными электронами, не изменяют своего положения при изменении E_n , а изменяют только форму [24].

Характеристические потери энергии первичными электронами покрывают широкий диапазон от 10^{-3} до 10^4 эВ и могут происходить в результате различных процессов рассеяния, таких как:

- возбуждение глубоких уровней ($100 - 10^4$ эВ);
- возбуждение плазмонов и электронных межзонных переходов (1 - 100 эВ);
- возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата (10^{-3} -1эВ).

2.2. Комбинированная установка для комплексной диагностики поверхности методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов

В настоящей работе эксперименты проводились с помощью комбинированного сверхвысоковакуумного ЭОС/СХПЭЭ-спектрометра созданного на базе сверхвысоковакуумной камеры УСУ-4 [25], основным узлом которой является энергоанализатор заряженных частиц типа «цилиндрическое зеркало» [26].

Основные технические характеристики сверхвысоковакуумного ЭОС/СХПЭЭ-спектрометра:

диапазон измерения концентраций элементов	методами ЭОС/СХПЭЭ
диапазон измерения концентраций элементов	0,1 - 100 ат. %;
энергия первичных электронов	0,05-5 кэВ;
предельное давление остаточных газов в рабочей камере	$1 \cdot 10^{-8}$ Па;
чувствительность энергоанализатора	10^{10} ат./см ² ;
плотность ионного тока (макс.)	3500 мкА/см ² ;
диаметр ионного пучка	250 мкм;
энергия ионов	10-1000 эВ;
температура для отжига исследуемых образцов (макс.)	1000 °С;
амплитуда модуляции для СХПЭЭ	0,25 В;
амплитуда модуляции для ЭОС	2 В;
частота модуляции	3,45 кГц;
скорость развертки отклоняющего потенциала	1 В/с;
глубина анализа	3-50 Å;
время загрузки образца из атмосферы в рабочую камеру	30 мин.;
скорость записи спектров	1 эВ/с;
монохроматичность первичного электронного пучка, $E_p=100$ эВ	0,7 ПШПВ.

Установка позволяет измерять энергии и интенсивности токов оже-электронов, эмитированных из атомов, молекул и твердых тел в виде зависимостей $N(E)$ и $dN(E)/dE$. Принцип работы комбинированного спектрометра заключается в следующем: поверхность образца в сверхвысоковакуумной камере облучается электронным пучком, а потенциал внешнего цилиндрического электрода анализатора, в зависимости от их энергии, искривляет траектории электронов [27]. В результате каждому значению потенциала соответствует определенная энергия электронов, попавших в электронный умножитель, что дает нам информацию об элементном составе поверхности образца, субмикронных фрагментах и тонких пленках. Ниже приводится структурная схема установки (рисунок 2.2).

Рабочая камера ЭОС/СХПЭЭ-спектрометра представляет собой 15 литровый стальной (X18H10T) цилиндр. На боковой стороне имеются патрубки со съемными фланцами, на которых установлены энергоанализатор типа "цилиндрическое зеркало" с электронно-оптической системой «ось-ось», ионная пушка, система шлюзования, датчики масс-спектрометра и вакуумметра ВИ-14. Уплотнение фланцев типа «конфлэт» осуществляется через отоженную медную прокладку толщиной 2 мм. Ионная пушка обеспечивает падение электронного пучка под углом 43° к поверхности образца и позволяет очистить поверхность от загрязнений, а также осуществлять последовательное контролируемое травление по глубине. В качестве источника возбуждения вторичной электронной эмиссии в установке использовался электронный зонд, позволявший формировать электронный пучок диаметром 0,5 мм. На верхнем фланце расположен манипулятор образца с встроенным держателем образца, который позволяет разворачивать образец, как того требуют экспериментальные условия.

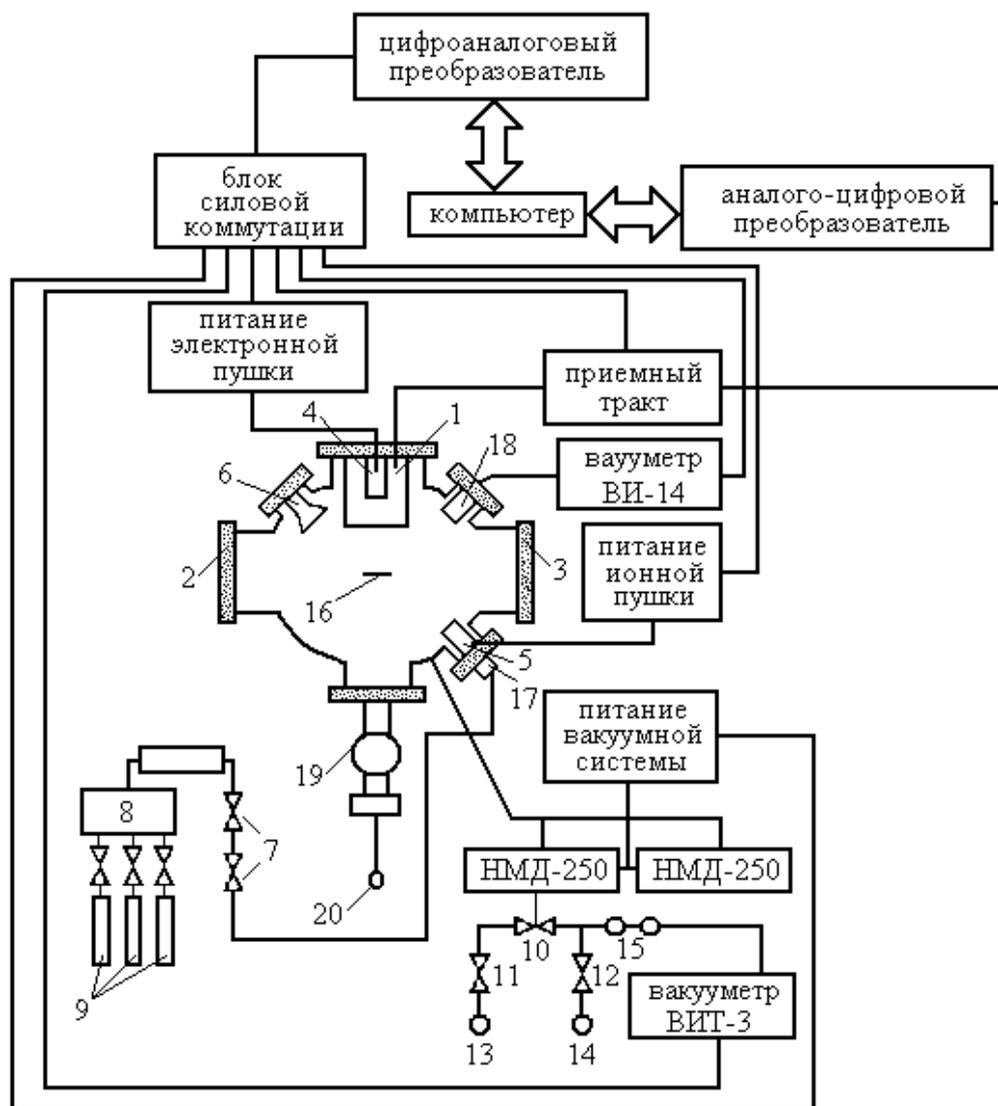


Рисунок 2.2. Структурная схема комбинированного ЭОС/СХПЭЭ-спектрометра. 1-электронно-оптическая система; 2,3- смотровые окна; 4- электронная пушка; 5-ионная пушка; 6-датчик масс-спектрометра ИПДО – 2; 7- натекатели; 8-смеситель; 9-газовые баллоны; 10,11,12-вентили; 13,14-цеолитовые насосы; 15-датчики ЛТ-2, ПМИ-2; 16-образец; 17-регулируемый цельнометаллический натекатель газов; 18-датчик вакуумметра МИ-27; 19-система шлюзования; 20-шток манипулятора.

Для получения достоверных результатов все эксперименты в данной работе проводились при максимальной чистоте поверхности используемых металлов. Примесями на поверхности металлов и полупроводников прежде всего являются

окислы, посторонние включения и другие вещества [28]. Источником таких загрязнений может служить остаточная газовая фаза в рабочей камере, например, если для получения вакуумных условий используются масляные насосы. Это чревато тем, что пары масла приводят к загрязнению рабочей камеры, а затем и самого образца с образованием масляных пленок на поверхности образца. Особенно недопустимо наличие паров масла в тех случаях, когда производится продолжительная бомбардировка поверхности электронами [29]. При этом образуются пятна, представляющие собой углеродные соединения, образованные вследствие разложения масла под воздействием электронной бомбардировки. Поэтому в наших экспериментах сверхвысоковакуумную среду в рабочей камере для проведения экспериментов по исследованию процессов ЭСА газов на поверхности чистых металлов получали предварительной откачкой с использованием безмаслянных цеолитовых насосов. С помощью этих насосов можно получить вакуум $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па, а для получения $1 \cdot 10^{-8}$ Па использовали комбинацию магниторазрядного и титанового сублимационного насосов. Остаточное давление в шлюзовой камере и рабочей камере установки, контролировалось ионизационным манометром МИ-27 вакуумметра ВИ-14.

В установке имеется система шлюзования, предназначенная для загрузки и выгрузки образцов, в которой предусмотрена камера предварительной подготовки образца. Через эту камеру, в которой после установки образца на шток манипулятора достигается вакуум до $1 \cdot 10^{-2}$ Па, производится загрузка исследуемого образца. Для откачки шлюзовой камеры используется турбомолекулярный насос. Образец с помощью длинного штока вводится и закрепляется на манипуляторе рабочей камеры, после чего система шлюзования приводится в прежнее состояние.

В установке имеется система напуска газа в камеру спектрометра для получения газовой среды в рабочей камере спектрометра с требуемым парциальным давлением.

2.2.1. Автоматизация комбинированного ЭОС/СХПЭЭ-спектрометра

Современный эксперимент по физике поверхности практически невозможен без использования вычислительной техники [30]. Автоматизация эксперимента – это комплекс средств и методов для ускорения сбора и обработки экспериментальных данных, интенсификации использования экспериментальных установок, повышения эффективности работы исследователей. Характерной особенностью автоматизации эксперимента является использование ЭВМ. Это позволяет собирать, хранить и обрабатывать большое количество информации, управлять экспериментом в процессе его проведения, обслуживать одновременно несколько установок и т.д.

Для реализации подключения компьютера к ЭОС/СХПЭЭ – спектрометру в качестве аппаратных средств использовались: контроллеры аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с шестнадцатью аналоговыми каналами ввода и двумя шестнадцатиразрядными портами цифрового вывода, два цифро-аналоговых преобразователя (ЦАП) с большим динамическим диапазоном (0-1000 вольт) типа В1-13, блок силовой коммутации и IBM-совместимый компьютер [30]. В установке используется обычный блок силовой коммутации, который позволяет с помощью ЭВМ управлять независимыми релейными коммутаторами. Основными составляющими блока силовой коммутации являются: блок питания, блок регистров, интерфейс шины ЭВМ, переключатели местного управления и блок выходных ключей [31]. Мощность, потребляемая нагрузкой любого характера для одного канала, в данной установке составляет 1 кВт, который определяется типом релейного коммутатора.

2.2.2. Программное обеспечение автоматизированного ЭОС/СХПЭЭ – спектрометра

Для обслуживания аппаратуры автоматизированной установки был разработан пакет программ написанных в среде программирования Delphi на языке программирования Object Pascal. Пакет состоит из программы управления блоками спектрометра и записи данных в виде файла на жесткий диск компьютера - «Запись спектров», алгоритм которой приведен на рисунке 2.3 и программы математической обработки качественного/количественного анализа спектров - «Обработка спектров».

С помощью программы «Запись спектров» экспериментатор осуществляет контроль работы системы, выбор интервалов энергии регистрируемых спектров, включение/выключение различных приборов приемного тракта спектрометра, а также выбор необходимого режима работы установки (рисунок 2.4).

Компьютер через порт ввода/вывода выдает соответствующие сигналы управления на приборы установки. По завершении настройки, регистрируемый спектр через контроллер АЦП в цифровом виде вводится в порт ПЭВМ, после чего спектр прорисовывается на экране и параллельно записывается в виде файла.

Для математической обработки спектров использовалась программа «Обработка спектров». Эта программа позволяет загрузить из файла данных необходимый спектр, выполнить сглаживание, вычитание фона, определить амплитуду пиков, вычислить энергетическое положение пиков, а также сравнивать несколько спектров одновременно. В программе предусмотрен ряд функций, таких как просмотр фрагментов с увеличением, создание комментариев к спектрам, наложение спектров и т.п. (рисунок 2.5).

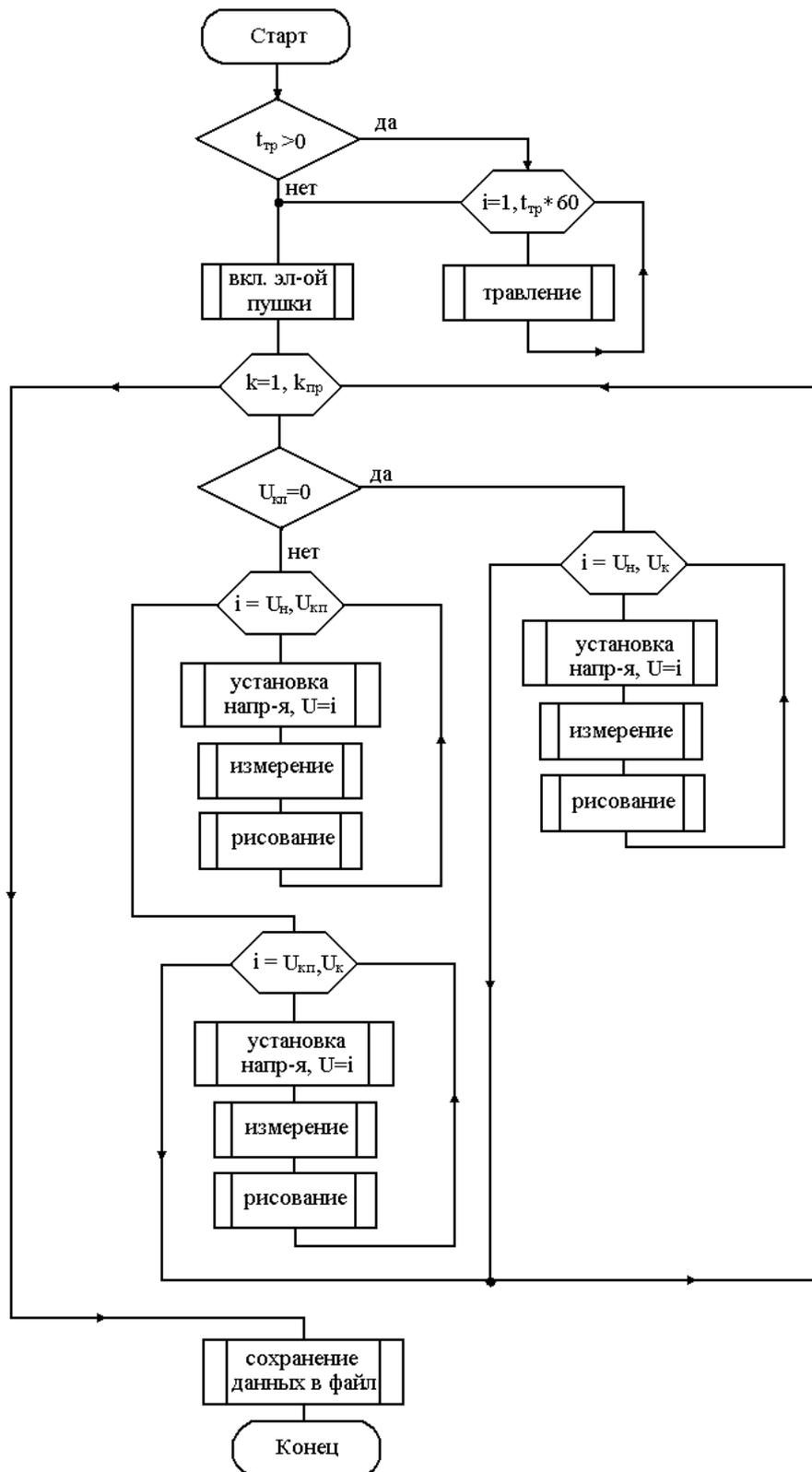


Рисунок 2.3. Блок-схема алгоритма работы программы «Запись спектра»: $t_{\text{тр}}$ - время ионного травления; $k_{\text{гр}}$ - количество проходов; $U_{\text{н}}$, $U_{\text{к}}$, $U_{\text{кп}}$, $U_{\text{нп}}$ - начальное, конечное, конечное промежуточное, начальное промежуточное значение напряжения соответственно.

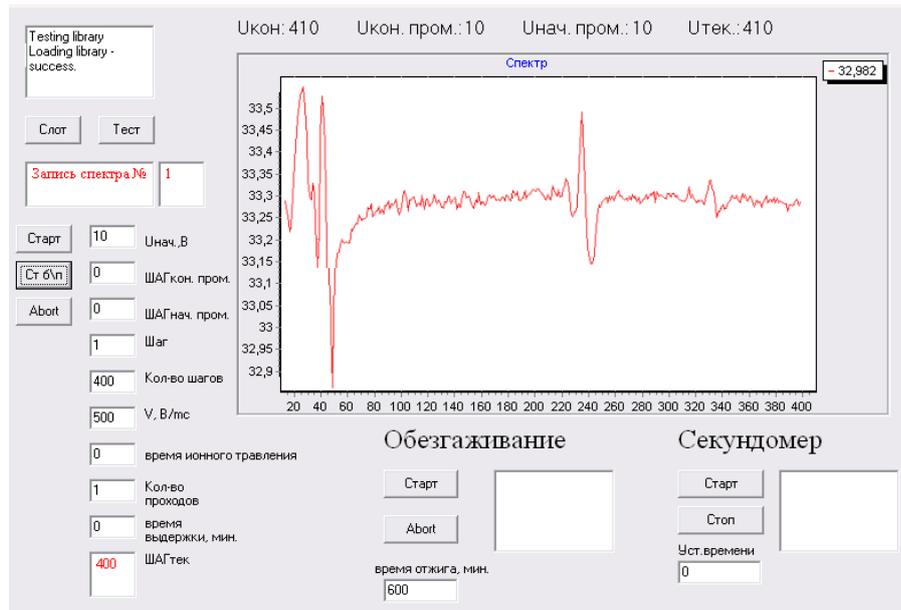


Рисунок 2.4. Экранный интерфейс программы «Запись спектра».

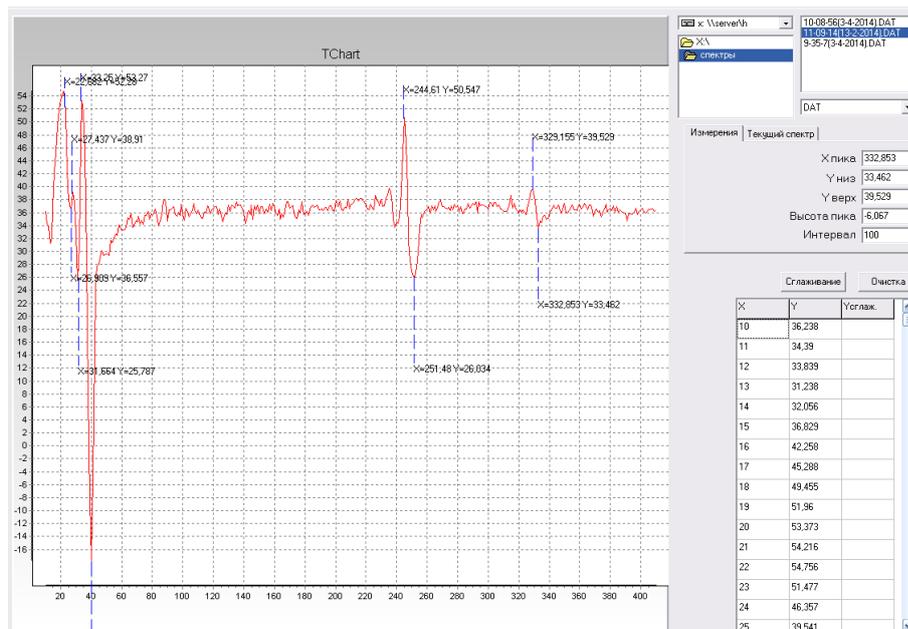


Рисунок 2.5. Экранный интерфейс программы «Обработка спектра».

2.3. Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) Интегра Аура (НТ МДТ)

Изображения поверхности образцов получали с помощью СЗМ Интегра Аура (НТ МДТ) в полуконтактном режиме. Внешний вид СЗМ Интегра Аура (НТ МДТ) представлен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6. Внешний вид СЗМ Интегра Аура (НТ МДТ).

Перед сканированием образца выполнялись следующие технологические операции:

- установка кантилевера для полуконтактной АСМ;
- установка рабочей частоты пьезодрайвера;
- определение резонансной частоты кантилевера;
- установка начального уровня сигнала;
- подвод образца к зонду;
- установка параметров сканирования;
- сканирование образца.

Все данные сканирования выводятся на компьютер. На рисунке 2.7 показан процесс получения АСМ-изображений поверхности образца, в полуконтактном режиме.

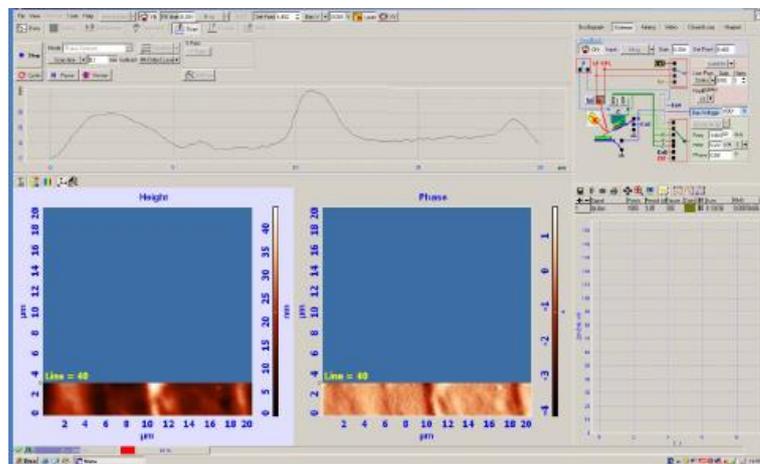


Рисунок 2.7. Экранный интерфейс программы в процессе получения результатов сканирования.

2.4. Приготовление образцов для исследований

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 8x8x0.5 мм, после чего шлифовались и полировались пастой ГОИ и алмазной пастой АСМ12/1 ПВМХ. Скорость вращения полировальника составляла 0.5 оборота/сек при давлении на образец 0.5кг/см².

После механической обработки образцы промывались последовательно в полярных и неполярных органических растворителях.

Затем образцы, загружали в камеру спектрометра поверхности где подвергались ионной бомбардировке (1-5 мкА на 0.5см², E=600 эВ, Ar⁺) в течение 60 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 исследования взаимодействия ионов аргона с энергией ниже порога распыления с естественным оксидным слоем поликристаллического алюминия образец изготавливался в виде полированной пластины 10x10x1 мм поликристаллического алюминия. Атомарно-чистую поверхность получали процедурой, включающей в себя ионную бомбардировку Ar⁺ (1500 эВ, 2 мкА) в течение 60 мин. с последующей бомбардировкой ионами кислорода O⁺ также в течение 60 мин., после чего следовал 200-300 мин. отжиг при 700 К.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ, МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ, ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО ЗОНДОВ СПЕКТРОМЕТРА НА АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗУЧЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Большинство исследований в физике поверхности начинаются с приготовления атомарно-чистой поверхности. Очевидно, что приготовление и сохранение в сверхвысоком вакууме атомарно - чистых поверхностей является необходимым условием при постановке эксперимента по изучению явлений на поверхности.

В настоящем разделе приводятся методика получения атомарно-чистой поверхности и результаты исследования влияния остаточной газовой среды, миграционных процессов с неочищенных участков, электронного и ионного зонда спектрометра на адсорбционные процессы на поверхности Al, In, Tl, Sn, Pb.

3.1. Состояние поверхности Al, In, Tl, Sn, Pb в сверхвысоком вакууме

3.1.1. Миграционные процессы и влияние электронного зонда на поверхность Al

Существуют различные методы получения атомарно-чистых поверхностей материалов [32]. Каждый из них имеет определенные преимущества и недостатки. Поэтому универсальной процедуры очистки поверхности в литературе на данный момент не существует. Для получения атомарно-чистой поверхности Al, ее типичных электронных спектров, а также влияние кислорода остаточной вакуумной среды и электронного зонда на поверхностные характеристики алюминия нами была проведена серия экспериментов. Исследования показали, что удалить естественный оксидный слой с поверхности алюминия можно, если использовать цикл - ионная бомбардировка Ar^+ (1500 эВ, 2мкА) в течение 120 мин. с последующей бомбардировкой ионами кислорода O^+ в течение 120 мин.,

после чего следовал отжиг при 700К в течение 200-300 мин. Подобный отжиг не только восстанавливает поверхность после ионной обработки, но и снижает толщину остающегося оксидного слоя. Для получения атомно-чистой поверхности алюминия требовалось многократное повторение цикла травление-отжиг [33]. Процедура очистки считалась законченной, когда пики основных примесей (O, C, S) исчезали из спектров Оже или были, по крайней мере, значительно ниже 0.1 % высоты низкоэнергетического перехода $L_{2,3}VV$ для алюминия.

Атомарно-чистая поверхность Al характеризуется низкоэнергетическим оже-спектром приведенным на рисунке 3.1 (спектр 3).

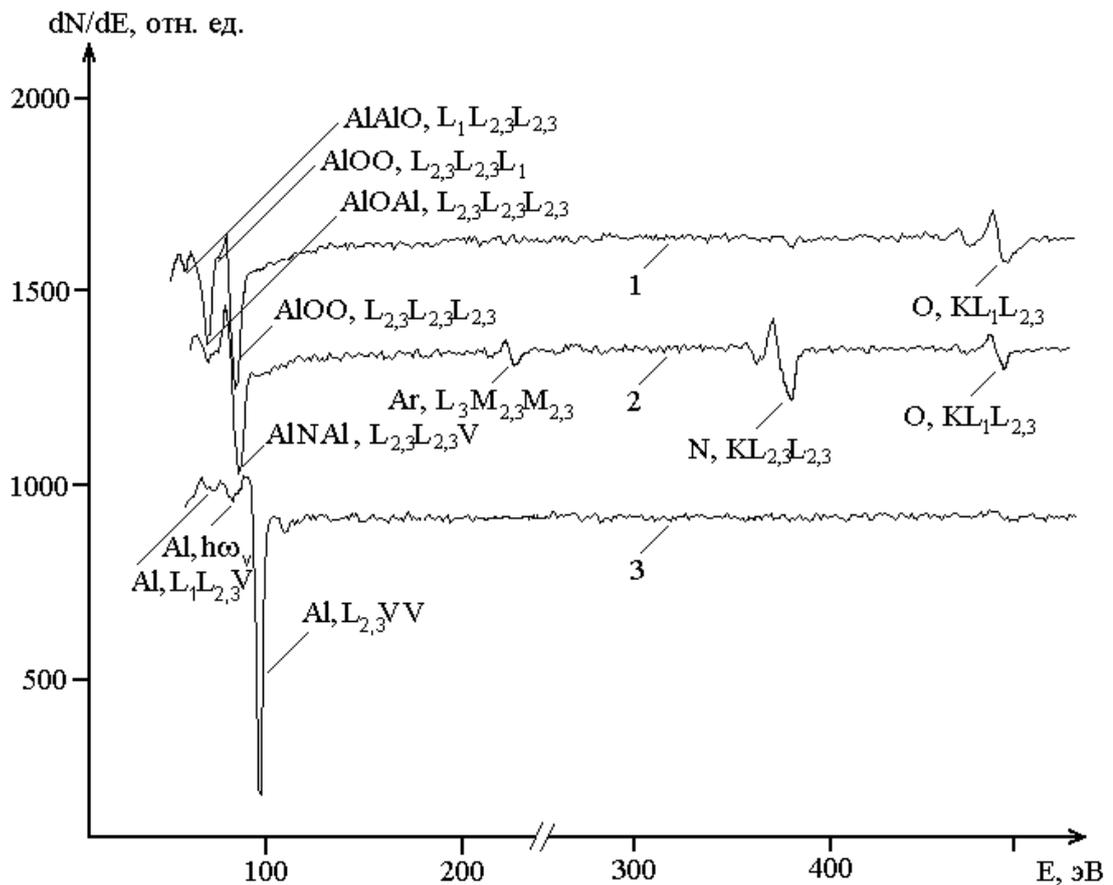


Рисунок 3.1. Оже-спектры поверхности алюминия. 1 – с естественным оксидным слоем, 2 – после длительной ионной бомбардировки, приводящей к образованию твердого раствора $Al + Ar + O + N$, 3 – атомарно-чистой поверхности.

Здесь самые интенсивные пики обусловлены оже-переходами Al $L_{2,3}VV$ - 68.0 эВ и $L_1L_{2,3}V$ - 40.7 эВ. Пик с энергией 51.5 эВ соответствует объемному плазмону алюминия. Наши данные хорошо согласуются с работами [27, 31, 34]. Пик 83.2 эВ, по-видимому, связан с ионизационными потерями.

Оже-спектр от поверхности оксида алюминия (рисунок 3.1, спектр 1) имеет интенсивный пик, обусловленный междуатомным переходом AlOO $L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3}$ с 55,2 эВ, энергетическое положение которого на 12,8 эВ меньше пика для атомарно-чистой поверхности Al $L_{2,3}VV$ [35, 36, 37].

Спектр 2 на рисунке 3.1 получен от поверхностного твердого раствора, который будет обсуждаться ниже (см. 3.2.1). Видно, что Оже-пик от перехода Al $L_{2,3}VV$ отсутствует и появляются оже-пики оксида алюминия, аргона, азота и кислорода. В таблицах 3.1, 3.2 приведены полученные значения энергий внутриатомных и междуатомных оже-переходов и плазмонных потерь для чистого алюминия и его оксида. При использовании низкоэнергетических пиков алюминия и его оксида глубина анализа поверхности составила 0.6 и 0.4 нм соответственно [38].

Таблица 3.1. Энергетическое положение (в эВ) оже-пигов и пигов плазмонных потерь для атомарно-чистой поверхности алюминия по данным ЭОС

иониз. потери, эВ	Al, $L_{2,3}VV$, эВ	Al, $h\omega_v$, эВ	Al $L_1L_{2,3}V$, эВ	Литература
83,2	63,5	48,0	37,0	[39]
-	68,2	-	-	[37]
-	68,0	-	-	[36]
-	56,0	-	-	[40]
84,0	67,5	51,5	40,2	[35]
82,0	68,0	51.1	40,7	наши данные [41]

Таблица 3.2. Энергетическое положение (в эВ) оже-пиков для окисленной поверхности алюминия по данным ЭОС

AlOO, L _{2,3} L _{2,3} L _{2,3}	AlOO, L _{2,3} L _{2,3} L _{2,3}	AlOO, L _{2,3} L _{2,3} L ₁	AlAlO L ₁ L _{2,3} L _{2,3}	Литература
50,5	44,0	35,0	25,0	[39]
55,5	-	-	-	[47]
51,0	-	-	-	[36]
51,0	-	-	-	[40]
55,2	46,5	38,2	26,8	наши данные [41]

На участке атомарно-чистого алюминия со временем выдержки в сверхвысоком вакууме (СВВ) наблюдался рост концентрации кислорода (рисунок 3.2), что можно объяснить миграционными процессами кислорода с необработанных участков образца и адсорбцией из остаточной газовой среды, которую к тому же может стимулировать электронное облучение при регистрации оже-спектров [42]. Мы попробовали рафинировать и проанализировать вклад каждого процесса. Для этого при очистке поверхности образца использовали сканирующую ионную бомбардировку [43].

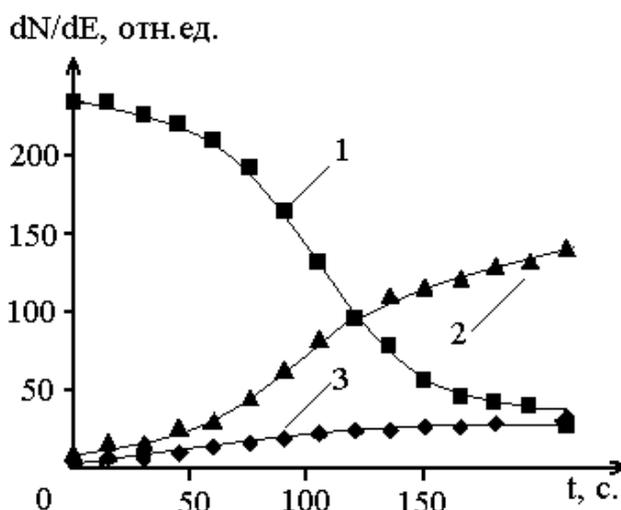


Рисунок 3.2. Изменение амплитуды оже-пиков алюминия, его оксида и кислорода в сверхвысоком вакууме ($1 \cdot 10^{-7}$ Па) со временем для атомарно-чистого участка образца алюминия. 1 - Al L_{2,3}VV, 2 – AlOO L_{2,3} L_{2,3} L_{2,3}, 3 - O KL₁L_{2,3}.

После подобной обработки миграция кислорода с необработанных участков уже отсутствовала. Но, рост концентрации кислорода все же наблюдался, причем он зависел от дозы электронного облучения (рисунок 3.3). Энергия электронов составляла 1.4 кэВ, ток пучка 1 мкА. Экспонировались участки размером 1x1 мм дозами от 0.2 до 0.6 Кл/см². Было установлено, что при электронных дозах менее 0.2 К/см² зависимость от электронной экспозиции отсутствует [44].

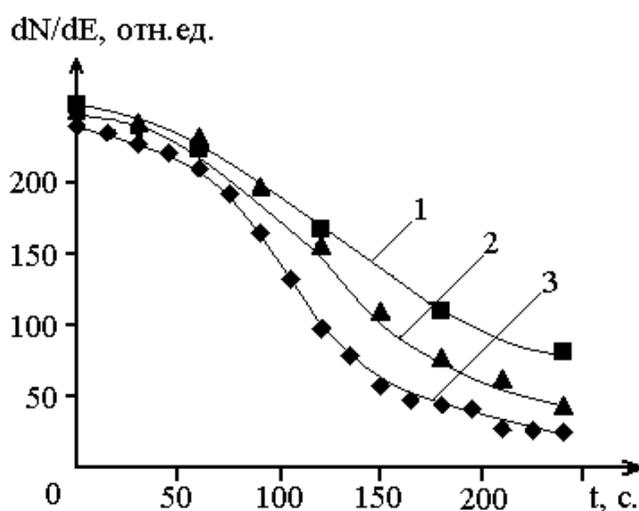


Рисунок 3.3. Изменение амплитуды оже-пика алюминия $L_{2,3}VV$ со временем электронной экспозиции ($E_p=1400$ эВ, $I_p=1$ мкА) в вакууме с парциальным давлением кислорода $1 \cdot 10^{-7}$ Па. 1 - 0.2 К/см²; 2 - 0.4 К/см²; 3 - 0.6 К/см².

Во всех рассмотренных случаях появление кислорода на поверхности алюминия приводило к уменьшению оже-пика внутриатомного 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 $O KL_1L_{2,3}$ [45]. Это свидетельствует об образовании оксидного слоя на поверхности поликристаллического алюминия в условиях СВВ.

3.1.2. Влияние остаточной газовой среды на состояние поверхности индия

С помощью электронной оже-спектроскопии изучалась поверхность образца индия при остаточном давлении $P=1 \cdot 10^{-6}$ Па, полученном безмаслянными

(цеолитовый+магниторазрядный) насосами и комнатной температуре. Ионную бомбардировку для очистки поверхности индия проводили в течение 60 мин. (1 мкА на 0.5 см², E=600 эВ, Ar⁺). На рисунке 3.4 приведены оже-спектры, полученные сразу после загрузки образца индия в камеру оже-спектрометра (спектр 1) и после ионной обработки (спектр 2).

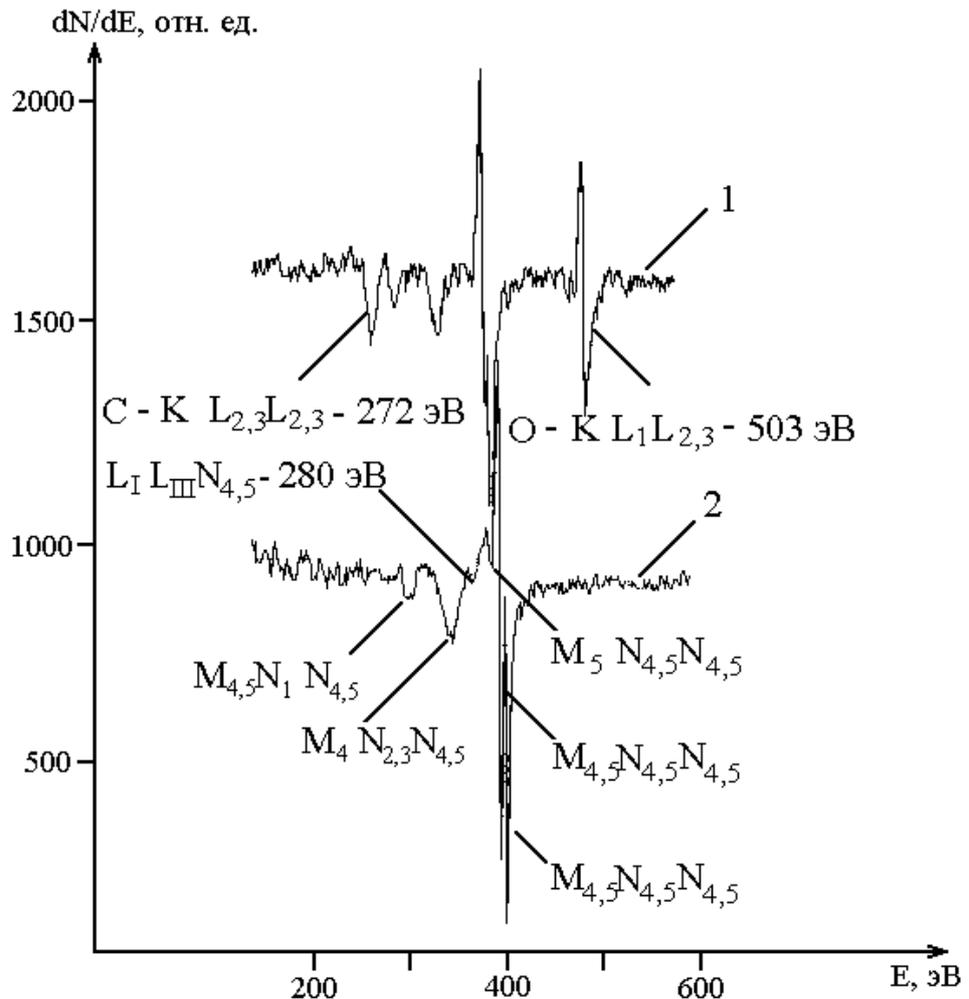


Рисунок 3.4. Оже-спектры до (спектр 1) и после (спектр 2) ионной очистки ($E=600$ эВ, 2 мкА/см², Ar⁺) поверхности индия.

Видно, что оже-пик индия на спектре, полученном после загрузки образца в камеру спектрометра, смещен на 3 эВ в сторону меньших энергий по сравнению с энергетическим положением того же пика на спектре после очистки, что можно объяснить деформацией энергетических оболочек атомов индия, обусловленной наличием оксидного слоя на поверхности [46, 47]. Здесь же следует отметить

слабое разрешение дублета с энергиями 403, 410 эВ, по-видимому, из-за суперпозиции оже-электронов от атомов матрицы и оксидного слоя. Как видно из этого же рисунка, после ионной бомбардировки оже-спектр индия состоит из пиков, обусловленных следующими оже-переходами – $M_{4,5}N_1N_{4,5}$ -298 эВ, $M_4N_{2,3}N_{4,5}$ – 344 эВ, $L_1L_{III}N_{4,5}$ – 380 эВ, $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ – 392 эВ, $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ – 404 эВ, $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ -410 эВ. При идентификации указанных оже-пиков использовались данные для энергетических уровней первичной и вторичной вакансий для индия из [48].

Далее нами изучалась адсорбция углеродсодержащих соединений из остаточной газовой среды при давлении в камере спектрометра $1 \cdot 10^{-6}$ Па на поверхности индия сразу после контакта с атмосферой (рисунок 3.5, кривая 2) и его последующей загрузки в сверхвысоковакуумную камеру, а также для изначально атомарно-чистой поверхности (рисунок 3.5, кривая 1).

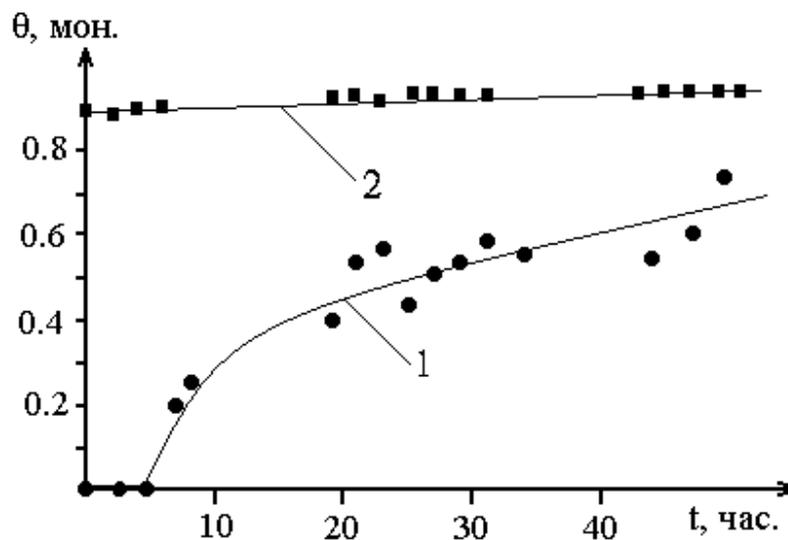


Рисунок 3.5. Степень покрытия поверхности индия углеродсодержащими соединениями из остаточной газовой среды в зависимости от времени выдержки в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па: 1 – для атомарно-чистой поверхности (после ионной бомбардировки Ar^+ , 600 эВ, 2 мкА/см^2 , 50 мин.) 2 – для образца вырезанного на атмосфере (без ионной очистки).

Из рисунка 3.5 видно, что на неочищенной поверхности в течение 50 часов практически не меняется содержание углерода, а степень покрытия была в пределах 0.9 – 1 монослоя. Поверхность образца после ионной бомбардировки (рисунок 3.9, кривая 1) в течение первых нескольких часов оставалась атомарно-чистой, а дальнейшая выдержка в указанном временном интервале приводила к адсорбции в 0.7 монослоя.

Если поднять давление в рабочей камере до $1 \cdot 10^{-2}$ Па, сильно снижая откачивающую мощность вакуумной системы, то для атомарно-чистой поверхности индия только через 20 суток степень покрытия составила 1.5 монослоя (рисунок 3.6).

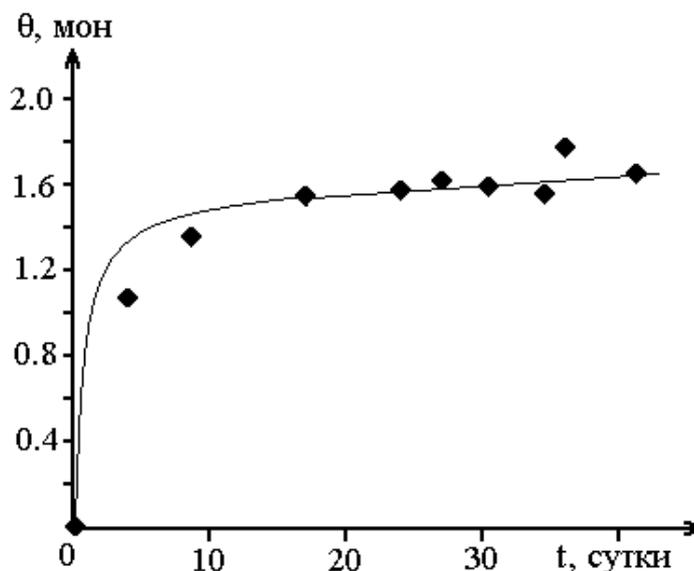


Рисунок 3.6. Зависимость степени покрытия поверхности индия углеродсодержащими соединениями из остаточной газовой среды со временем выдержки в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ Па после предварительной ионной бомбардировки.

Степень покрытия оценивали следующим образом. Вначале рассчитывалась длина свободного пробега по формуле [49]:

$$\lambda_c(E_M) = 0,41a_M^{1,5} E_M^{0,5}, \quad (3.1)$$

где a_M - размер атома M , E_M – энергия оже-перехода для атома M .

Длина свободного пробега оже-электронов для индия составила 1.33 нм, что обеспечивает выход этих электронов с первых четырех поверхностных слоев. Для учета различия в глубине выхода оже-электронов при расчете степени покрытия углеродсодержащими примесями оже-сигнал от поверхностных атомов индия верхнего слоя оценивался в четверть от общего сигнала. В наших расчетах это осуществлялось путем уменьшения амплитуды оже-пика индия, подставляемой в расчетную формулу, на величину 0.25 от оже-пика чистого индия в вакууме [50] (рисунок 3.7).

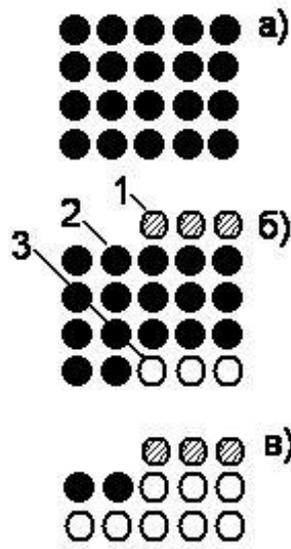


Рисунок 3.7. К расчету концентрации поверхностных атомов углерода: а) чистый индий; б) частичное заполнение верхнего слоя; в) то же без сигнала третьего и четвертого слоя; 1 – адатомы углерода, 2 – атомы индия, дающие вклад в оже-сигнал, 3 – атомы индия, которые не дают вклад в интенсивность оже-пика.

Если при этом проводить расчет поверхностных атомных концентраций элементов по формуле
$$x_i^{(\sigma)} = \frac{I_i / \alpha_i}{\sum_{j=1}^j I_j / \alpha_j}$$
 (I – амплитуда оже-пика, α – фактор относительной оже-чувствительности) с поправкой на вклад в оже-сигнал индия атомов второго, третьего и четвертого слоев, то сумма концентраций $\sum_i x_i^{(\sigma)}$ по

всем элементам, кроме In, характеризует степень заполнения поверхности адсорбированными примесями.

Из полученных нами результатов видно, что в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па поверхность индия остается в атомарно-чистом состоянии в течение достаточно длительного времени (рисунок 3.5, кривая 1). Из газокинетической теории [51] следует, что количество молекул, падающих на 1 см^2 поверхности за одну секунду равно:

$$N = 3.51 \cdot 10^{22} \frac{P_0}{\sqrt{MT}}, \quad (3.2)$$

где p_0 – давление в Па, M – молекулярная масса, T – температура газа в Кельвинах.

В простейшем случае, если коэффициент аккомодации равен единице, для комнатной температуры получим выражение для времени адсорбции монослоя из газовой фазы:

$$\Delta t \approx 10^{-6} p_0^{-1}. \quad (3.3)$$

Из последнего выражения следует, что в сверхвысоком вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па поверхность покрывается монослоем адсорбированных (углеродсодержащих) частиц в течение 100 с. Наши данные показывают, что после ионной обработки поверхность индия остается атомарно-чистой, по крайней мере, в течение первых 5 часов при выдержке в сверхвысоком вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па (рисунок 3.5). Столь значительное отличие во времени адсорбции монослоя, по-видимому, связано с тем, что заполнение поверхности зависит от многих факторов, которые не учитываются в выражении (3.2). Дальнейшая выдержка образца при таком остаточном давлении в течение следующих 45 часов приводит к покрытию поверхности в 0.5 - 0.7 монослоя. Этот результат позволяет сделать вывод, что адсорбционные процессы на поверхности наблюдаются только до образования первого монослоя и далее практически отсутствуют. В пользу этого утверждения говорит и тот факт, что адслои, образованный в результате контакта образца с

атмосферой на этапе загрузки в камеру спектрометра, практически не растет и остается на уровне одного монослоя (рисунок 3.6).

3.1.3. Миграционные процессы на атомарно-чистой поверхности Tl

Для получения атомарно-чистой поверхности таллия, подготовленный образец загружали в камеру спектрометра поверхности, где подвергали ионной бомбардировке в течение 100 мин., до тех пор, пока на спектрах оставались только пики, обусловленные оже-переходами таллия. После травления поверхности ионами аргона выдержка образца при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-8}$ Па со временем (1-2 час.) приводила к заметному росту концентрации кислорода (до 10 ат.%) (рисунок 3.8).

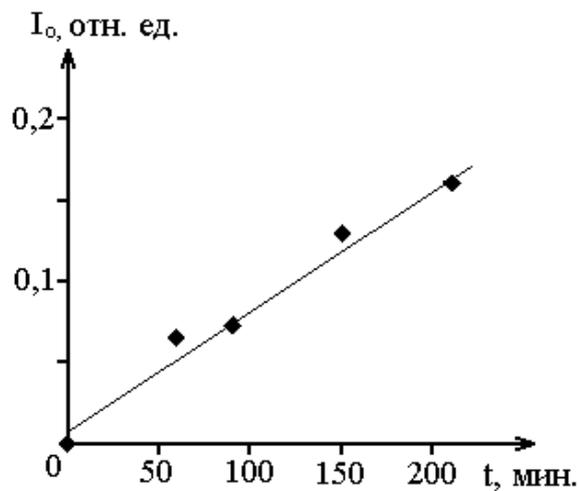


Рисунок 3.8. Интенсивность оже-пика кислорода $KL_1L_{2,3} - 503$ эВ в зависимости от времени выдержки в сверхвысоком вакууме ($1 \cdot 10^{-8}$ Па) после локального ионного травления поверхности Tl.

В этом случае адсорбция из остаточной среды исключалась, так как в подобном вакууме даже при стопроцентной аккомодации время адсорбции монослоя из остаточной среды составляет более 3 час. [49, 52], поэтому был сделан вывод, что адсорбированный кислород мигрирует из необлученных участков на чистую поверхность таллия [53]. Для исключения миграционных

процессов во время очистки поверхности, также как и для других металлов, ионный луч Ar^+ сканировали по всей поверхности образца.

3.1.4. Кинетика адсорбции углеродсодержащих соединений на поверхности олова

После предварительных процедур очистки поверхности образца олова и загрузки в камеру спектрометра поверхности нами подбирались оптимальная амплитуда модуляции отклоняющего потенциала, позволяющая регистрировать оже-спектры с максимальным разрешением. Для олова лучшее соотношение (энергетическое разрешение)/(величина полезного сигнала) дублета пиков в нашем случае наблюдалось при амплитуде модуляции 1.5 В с частотой 3.45 кГц и скорости развертки отклоняющего потенциала – 1 В/с. На рисунке 3.9 приведены оже-спектры, полученные сразу после загрузки образца олова в камеру оже-спектрометра (а) и после ионной обработки (б).

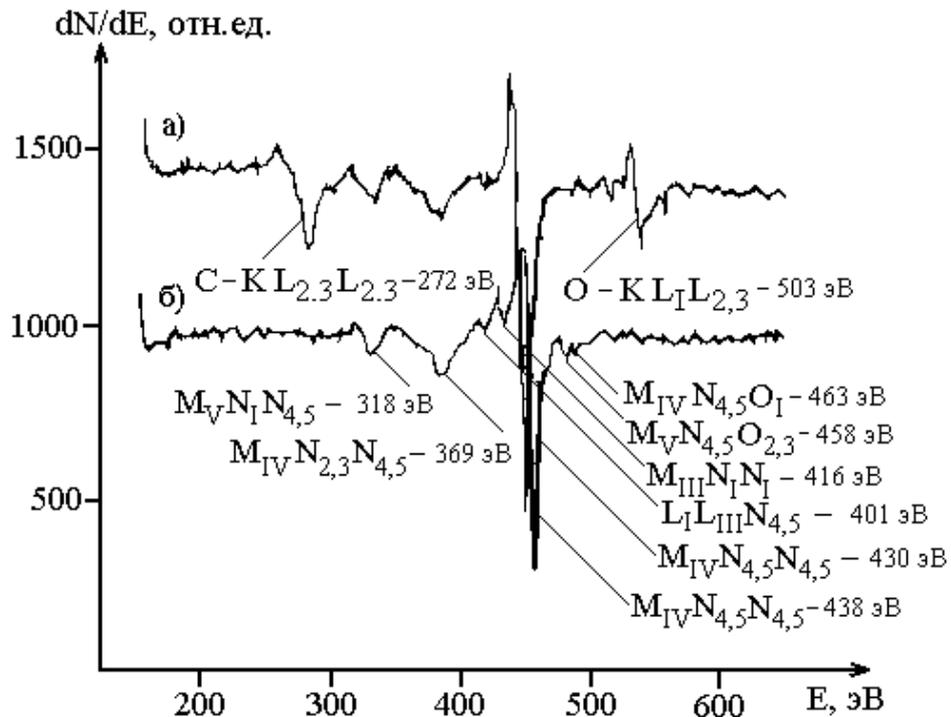


Рисунок 3.9. Оже-спектры, полученные сразу после загрузки образца олова в камеру оже-спектрометра (а) и после ионной обработки (б).

Видно, что оже-пики олова на спектре, полученном после загрузки образца, смещены на 3-4 эВ в сторону меньших энергий, что можно объяснить наличием слоя диоксида олова на поверхности олова [54]. Здесь же можно отметить слабое разрешение дублета с энергиями 430, 437 эВ, по-видимому, из-за суперпозиции оже-пигов от атомов матрицы и оксидного слоя. Как видно из этого же рисунка, после ионной бомбардировки оже-спектр состоит из пиков, обусловленных следующими оже-переходами для олова – $M_{IV}N_{I}N_{4,5}$ -318 эВ, $M_{IV}N_{2,3}N_{4,5}$ – 369 эВ, $L_{I}L_{III}N_{4,5}$ – 401 эВ, $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ – 430 эВ, $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ – 438 эВ, $M_{V}N_{4,5}O_{2,3}$ -458 эВ, $M_{IV}N_{4,5}O_{I}$ – 463 эВ. При идентификации указанных оже-пигов использовались данные для энергетических уровней первичной и вторичной вакансий для олова из [48].

Сразу после ионной бомбардировки поверхностно-активные примеси СН и СО на оже-спектре не наблюдались [55]. Адсорбция монослоя примесей СО и СН из состава остаточного газа происходила в течение 100 с. Дальнейшая выдержка образца без электронного воздействия в течение 25 часов в указанном вакууме практически не изменяла поверхность олова (рисунок 3.10).

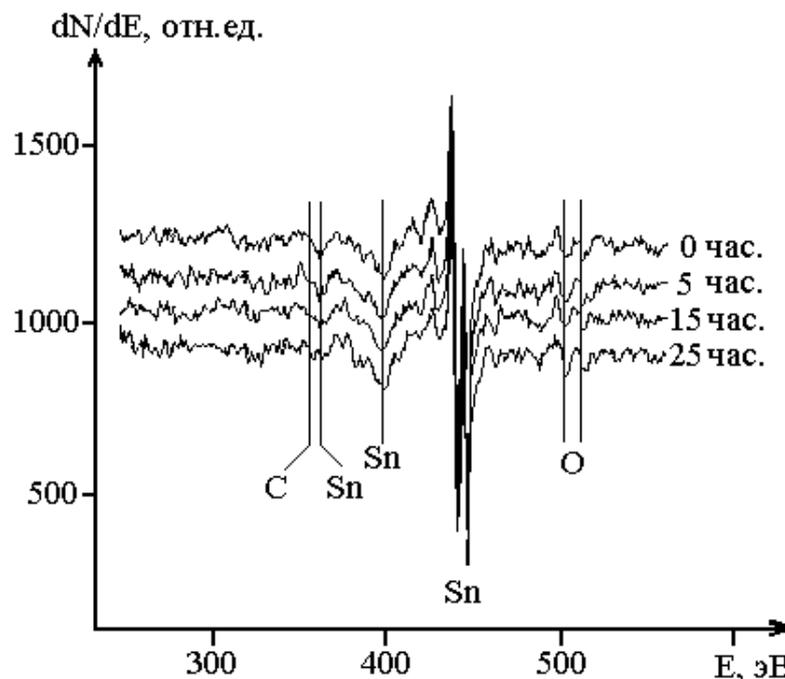


Рисунок 3.10. Оже-спектры олова после выдержки (0, 5, 15, 25 час.) в сверхвысоком вакууме $P=1 \cdot 10^{-6}$ Па.

В этом эксперименте все-таки имело место электронное облучение ($E_p=1800$ эВ, $J_p=3$ мкА/мм²), необходимое для регистрации спектров (для 25-часовой выдержки - 4 спектра по 5 мин. на запись каждого).

3.1.5. Получение атомарно-чистой поверхности свинца

Так же, как и в предыдущих случаях, для получения атомарно-чистой поверхности свинца подготовленный образец свинца загружали с помощью системы шлюзования в камеру оже-спектрометра, где подвергали ионной обработке (Ar^+ , 600 эВ, 10 мкА/мм²) в течение 20–30 мин. после чего следовал отжиг при 250 °С в течение нескольких часов.

Известно [49], что при изменении химического состояния поверхности валентная зона претерпевает ощутимые изменения, которые приводят к изменению формы, амплитуды и сдвигу оже-линий. Во многих случаях форма и энергетическое положение оже-линии в спектре являются однозначной характеристикой химического состояния атома в поверхностном соединении. Для свинца подобные изменения можно ожидать в низкоэнергетической части спектра, где для атомарно-чистой поверхности свинца наблюдались пики 60, 81, 84, 90 и 94 эВ (рисунок 3.11).

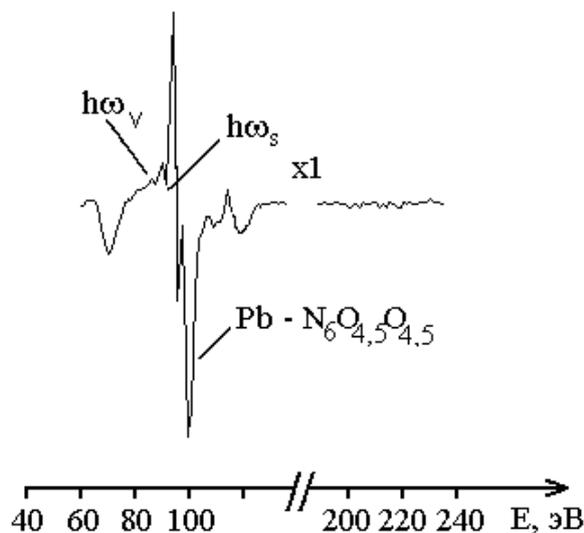


Рисунок 3.11. Оже-спектр атомарно-чистой поверхности свинца.

Из многочисленных оже-пиков в области средних энергий можно также выделить наиболее яркий дублет 249, 267 эВ [56]. Расчет энергии оже-переходов по энергиям связи из [57] показал, что пик при 60 эВ можно отнести к оже-переходу $O_2O_{4,5}O_{4,5}$, а дублет 90, 94 эВ – к $N_6O_{4,5}O_{4,5}$. Два пика с энергиями 81 и 84 эВ скорее всего обусловлены объемными и поверхностными плазмонными потерями оже-электронов, так как они отстоят от оже-пика при 90 эВ на 9 и 6 эВ соответственно. Если предположить, что рассматриваемые пики образованы вследствие плазмонных потерь оже-электронами с энергией 90 эВ, то получим $h\omega_v=9$ эВ и $h\omega_s=h\omega_v/\sqrt{2}=6$ эВ.

3.2. Влияние внешних воздействий на адсорбционные процессы на поверхности изученных металлов

3.2.1. Эффекты, возникающие при бомбардировке поверхности поликристаллического алюминия ионами аргона

В литературе имеется информация о процессах, стимулированных внешними полями и излучением, происходящих на поверхности алюминия с начальным атомарно-чистым состоянием, но влияние облучения ионами на состояние поверхности Al и Al_2O_3 исследовано недостаточно [35]. Нами было изучено состояние поверхности поликристаллического Al с естественным оксидным слоем толщиной 3-4 нм [36] до и после длительной бомбардировки ионами аргона.

По данным [58] ЭОС при использовании низкоэнергетических оже-пиков и СХПЭЭ для атомарно-чистой поверхности алюминия обеспечивают глубину анализа – 0.6 и 0.3 нм соответственно, а для Al_2O_3 глубина анализа методом ЭОС составила 0.4 нм (рисунок 3.12). Изображения поверхности получали с помощью СЗМ Интегра Аура (НТ МДТ).

В наших экспериментах использовалась пушка с ионизацией аргона электронным ударом. Инертную среду создавали напуском чистого аргона в

рабочую камеру спектрометра до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Энергия ионов Ag^+ варьировалась в интервале 1000-2000 эВ при токе 5 мкА/см^2 .

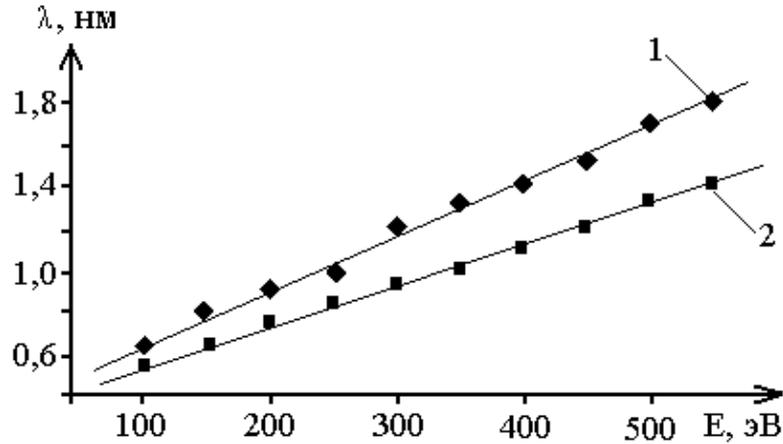


Рисунок 3.12. Длина свободного пробега оже-электронов для алюминия (1) и оксида алюминия (2) по данным [58].

Изображение поверхности образца после удаления углеродсодержащих примесей по данным СЗМ приведено на рисунке 3.13а и после длительной ионной бомбардировки на рисунке 3.13б.

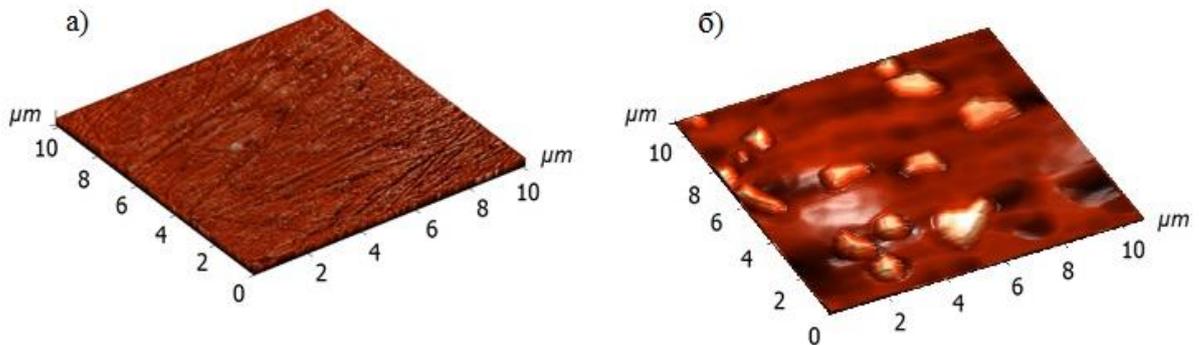


Рисунок 3.13. Внешний вид поверхности образца алюминия после удаления углеродсодержащих примесей (а) и после длительной (15 час.) ионной бомбардировки.

В результате проведенных исследований было установлено, что на необработанной ионным пучком поверхности алюминия с естественным оксидным покрытием средняя арифметическая шероховатость была 20 нм, а после длительной ионной обработки - 270 нм. Из рисунка видно, что длительная ионная бомбардировка приводит к образованию и росту микронных и субмикронных частиц, причем количество подобных частиц и концентрация азота на поверхности увеличивалась со временем бомбардировки (рисунок 3.14).

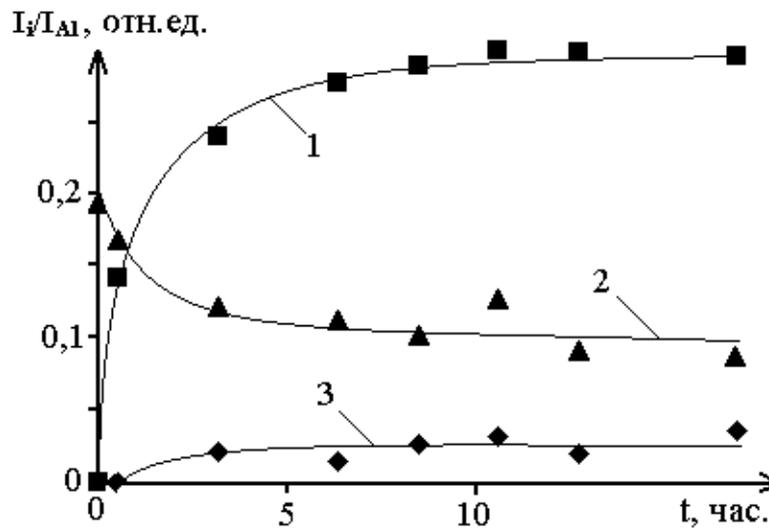


Рисунок 3.14. Отношение интенсивностей оже-пиков I_i/I_{Al} ($i=N$ – кривая 1, $i=O$ – кривая 2, $i=Ag$ – кривая 3) в зависимости от времени ионной бомбардировки ($E=1000$ эВ, $I=10$ мкА) поверхности алюминия.

Образующийся в нашем случае рельеф состоит из хаотически расположенных выступов и впадин различных форм. Часто встречаются конусы и пирамиды, появление которых можно объяснить присутствием на поверхности микроскопических частиц с низким коэффициентом ионного травления. Такими частичками могут быть инородные включения или слабо распыляемые преципитаты новых фаз, сформировавшихся в процессе ионной бомбардировки. Конические фигуры могут появляться также в результате растравливания выступающих участков на облучаемой поверхности, вследствие зависимости коэффициента распыления от угла падения. По-видимому, в этом случае

срабатывает механизм ионно стимулированной десорбции, активно проявляющийся на диэлектриках с ионными и ковалентными типами связи.

Спектры ХПЭ окисленного алюминия по литературным данным характеризуются пиком с энергией несколько большей 20 эВ. В [34, 59] приводится значение 22.2 эВ, в [60] -20.9 эВ, и 24.0 эВ в [61, 62] соответственно. Также как и в [36], мы объясняем появление пика на спектре – 20.4 эВ потерями на ионизацию кислорода в Al_2O_3 (рисунок 3.15, спектр 1, таблица 3.3).

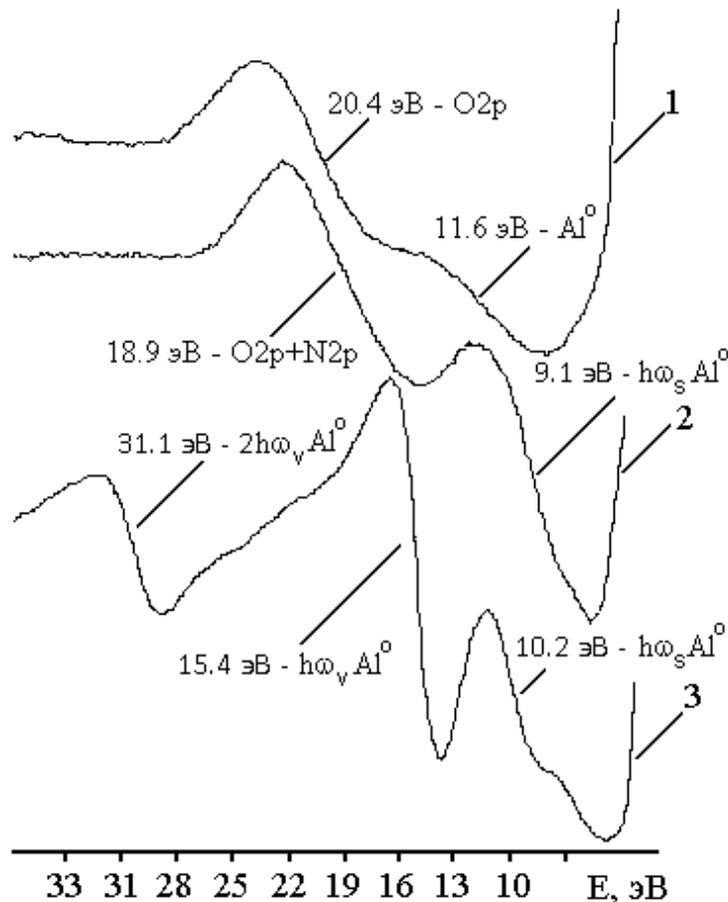


Рисунок 3.15. Спектры ХПЭ для различных состояний поверхности поликристаллического алюминия. 1 – с естественным оксидным слоем; 2 – после длительной бомбардировки ионами аргона; 3 – для атомарно-чистой поверхности.

Наличие пика с энергией 11.6 эВ возможно обусловлено возбуждением поверхностных плазмонов Al^0 , что может быть связано с некоторым отклонением от стехиометрии Al_2O_3 . Длительная бомбардировка Ar^+ окисленной поверхности

образца приводила к смещению указанных пиков в сторону меньших энергий, что может быть связано с потерями энергии электронов не только на ионизацию кислорода, но и появившегося в поверхностном слое азота, что, в свою очередь, может приводить к еще большему отклонению от стехиометрии Al_2O_3 (рисунок 3.15, спектр 2). На этом спектре видно, что энергии плазмонных потерь не соответствуют ни окисленному, ни атомарно-чистому состоянию, для которого наблюдались пики объемных и поверхностных плазмонов, а также их суперпозиций (рисунок 3.15, спектр 3, таблица 3.3).

Из [38] известно, что энергия сублимации алюминия – 3.26 эВ, а пороговая энергия распыления алюминия – 13 эВ. Там же (таблица 3.4) приведены экспериментальные (в скобках) и рассчитанные значения коэффициентов распыления алюминия ионами аргона в диапазоне энергий 0,1 - 5,0 кэВ, из которых следует, что эффективное стравливание алюминия ионами аргона начинается с 500 эВ.

Таблица 3.3. Энергетическое положение (в эВ) пиков плазмонных потерь для атомарно-чистой поверхности алюминия по данным СХПЭЭ, РФЭС

Al, $h\omega_s$ эВ	Al, $h\omega_v$	Al, $2h\omega_s$ эВ	Al, $h\omega_s + h\omega_v$	Al, $h\omega_s + 2h\omega_s$	Al, $h\omega_s + 2h\omega_v$	Литература
10,3	15,4	21,0	25,6	30,7	42,0	[37]
10,5	15,0	-	-	-	-	[63]
10,3	15,3	-	-	-	-	[36]
9,4	15,0	-	-	-	-	[64]
10,2	15,4	20,9	25,5	31,1	42,4	наши данные СХПЭЭ [65]

Таблица 3.4. Коэффициенты распыления алюминия при бомбардировке ионами Ar^+ разной энергии по данным [38]

Энергия Ar^+ , кэВ	К, ат./ион (эксперимент)	К, ат./ион (расчет)
0.1	0.11	0.25
0.5	1.00	0.95
1.0	1.20	1.20
5.0	1.75	1.75

В [35] отмечается, что с поверхности алюминия достаточно сложно удалять оксидный слой только ионной (например, Ar^+) бомбардировкой. В этом случае для диэлектрических поверхностей, таких как Al_2O_3 их потенциал повышается вследствие чего кинетическая энергия ионов Ar и соответственно скорость травления снижается до нуля. Снижение кинетической энергии ионов Ar также обусловлено эффектом химической ионизации [66], заключающимся в том, что для оксидов характерно распыление металла в виде положительных ионов. Поэтому для окисленного алюминия коэффициент вторичной ионной эмиссии близок к $2 Al^+/Ar^+$, что на три порядка выше, чем для чистого алюминия $0.02 Al^+/Ar^+$. В совокупности эти факторы приводят к существенному уменьшению коэффициента распыления оксида алюминия, который становится значительно меньше аналогичного параметра для чистого металла. Увеличение энергии ионов Ar^+ не приводит к эффекту очистки поверхности алюминия с оксидным слоем. По нашим данным незначительный коэффициент распыления оксида алюминия при энергиях ионов аргона до 2 кэВ не дает требуемого результата, а в [28] показано, что Al_2O_3 практически невосприимчив к травлению ионами Ar^+ с энергией ~ 3 кэВ. В некоторых ситуациях можно считать это положительным моментом, так как спектры в этом случае не будут содержать дополнительных компонентов, например, субоксидов. При дальнейшем увеличении энергии ионов [28] Kr^+ с $E_p=10$ кэВ коэффициент распыления Al (3.2 ат./ион) более чем в два раза больше чем для Al_2O_3 (1.5 ат./ион). Из изложенного следует, что кратковременная

бомбардировка поверхности алюминия только ионами аргона с энергией 1000 – 2000 эВ удаляет углеродсодержащие примеси, но не стравливает естественные или искусственно образованные оксидные слои.

Длительная бомбардировка Ar^+ приводила к состоянию, когда регистрировались низкоэнергетические оже-спектры с ярким пиком – 61.1 эВ, обусловленным, возможно, междуатомным электронным переходом $\text{AlNAI} - \text{L}_{2,3}\text{L}_{2,3}\text{V}$. Можно предположить, что появление этого пика связано с образованием нитрида алюминия, но на спектре ХПЭ для AlN по данным [64] для этого соединения наблюдался только пик объемных плазмонов - 20.46 ± 0.01 эВ, что не соответствует спектру 2 на рисунке 3.15. Поэтому полученный нами результат можно объяснить накоплением бомбардирующих ионов в междоузельных пустотах поверхности, в результате чего образуется пересыщенный твердый раствор из атомов мишени и бомбардирующих ионов аргона и азота, захватываемого ионным пучком из остаточного газа рабочей камеры спектрометра [67]. По-видимому, длительная бомбардировка ионами аргона в наших экспериментальных условиях приводит к комбинированию Al , Al_2O_3 и AlN , из которых формировался слой оксинитрида $(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$.

3.2.2. Электронно-стимулированная адсорбция углеродсодержащих соединений на поверхности Sn

В качестве источника электронов для стимуляции адсорбции из остаточной газовой среды практически во всех экспериментах использовался электронный зонд, предназначенный для возбуждения вторичной электронной эмиссии при регистрации оже-спектров. После получения атомарно-чистой поверхности нами регистрировались оже-спектры в зависимости от времени выдержки под электронным пучком с $E_p=1800$ эВ при плотности тока $J_p=1, 2, 3$ мкА/мм² [68]. Полученные результаты приведены на рисунке 3.16.

Видно, что малые плотности электронного тока дают меньшую концентрацию углерода на поверхности олова [69]. Приведенные интенсивности пиков углерода при разных плотностях тока монотонно растут, достигая максимального значения, после чего уменьшаются со временем.

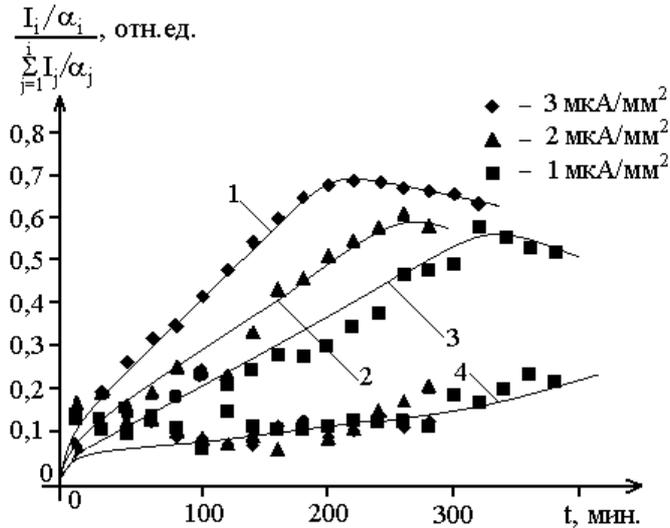


Рисунок 3.16. Приведенные интенсивности (I_i – интенсивности оже-пиков, α – фактор оже-чувствительности) оже-пиков углерода (кривые 1, 2, 3) и кислорода (кривая 4) при непрерывном облучении поверхности олова электронами $E_p=1800$ эВ с разной плотностью тока.

С электронным облучением профиль пика углерода сильно изменялся – на спектре до электронной бомбардировки практически полностью отсутствует положительная часть дифференциального пика углерода К-серии, характерная для графита и алмаза [70], а в ходе облучения он преобразуется в форму, соответствующую элементарному углероду (рисунок 3.17).

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 3.16). 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-пигов углерода (кривые 1, 2, 3 на рисунке 3.16). Оже-пики олова возвращались в исходное энергетическое положение, если выдерживать образец в вакууме без электронного облучения в течение нескольких часов.

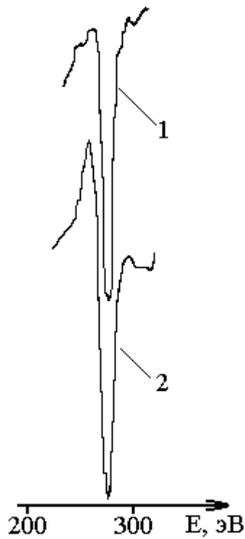


Рисунок 3.17. Профили оже-пика углерода на поверхности олова до (1) и в процессе электронной бомбардировки (2).

Аналогичные результаты были получены для разных энергий электронов ($E_p=1800$ эВ – кривая 1, 1600 эВ – кривая 2, 1400 эВ – кривая 3 на рисунке 3.18).

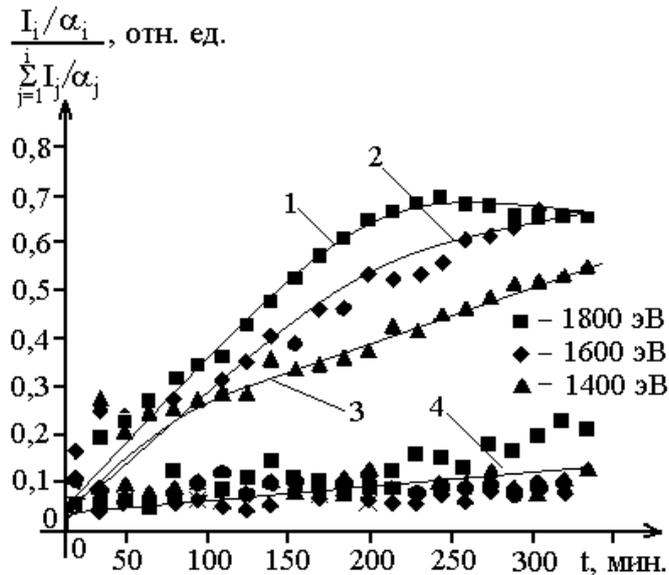


Рисунок 3.18. Приведенные интенсивности (I_i – интенсивности оже-пигов, α – фактор оже-чувствительности) оже-пигов углерода (кривые 1, 2, 3) и кислорода (кривая 4) при непрерывном облучении поверхности олова электронами с разной энергией и плотностью тока 3 мкА/мм^2 .

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 3.18).

Рисунок 3.19 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 3.19, кривая 1) начиная с 90 мин. Уменьшение дозы электронов приводит к смещению вправо кривой резкого роста (рисунок 3.19, кривые 2, 3, 4).

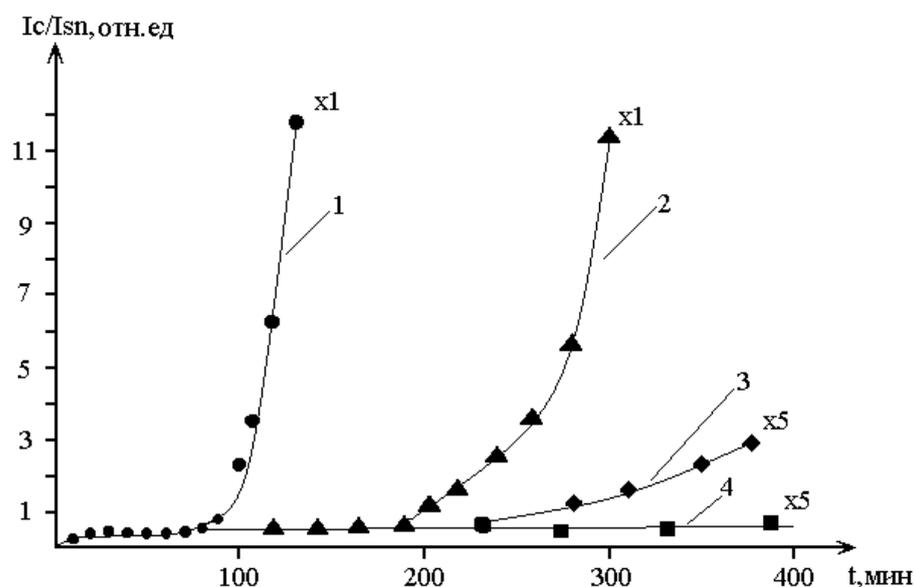


Рисунок 3.19. Зависимости I_C/I_{Sn} от времени выдержки в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па образца олова (1 – непрерывная бомбардировка электронами, 2 - с выдержкой между облучением в течение 15 мин., 3 - с выдержкой в течение 30 мин., 4 - с выдержкой 60 мин.).

Используя неразрушающий метод, разработанный Смитом [71], мы рассчитали толщину адсорбированного слоя по формуле:

$$\frac{P_n^x}{P_m^x} = \frac{aP_n^{(0)} \exp(-x/n)}{bP_m^{(0)} \exp(-x/m)} \quad (3.4)$$

где:

- x – толщина адсорбированного слоя,
- n, m – длины свободного пробега оже-электронов с разными энергиями, полученных от атомов матрицы,
- a, b – коэффициенты пропорциональности,
- P_n^x и P_m^x – амплитуды оже-пиков с разной энергией от атомов матрицы при наличии адсорбированного слоя,
- $P_n^{(0)}$ и $P_m^{(0)}$ – амплитуды оже-пиков с разной энергией от атомов матрицы с атомарно-чистой поверхностью.

Как видно из (3.4), для расчета толщины требуются длины свободного пробега и интенсивности высоко- и низкоэнергетических оже-электронов от матрицы. В нашем случае использовались оже-переходы для олова $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ – 318 эВ и $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ – 438 эВ с длинами свободного пробега оже-электронов 0.9 и 1.3 нм [72] соответственно. Расчеты, приведенные в таблице 3.5, свидетельствуют о том, что толщина адслоя зависит как от энергии, так и от тока первичных электронов.

Таблица 3.5. Зависимость толщины адсорбированного слоя на поверхности олова от энергии и тока электронов

E_p , эВ	I_p , мкА	X , нм
1800	1	1,7
1800	3	2,3
1800	10	2,9
1600	10	2,1
1400	10	2,0

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, а также 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 KLL (или что то же самое KVV-переходам), а для олова – переход MNN (тоже близкий к валентным переходам). Для углерода химическое окружение, как отмечалось выше, в нашем случае проявляется изменением профиля пика. 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 C-Sn атомы кислорода. Процесс диффузии при бомбардировке электронами завершается образованием монослоя оксида олова на межфазной границе олово-адслоя. Известно [73], 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 [73]. Скорее всего в нашем случае в результате

электронно-стимулированной диссоциации, адсорбции и диффузии на межфазной границе углерод-олово образуется находящийся в термодинамически невыгодном состоянии по отношению к β -олову низший оксид [74]. Со временем в сверхвысоком вакууме SnO распадается, о чем свидетельствует возврат пиков олова в исходное энергетическое положение. Если это так то возникает вопрос, как удастся 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.

3.2.3. Электронно-стимулированное окисление In из остаточной газовой среды

Наши эксперименты показали, что электронное облучение поверхности образца существенно влияет на процессы адсорбции. Доза облучения регулировалась следующим образом: фиксировалось время эксперимента, а время выдержки в сверхвысоком вакууме без электронной бомбардировки изменялось от нулевого при непрерывном облучении электронами до максимального при выдержке без облучения в течение 10 мин. после записи каждого спектра (рисунок 3.20). Непрерывное облучение электронами с энергией 1800 эВ уже в течение первых двух минут приводило к появлению углерода на поверхности, содержание которого через 200 мин. достигало 0.7 монослоя (рисунок 3.20, кривая 1). Видно (рисунок 3.20, кривые 2, 3), что снижение дозы облучения увеличивает время, в течение которого поверхность индия остается в атомарно-чистом состоянии, а степень покрытия через 200 мин. электронной бомбардировки составляет 0.3 - 0.4 монослоя [75]. Установлено, что концентрация углеродсодержащих примесей на поверхности индия зависит от энергии падающих электронов.

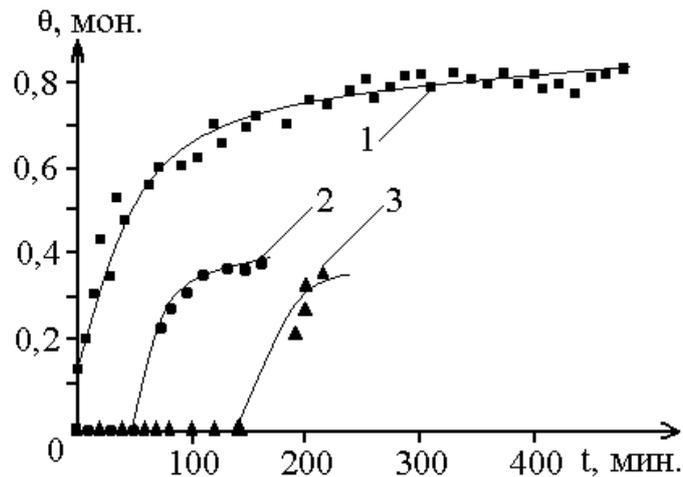


Рисунок 3.20. Степень покрытия атомарно-чистой поверхности индия углеродсодержащими соединениями из остаточной среды ($P=1 \cdot 10^{-6}$ Па) при непрерывной электронной ($E_p=1800$ эВ, $I_p=10$ мкА) бомбардировке (кривая 1), с 5 мин. выдержкой без электронного облучения (кривая 2), с 10 мин. выдержкой без электронного облучения (кривая 3).

На рисунке 3.21 изображены приведенные интенсивности оже-линии углерода в зависимости от времени выдержки образца индия под электронным пучком с разной энергией (кривая 1 – 1400 эВ, кривая 2 – 1600 эВ, кривая 3 – 1800 эВ при токе 10 мкА).

Для всех трех случаев со временем облучения характерен плавный рост содержания углерода на поверхности образца индия, который, достигая максимума, сменяется довольно резким спадом. Причем с увеличением энергии электронов максимум на кривых приведенной интенсивности углерода смещается в сторону меньшего времени бомбардировки [76]. И, наконец, во всех экспериментах, связанных с облучением поверхности индия электронами, наблюдалось резкое увеличение скорости адсорбции углерода после выключения электронного пучка.

Результаты наших экспериментов показали, что адсорбционные процессы, стимулированные бомбардировкой электронами, значительно отличаются от нестимулированных процессов. Во-первых, при бомбардировке значительно

возрастает скорость адсорбции, во-вторых, степень покрытия зависит от энергии и дозы облучения (рисунки 3.20, 3.21).

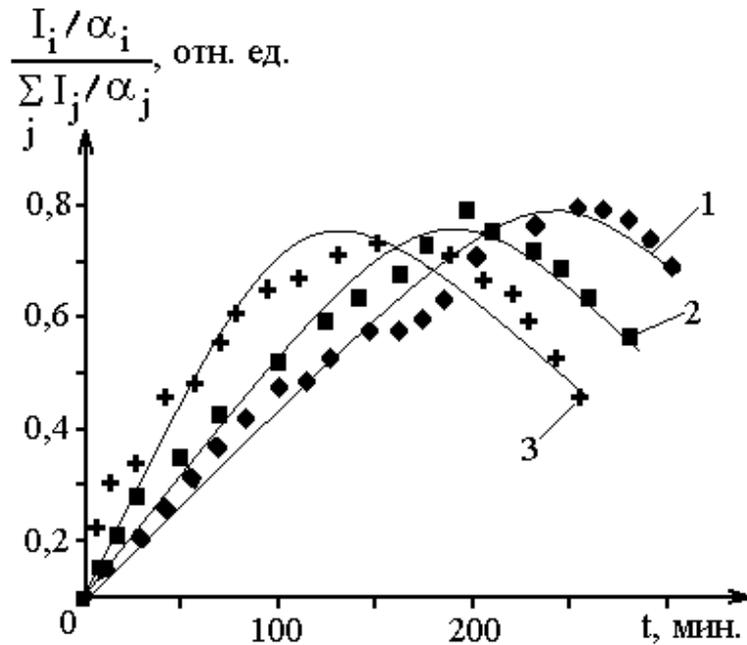


Рисунок 3.21. Приведенные интенсивности оже-линии углерода в зависимости от времени выдержки образца индия под электронным пучком с разной энергией (кривая 1 – 1400 эВ, кривая 2 – 1600 эВ, кривая 3 – 1800 эВ).

Данные оже-анализа, приведенные для случая максимальной дозы облучения, на рисунке 3.20 (кривая 1) иллюстрируют процесс образования верхнего адсорбционного слоя. Если их пересчитать в приведенных интенсивностях оже-линий, то есть в концентрацию по всей глубине оже-анализа (в нашем случае это четыре монослоя), то обнаруживается, что содержание углерода со временем изменяется сложнее (рисунок 3.22). Вначале наблюдается монотонный рост концентрации углерода, который сменяется некоторым спадом.

Расчеты показали, что одновременно с этим в анализируемых слоях увеличивается концентрация кислорода. Различие в ходе кривых, рассчитанных в единицах степени покрытия и приведенных интенсивностей, позволяет сделать вывод об электронно-стимулированной диффузии кислорода в более глубокие слои.

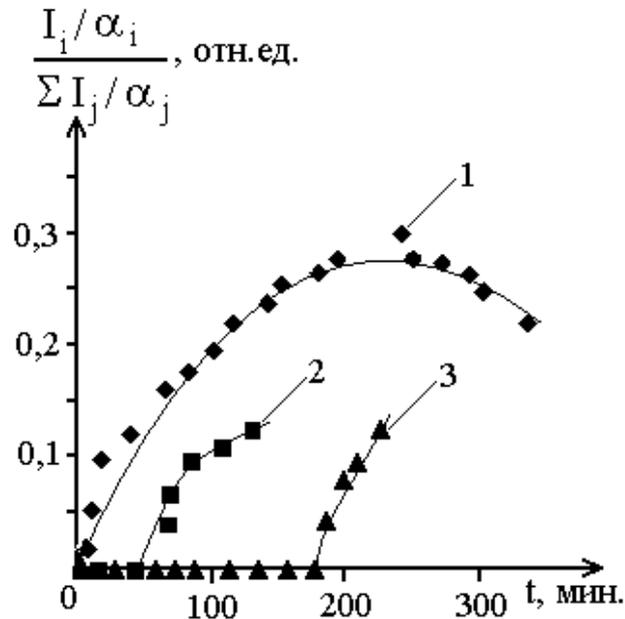


Рисунок 3.22. Приведенные интенсивности оже-пика углерода для атомарно-чистой поверхности индия после выдержки в вакууме $P=1 \cdot 10^{-6}$ Па при непрерывной электронной ($E_p=1800$ эВ, $I_p=10$ мкА) бомбардировке (кривая 1), с 5 мин. выдержкой без электронного облучения (кривая 2), с 10 мин. выдержкой без электронного облучения (кривая 3).

Возрастание кислорода на спектрах одновременно сопровождалось энергетическим сдвигом в сторону меньших энергий на 2 эВ оже-пика индия, что свидетельствует об образовании оксида индия на межфазной границе углеродная пленка-индий.

В ходе электронно-стимулированной адсорбции наблюдалось изменение профиля пика углерода, аналогичное описанному в [77], которое позволяет утверждать, что наряду с адсорбцией углеродсодержащих соединений идет процесс их диссоциации, что, в свою очередь, приводит к образованию углеродного слоя на поверхности индия. Вклад в этот процесс, очевидно, вносят не только первичные, но и обратнорассеянные, а также вторичные электроны.

Процесс образования адслоя на поверхности индия, зависящий от тока, энергии электронов, а также дозы воздействия, завершается в течение 200-250 мин. облучения.

Наряду с ростом содержания адатомов углерода на поверхности электронное облучение приводило также и к изменениям профиля пиков индия. На рисунке 3.23 представлены оже-пики индия в зависимости от времени экспозиции под электронным пучком. Видно, что со временем облучения до 280 мин. снижается не только разрешение дублета пиков $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ – 404 эВ, $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ – 410 эВ (рисунок 3.23), но и их амплитуда. По завершении энергетического смещения (392 мин.) на спектрах исчезали пики $L_{II}L_{III}N_{4,5}$ – 380 эВ, $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ – 392 эВ. Начиная с 343 мин. амплитуда пиков возрастала до первоначального значения с одновременным незначительным ростом энергетического разрешения дублета $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$.

На завершающем этапе формирования адсорбционного слоя электронное облучение стимулирует диффузию с последующим образованием In_2O_3 на границе индий-адслоя.

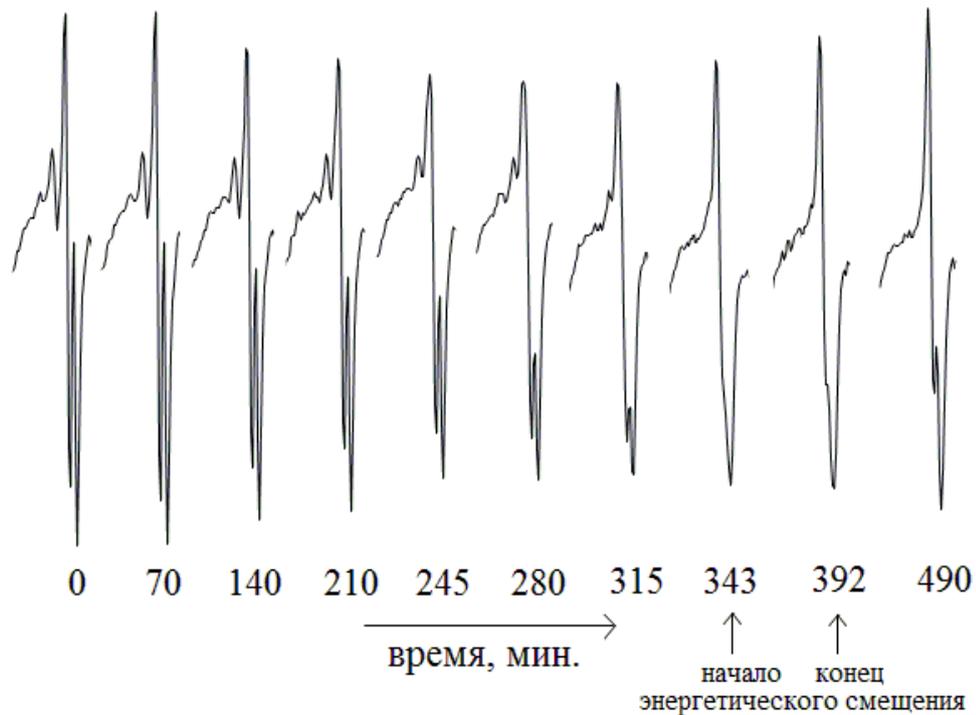


Рисунок 3.23. Профили оже-пиков индия в процессе электронного облучения $E_p=1800$ эВ, 1 мкА/мм^2 .

Общепринятая модель процесса ЭСА [21] предполагает электронное возбуждение и/или диссоциацию молекул в газовой фазе над поверхностью, или наличие слабо связанных молекул с поверхностью. Электронное облучение возбуждает молекулы или молекулярные фрагменты, которые физически адсорбируются или реагируют с поверхностью намного чаще, чем это наблюдается в отсутствие возбуждения [78]. В экспериментах с непрерывным облучением поверхности индия мы наблюдали резкий рост концентрации углерода после выключения электронной пушки. Этот эффект можно связать с модификацией поверхности индия вследствие электронной бомбардировки, поэтому, на наш взгляд, при моделировании электронно-стимулированных процессов следует учитывать влияние облучения на поверхность адсорбента, возбужденные частицы или дефекты которого могут также увеличивать адсорбционную способность.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ АДсорбция КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ III И IV ГРУПП

4.1. Оже-спектроскопия электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности поликристаллического алюминия

До исследований ЭСА кислорода на поверхности Al мы сравнили оже-спектры для атомарно-чистой поверхности алюминия и той же поверхности с естественным оксидным слоем, полученным в среде чистого кислорода при атмосферном давлении. Атомарно-чистая поверхность Al характеризуется низкоэнергетическим оже-спектром приведенным на рисунке 4.1. (спектр 1). Здесь самые интенсивные пики обусловлены оже-переходами Al $L_{2,3}VV$ – 68.0 эВ и $L_1L_{2,3}V$ – 40.7 эВ. Пик с энергией 51.5 эВ соответствует объемному плазмону алюминия [79]. Оже-спектр от поверхности оксида алюминия (рисунок 4.1, 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 4.1, спектр 1). Спектры 2, 3 получены при экспозициях образцов в кислороде с электронной стимуляцией 100 и 300 Л соответственно.

Для решения поставленной 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 4.2 приведены 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 Лэнгмюр (рисунок 4.2, кривая 2).

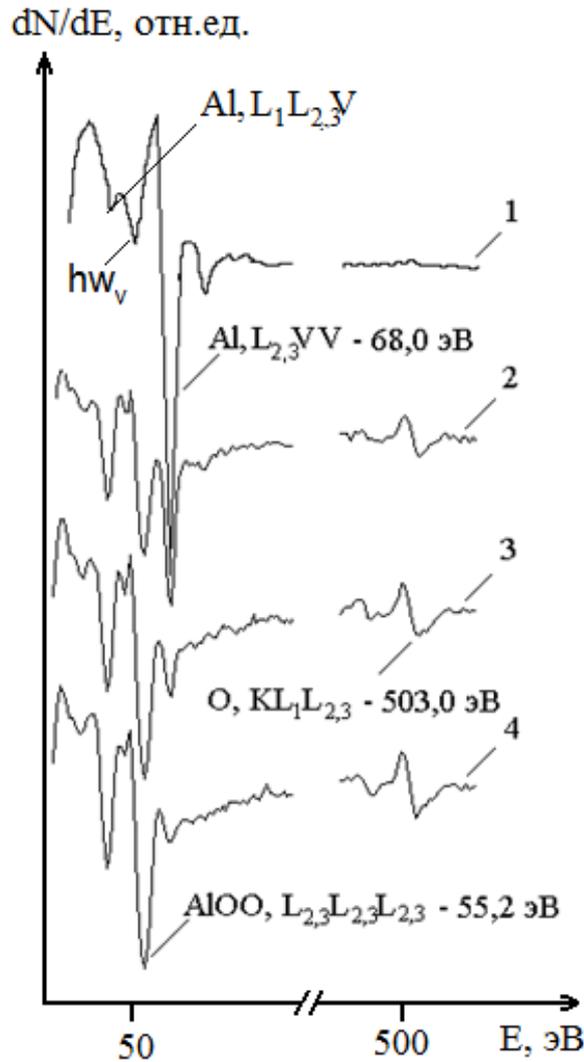


Рисунок 4.1. Оже-спектры атомарно-чистой поверхности Al (спектр 1) и после различных экспозиций в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) (спектры 2,3,4)

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 4.2, кривые 3,4), что свидетельствует об образовании оксидного слоя. Полученный результат согласуется с данными в [80], где показано, что стабилизация химического состава поверхности происходит при дозах осаждения кислорода ~ 300 Ленгмюр. В [81] стабилизация химического состава соответствовала дозе осаждения кислорода из остаточной атмосферы, не превышающей 3 Ленгмюра. Такое значительное разногласие в результатах авторы [81] объясняли 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 диффузии атомов кислорода с участков поверхности образца, находившихся вне области ионного травления.

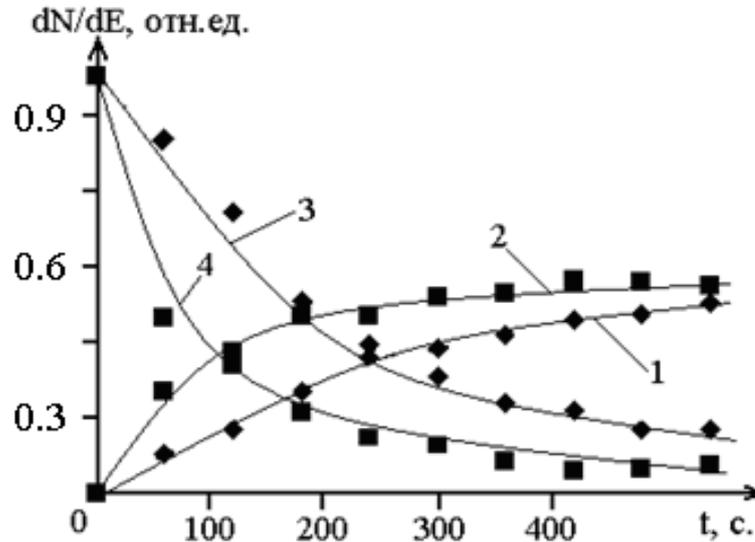


Рисунок 4.2. Изменение амплитуды пика оже-перехода Al со временем экспозиции в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) – AlOO, L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3} - кривая 1, Al L_{2,3}VV – кривая 3, в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) с электронным облучением E=800 эВ 20 мкА- AlOO, L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3} - кривая 2, Al L_{2,3}VV – кривая 4

Результаты, полученные с помощью 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 $2h\omega_v=30,9$ 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 [82]. 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

4.2. Исследование ЭСА кислорода на поверхности In

Особенностью переходных 4d-металлов, к которым относится индий, является наличие ярко выраженных дублетов оже-пиков $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ (рисунок 4.3, спектр 1), обусловленных расщеплением M_4 и M_5 . Если увеличивать разрешающую способность энергоанализатора через снижение амплитуды модуляции отклоняющего потенциала, то это в свою очередь приводит к разрешению дублета, очевидно, из-за расщепления уже N_4 и N_5 . Пики перед основным дублетом MNN с энергиями 381 и 392 эВ, по-видимому, являются двойным и одинарным объемными плазмонами соответственно, что согласуется с данными работы [83], в которой получено 11.5 эВ для одинарного плазмонного пика. Наши измерения энергии пиков плазмонных потерь из спектров характеристических потерь энергии первичными электронами ($E_p=400$ эВ) дали аналогичное значение для одинарного – 11.5 и 23.0 эВ для двойного пиков плазмонных потерь. В таблице 4.1 приведены измеренные нами энергии некоторых оже-пиков и пиков плазмонных потерь для атомарно-чистого индия.

Таблица 4.1. Энергии некоторых оже-пиков и пиков плазмонных потерь для индия [84]

	$M_4N_{2,3}O_{2,3}$, эВ	$2h\omega_0$, эВ	$h\omega_0$, эВ	$M_5N_{4,5}N_{4,5}$, эВ	$M_4N_{4,5}N_{4,5}$, эВ
In	369	381	392	404	410
In_2O_3	369	371	386	401	407

Потери, связанные с поверхностными плазмонами, составляют 8 эВ, но на оже-спектрах этот пик не проявляется из-за перекрытия с дублетом MNN. Пик с энергией 369 эВ является оже-пиком, возможно связанным с переходом $M_4N_{2,3}O_{2,3}$ [70].

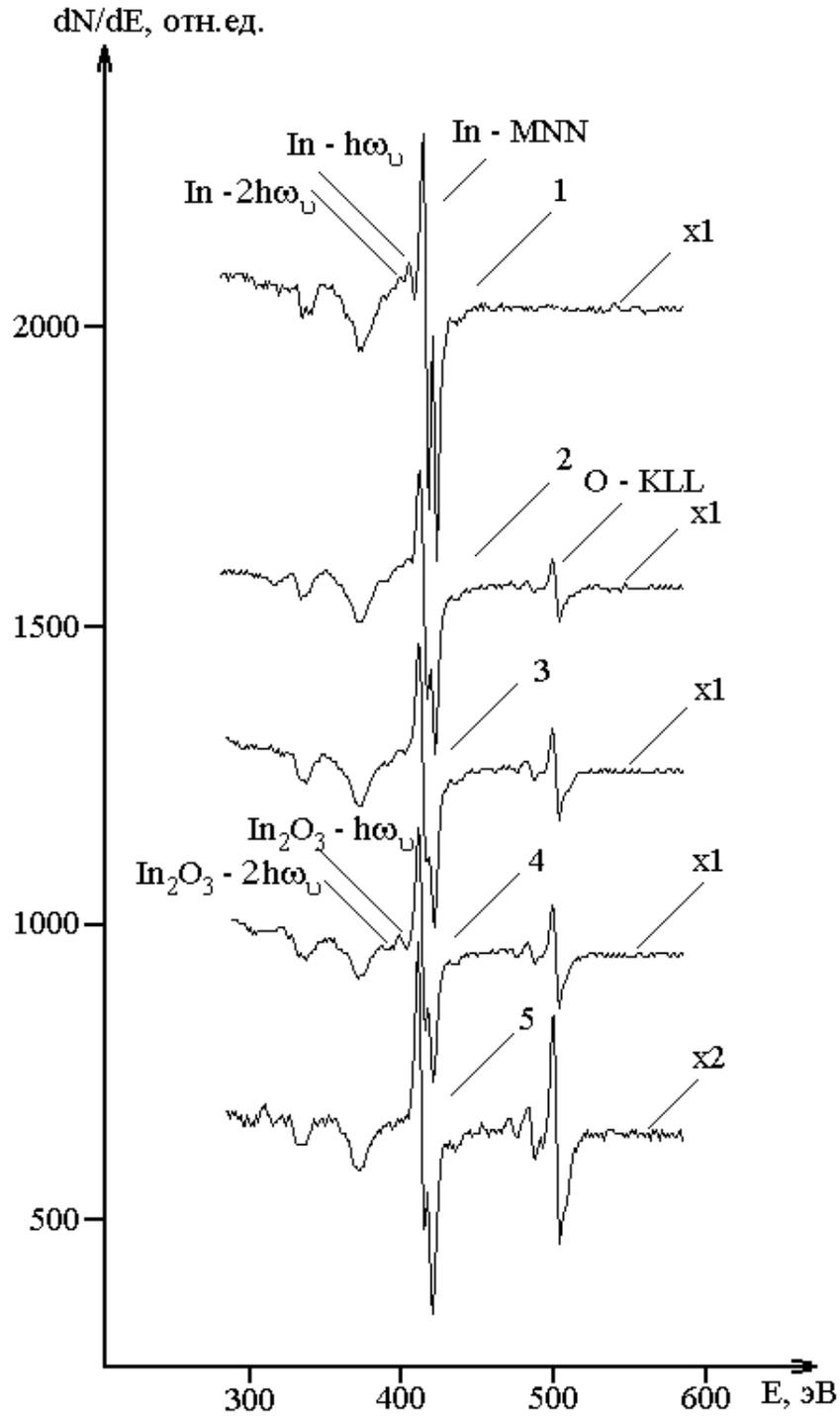


Рисунок 4.3. Оже-спектры с поверхности индия после ионной очистки (1), после выдержки при $P=1 \cdot 10^{-4}$ Па кислорода в течение 50 с. при непрерывной электронной бомбардировке (2), после выдержки при $P=1 \cdot 10^{-4}$ Па кислорода в течение 100 с. при непрерывной электронной бомбардировке (3), после выдержки при $P=1 \cdot 10^{-4}$ Па кислорода в течение 3000 с. при непрерывной электронной бомбардировке (4), оже-спектр для In_2O_3 (5).

Химические сдвиги для MNN оже-пиков индия, связанные с взаимодействием с кислородом наблюдались многими авторами [83-86] и как видно из таблицы 4.2 они сильно различаются.

Таблица 4.2. Химические сдвиги оже-пиков M-серии для индия по данным разных авторов

Химические сдвиги $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$, эВ	Авторы
2.6	[76]
5.5	[77]
5.0	[75]
3.0	наши данные [84]

По нашим данным максимальный сдвиг MNN-дублета в сторону меньших энергий составляет 3.0 эВ. Аналогичное смещение MNN-пиков наблюдается и для образца оксида индия (рисунок 4.3, спектр 5), причем плазмонные пики в обоих случаях на спектрах отсутствуют.

Наши исследования кинетики ЭСА выполнялись для двух случаев – при непрерывном электронном облучении и без него в зависимости от экспозиции в среде кислорода.

Если экспонировать индий с атомарно-чистой поверхностью в среде кислорода при непрерывном электронном облучении, то наряду с появлением и ростом амплитуды пика кислорода это приводит к снижению разрешения MNN-пика и плавному уменьшению амплитуды пиков плазмонных потерь индия вплоть до их полного исчезновения (рисунок 4.3, спектры 2, 3) при экспозиции 100 Лэнгмюр. По-видимому, энергия связи электрона на основном уровне, который подвергается ионизации, может изменяться с изменением химического окружения, приводя к аналогичному смещению последующего оже-перехода [49]. Для индия при окислении наблюдается химический сдвиг остовных уровней M_4 и

M_5 на 2.8 и 3.4 эВ [49]. Различие в смещении по энергии для этих уровней может приводить к снижению разрешения не только дублета $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$, но и пиков плазмонных потерь. Другой причиной может быть наличие на поверхности индия как хемо-, так и физосорбированных атомов кислорода [83]. Преобладающим, очевидно, является второй фактор, потому что непрерывное электронное облучение поверхности образцов прессованного оксида индия (рисунок 4.3, спектр 5 без электронного облучения) и образцов индия (рисунок 4.3, спектр 4), экспонированных в среде кислорода начиная с 3000 Лэнгмюр, помимо смещения дублета серии MNN, дает оже-спектры, на которых уже присутствуют пики при 371 и 386 эВ с характерным энергетическим различием для одинарного и двойного плазмона In_2O_3 (таблица 4.2). Этот результат можно объяснить для оксида индия электронно-стимулированной десорбцией физосорбированного кислорода, а для индиевых образцов стимуляцией электронной бомбардировкой процесса окисления индия, приводящей к образованию однородного оксидного слоя. Измерение энергии пиков плазмонных потерь для окисленной поверхности, стимулированной электронами дало следующие результаты: двойной объемный плазмонный пик – 30.0 эВ, объемный плазмонный пик – 15.0 эВ, поверхностный плазмонный пик – 10.5 эВ. Также как и в случае с атомарно-чистой поверхностью пик поверхностного плазмона оксида индия на этих оже-спектрах не проявлялся.

На рисунке 4.4 приведены зависимости относительных амплитуд оже-пигов кислорода от времени экспозиции при парциальном давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па. При непрерывном электронном облучении (рисунок 4.4, кривая 1) наблюдается наличие двух изломов, к которым можно привязать три состояния процесса окисления.

Первый излом, приходящийся примерно на 500 с. экспозиции можно объяснить завершением физосорбции монослоя кислорода [87]. 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.

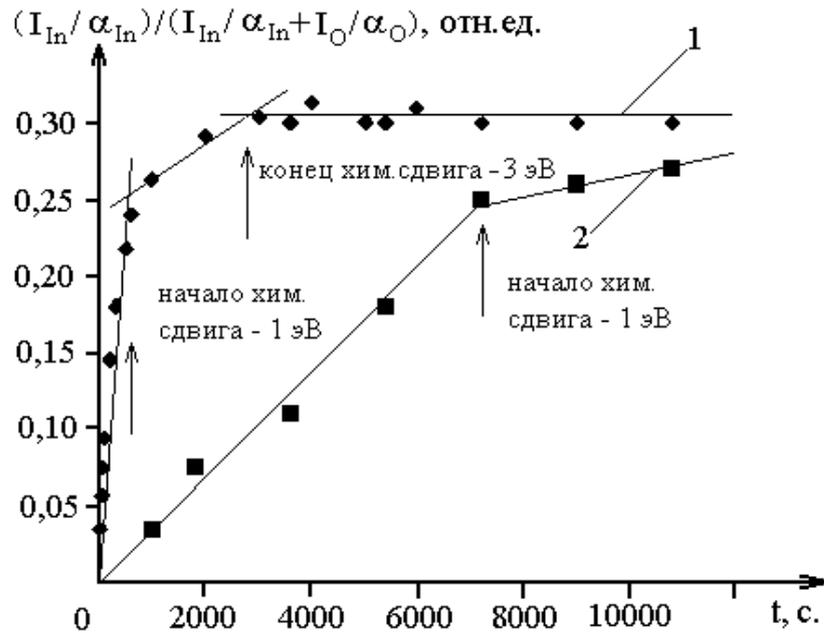


Рисунок 4.4. Зависимость нормализованной амплитуды оже-пика кислорода от времени экспозиции при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па на поверхности индия. 1 - при непрерывном электронном облучении ($E_p=1800$ эВ), 2 - без электронного облучения.

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, равно, как не изменяется концентрация кислорода, что можно объяснить ростом однородного оксидного слоя.

По мере увеличения концентрации кислорода на поверхности индия падает разрешение MNN-пигов с одновременным уменьшением амплитуды пиков плазмонных потерь индия вплоть до их полного исчезновения при выдержке 7000 Лэнгмюр. Для образца без электронного облучения (рисунок 4.4, 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.

4.3. Кинетика электронно-стимулированного роста концентрации кислорода и образование наноструктурных пленок оксида Tl

Известно [88], что таллий часто используется как эффективный катализатор различных органических реакций, а его оксиды служат промоторами. Применительно к таллию интерес еще был стимулирован открытием явления высокотемпературной сверхпроводимости в сложных слоистых таллий содержащих оксидах [89]. Сравнительно недавно началось использование окиси таллия в качестве изолирующего диэлектрического слоя в современных технологических процессах при изготовлении микросхем. К этому следует добавить, что для нетермической активации физико-химических процессов в технологии микро- и нанoeлектроники используются воздействия различных излучений и полей, но чаще – метод локального воздействия, например электронного [52]. Из изложенного следует, что проведение исследований кинетики адсорбции кислорода на металлическом таллии при одновременной бомбардировке низкоэнергетическими (100–1000 эВ) электронами является важной задачей, позволяющей решить многие проблемы физики поверхности и материаловедения. Нами были изучены оже- и ХПЭ спектры от атомарно-чистой поверхности таллия после ее выдержки на воздухе и в кислородной среде при атмосферном давлении, а также после экспозиции при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па с включенным/выключенным стимулирующим электронным пучком [90].

По данным [91, 92] для таллия характерен дублет оже-пиков $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ с неразрешенным по энергии пиком – 84.0 эВ. Спектры, полученные нами, согласуются с этими результатами, но для атомарно-чистой поверхности таллия оже-пики, обусловленные переходами $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$, регистрировались с энергиями 80.6, 84.0 эВ. Также наблюдались пики поверхностного и объемного плазмонов при энергиях 75.7, 72.2 эВ, то есть плазмонные потери на оже-электронах составили 8.3 и 11.8 эВ соответственно (рисунок 4.5а).

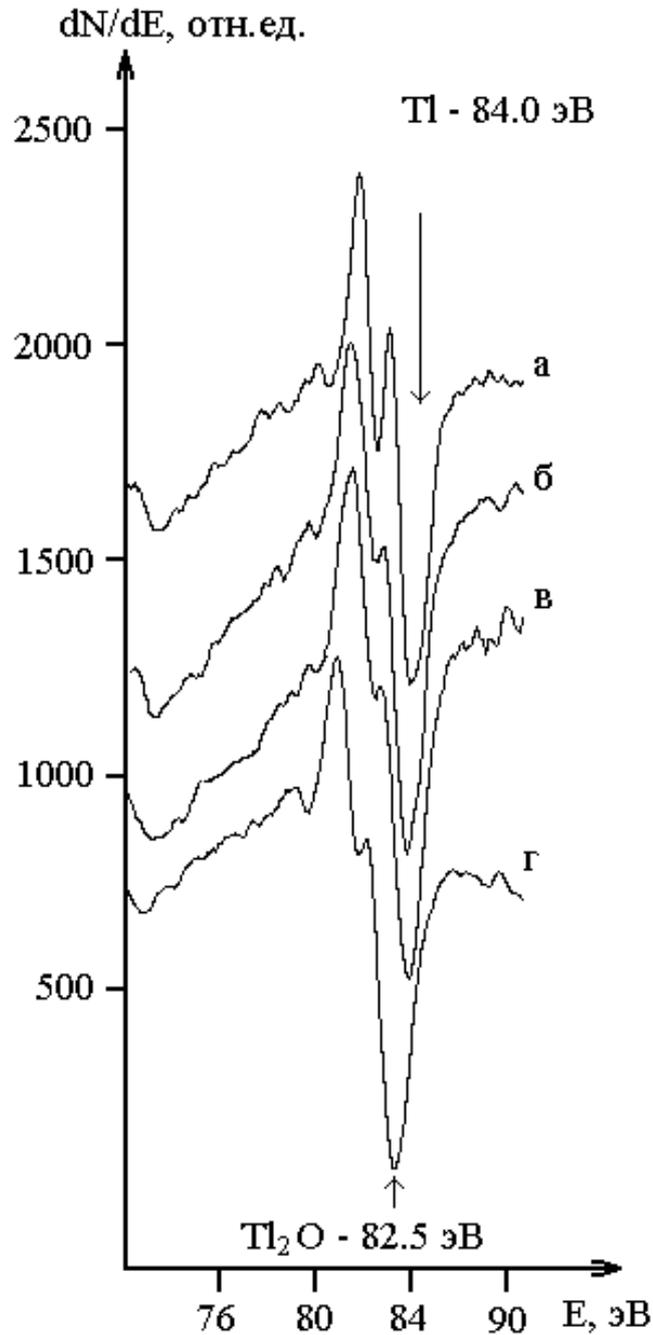


Рисунок 4.5. Оже-спектры таллия при комнатной температуре: а – для атомарно-чистой поверхности; б – после экспозиции в среде кислорода 600 Л; в – после экспозиции в среде кислорода 1200 Л; г – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин.

После адсорбции кислорода дублет $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ практически не разрешался, поэтому при изучении кинетики анализировали только оже-пик таллия – 84.0 эВ. Экспозиция таллия в кислороде до 600 Лэнгмюр приводила к смещению этого

пика до 83.7 эВ (рисунок 4.5б), дальнейшая выдержка ~1200 Лэнгмюр сдвигала пик до 83.0 эВ (рисунок 4.5в), а для таллия, окисленного в среде кислорода при атмосферном давлении в течение 5 мин., энергетическое положение пика $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ было 82.5 эВ (рисунок 4.5г). Аналогично смещались пики плазмонных потерь [93]. Энергетическое положение оже- и пиков плазмонных потерь таллия в зависимости от времени экспозиции в кислороде без электронной стимуляции адсорбции приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Энергетическое положение оже- и пиков плазмонных потерь таллия в зависимости от времени экспозиции в кислороде без электронной стимуляции адсорбции

Экспозиция в O_2 , мин.	$h\omega_v$, эВ	$h\omega_s$, эВ	$N_{7}O_{4,5}O_{4,5}$, эВ	$N_{6}O_{4,5}O_{4,5}$, эВ
0	72,2	75,7	80.6	84.0
10 ($1 \cdot 10^{-4}$ Па)	70,8	74,1	80,5	83.7
20 ($1 \cdot 10^{-4}$ Па)	70.6	73,8	80,2	83.0
5 (760 Торр)	69.4	72,4	78,5	82.5

Оже-спектры с поверхности таллия, экспонированной в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) с одновременным облучением медленными (100-1000 эВ) электронами, также характеризуются слабым разрешением пиков плазмонных потерь, дублета $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$, и сдвигом последнего на 1.0 эВ [94]. Как и при оже-анализе, на спектрах характеристических потерь энергии регистрировались пики поверхностных и объемных плазмонных потерь для атомарно-чистой и окисленной поверхности таллия (рисунок 4.6). Остальные пики связаны с объемными межзонными переходами и переходами из заполненных поверхностных состояний.

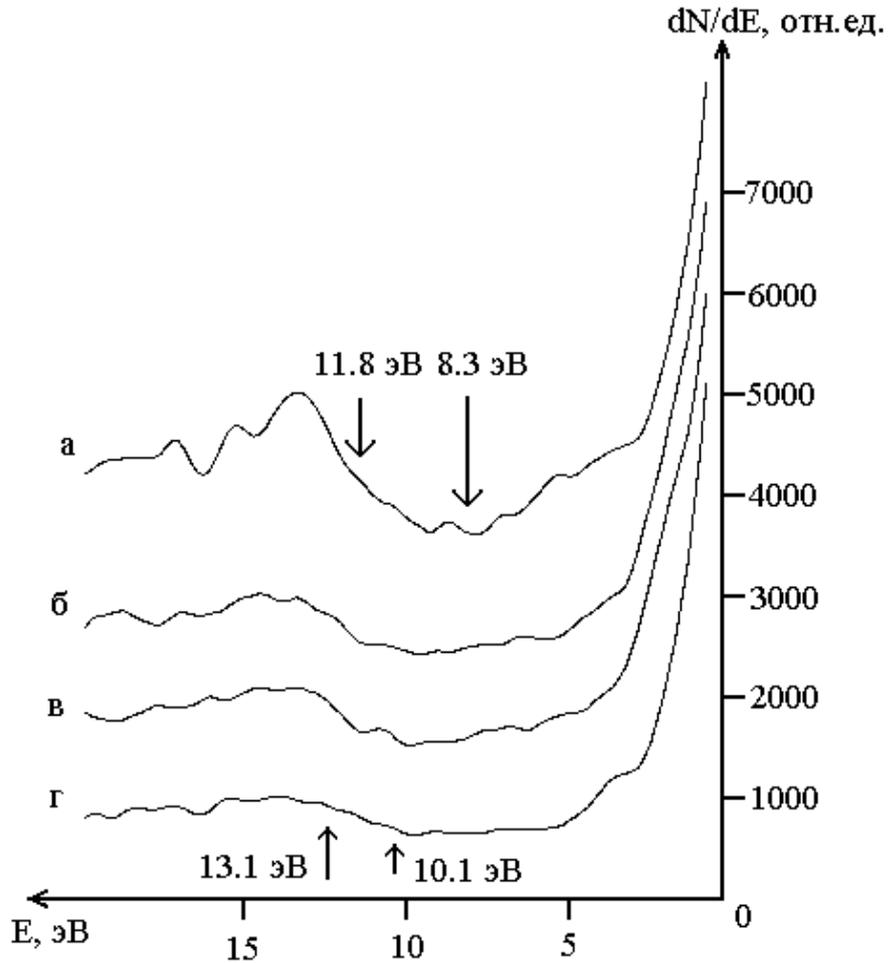


Рисунок 4.6. Спектры характеристических потерь энергии первичными электронами: а – для атомарно-чистой поверхности таллия; б – после экспозиции в среде кислорода 600 Л; в – после экспозиции в среде кислорода 1200 Л; г – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин.

Известно [95], что таллий – самый тяжелый из элементов III группы, однако отличается по своим химическим свойствам от других членов этой группы тем, что он может быть одновалентным в соединениях в дополнение к более распространенному трехвалентному состоянию. Стабильность одновалентного состояния Tl связана с так называемым "эффектом инертной пары" из $6s^2$ электронной конфигурации, то есть $6s$ -электроны слабо участвуют в химической связи [95]. Это своеобразное химическое свойство Tl сродни щелочным металлам или Ag.

Контакт с кислородом при атмосферном давлении по данным [88,89] приводит в основном к образованию низшего окисла Tl_2O с некоторым количеством Tl_2O_3 . При температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается переход $Tl_2O_3(\text{тв.}) \rightarrow Tl_2O(\text{тв.}) + O_2$. Промежуточный окисел Tl_4O_3 , обладающий полупроводниковыми свойствами, получают, нагревая смесь окиси таллия с закисью, карбонатом и металлическим таллием [95]. Из этого следует, что в вакууме можно наблюдать либо Tl_2O_3 , либо Tl_2O . Последний вариант в нашем случае предпочтителен, так как обычно закиси образуются в начальный период окисления элемента кислородом или в том случае, когда кислорода для образования высшего окисла недостаточно [95]. Чтобы убедиться в этом мы проанализировали оже-спектры, полученные при разных экспозициях кислорода с электронным облучением и без него до $100\text{ }^\circ\text{C}$ и выше, когда Tl_2O_3 преобразуется в Tl_2O , предполагая, что подобный переход должен повлиять на оже- или ХПЭЭ-спектры.

Эксперименты показали, что спектры при всех температурах эксперимента были практически одинаковыми, как по энергетическому положению пиков, так по их профилю и амплитуде. Следует также отметить, что при электронной стимуляции в интервале энергий электронов $100\text{-}1000\text{ эВ}$, происходит изменение соотношения интенсивностей пиков кислорода и таллия, причем состав становится близким к стехиометрическому, характерному для $Tl_2O(+1)$.

При изучении кинетики основное внимание было сосредоточено на измерении амплитуды и энергии основных пиков Tl и кислорода на оже-спектрах. Эти эксперименты всегда начинали с атомарно-чистой поверхности таллия. В первую очередь, мы изучили кинетику адсорбции ($1 \cdot 10^{-4}\text{ Па}$) без электронного облучения. В этом случае количество кислорода на поверхности не превышало 5 ат.%. Кривая 2 на рисунке 4.7 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 $\sim 15\text{ ат.}\%$. Анализ кинетических кривых, полученных при разных энергиях электронов в интервале

100-1000 эВ, показал, что стимулирующее влияние электронов не изменяется в указанном интервале энергий.

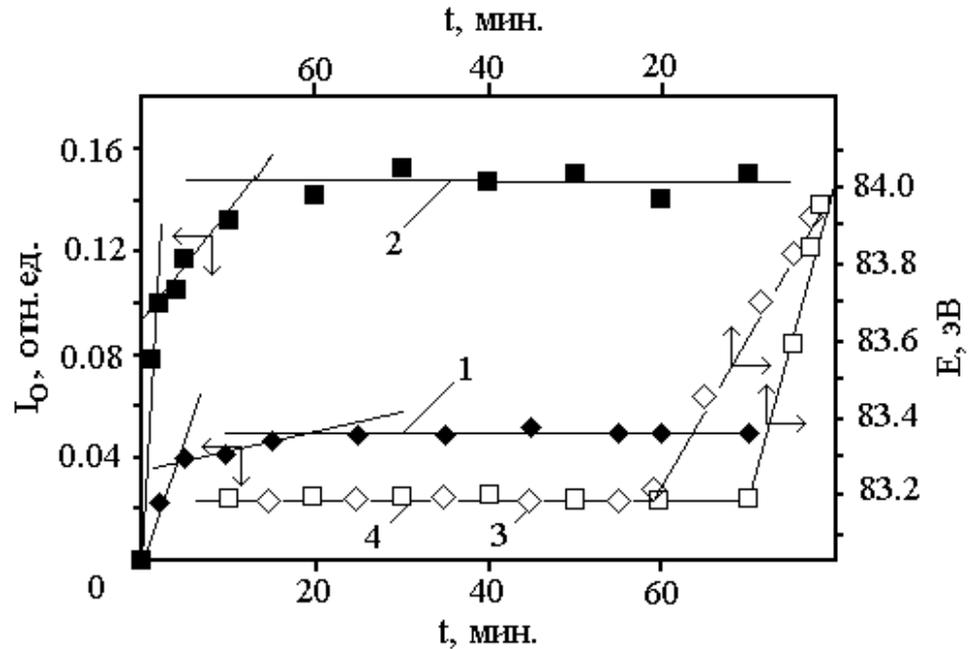


Рисунок 4.7. Приведенные интенсивности (кривые 1, 2) оже-пиков кислорода ($KL_{1L_{2,3}} - 503$ эВ) и энергетическое положение (кривые 3, 4) оже-пиков таллия ($N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$) в зависимости от экспозиции в кислороде: кривые 1, 3 – без электронной стимуляции; кривые 2, 4 – при стимуляции адсорбции электронами с $E = 800$ эВ, 80 мкА.

Кривые на рисунке, 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 $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ 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 $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ 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. Более подробное обсуждение для различных состояний окисления имеется в [96, 97] на примере оксидов кремния. В частности, оже-анализ в [97] ясно показывает, что на каждом этапе окисления наблюдается смещение пиков в оже-спектрах в сторону меньших энергий. Существование нестехиометрического слоя окиси [98-101], также как тонкого слоя SiO_2 отличного от объемного SiO_2 подтверждается в [99, 100, 102].

Весь процесс ЭСА на таллии, очень близок к таковому при окислении индия [84], 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.

4.4. Электронно-стимулированная адсорбция кислорода на поверхности Sn

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/мм². Метод подготовки

образца и основные технические характеристики сверхвысоковакуумного ЭОС/СХПЭЭ-спектрометра, с помощью которого проводились эксперименты, описаны во II главе. Все спектры записывали в форме второй производной от кривой задержки с амплитудой модуляции для СХПЭЭ – 0.25 В и для ЭОС – 2 В, используя синхронное детектирование с постоянной времени 0.5 с. Энергии пиков СХПЭЭ оценивались на спектрах dN/dE в точке, где производная равна нулю.

Эксперимент по окислению олова был поставлен 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 и включалась ионная пушка. Процедура очистки поверхности по времени занимала 60-70 мин. Если поверхность образца оценивалась с помощью СХПЭЭ и ЭОС как атомарно-чистая, то аргон откачивался и в камеру напускался кислород до $1 \cdot 10^{-4}$ Па, после чего осуществлялась требуемая кислородная экспозиция со стимулирующим электронным пучком или без него. Экспозиция в среде кислорода варьировалась от 0 до 3000 Лэнгмюр (при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па). 1 Лэнгмюр = $1.3 \cdot 10^{-4}$ Па сек, что составляет $3.6 \cdot 10^{14}$ молекул $\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ для O_2 при 300К по данным [103].

Вначале мы изучили кинетику окисления и влияние электронов на этот процесс для олова, используя ЭОС. Эксперименты показали, что экспозиция до 3000 Л не приводит к заметным изменениям в оже-спектре по сравнению со спектром чистого олова (рисунок 4.8), если не считать некоторого снижения энергетического разрешения основных пиков 1 и 2 со временем выдержки в кислороде. Пик 3 соответствующий поверхностному плазмону Sn исчезал при 100 Л, а пики, связанные с объемными плазмонами чистого олова, наблюдались вплоть до 3000 Л.

В таблице 4.4 приведены литературные и наши данные по энергии MNN-пиков и характеристических потерь для олова, наблюдавшиеся на оже-спектрах, которые использовались в данной диссертационной работе.

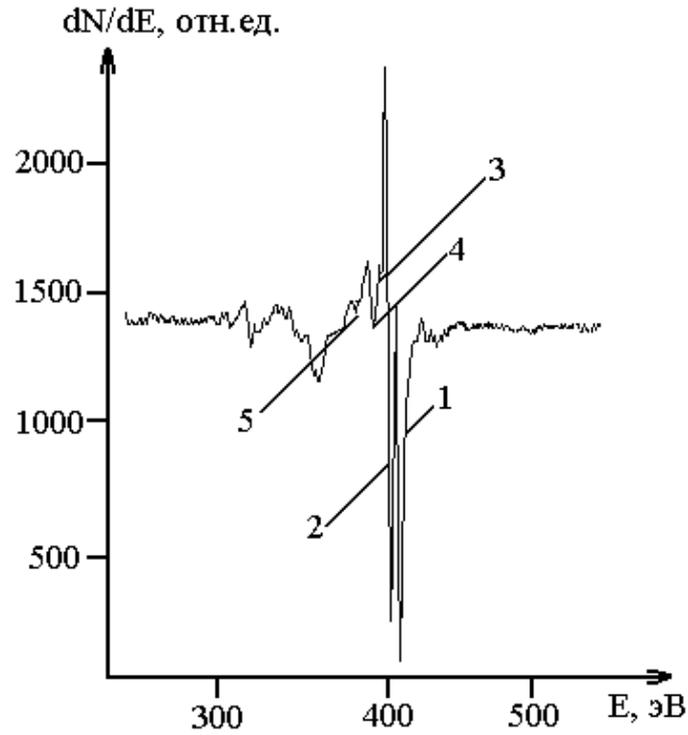


Рисунок 4.8. Оже-спектр атомарно-чистой поверхности олова. 1 - $M_4N_{4,5}N_{4,5}$; 2 - $M_5N_{4,5}N_{4,5}$; 3 - $h\omega_s$; 4 - $h\omega_v$; 5 - $2h\omega_v$

Таблица 4.4. Энергии пиков оже-переходов и характеристических потерь для олова на оже-спектрах

Соединение	$2h\omega_v$, эВ	$h\omega_v$, эВ	$h\omega_s$, эВ	$M_5N_{4,5}N_{4,5}$, эВ	$M_4N_{4,5}N_{4,5}$, эВ	Литература
Sn	-	415	424	429	435	[104]
SnO и SnO ₂	-	-	-	424	430	
Sn	-	415	423	428	436	[86]
SnO и SnO ₂	-	-	-	426	434	
Sn	-	416	423	430	437	[83]
SnO и SnO ₂	-	-	-	425	432	
Sn	401	415	420	430	437	наши данные [105]
SnO и SnO ₂	-	-	-	425	432	

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 4.9, кривая 2). Кривая 1 на рисунке 4.9 была получена при экспозиции в среде кислорода без электронного облучения.

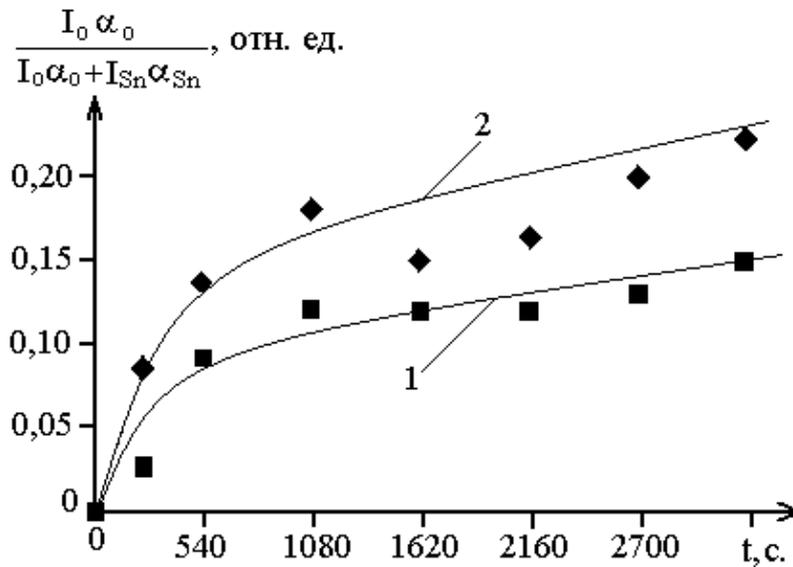


Рисунок 4.9. Приведенные интенсивности KLL-пики кислорода (I_i – интенсивности оже-пигов, α – фактор оже-чувствительности) в зависимости от времени экспозиции образца олова в кислороде ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) – кривая 1, в кислороде ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) с электронным облучением (1800 эВ, 1 мкА) – кривая 2.

И с электронным облучением и без него на оже-спектрах не наблюдалось смещение MNN-пигов, обусловленное химическим окружением, вплоть до 15000 Л. Хотя, как было показано ранее [105], 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 \AA [106]. 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.

Чтобы подтвердить это предположение мы использовали СХПЭЭ с энергией 100 эВ при токе 1 мкА и глубиной анализа около монослоя – 2.6 \AA [104]. Амплитуда модуляции была 0.25 В, чтобы обеспечить для упругоотраженного пика половину ширины на половине высоты пика (ПШПВ) около 0,7 эВ, что в нашем случае важно для разрешения всех шести пиков плазмонных потерь – по два поверхностных и объемных для Sn, SnO и SnO₂. В таблице 4.5 приведены энергии характеристических потерь для олова в спектрах СХПЭЭ, заимствованные из литературы и использованные в настоящей диссертационной работе.

Таблица 4.5. Энергии пиков характеристических потерь для олова на спектрах СХПЭЭ

Соед.	$h\omega_v$, эВ	$2h\omega_v$, эВ	$h\omega_s$, эВ	$4d_{3/2}$, эВ	$4d_{5/2}$, эВ	Междузон. переход, эВ	O(2p), эВ	Лит-ра
Sn	14.0	28.0	9.8	25.0	24.0	4.8	-	[104]
	13.8	-	-	-	-	4.8	-	[86,107]
	-	-	-	24.8	23.8	-	-	[108]
	14.0	28.0	10.0	-	-	-	-	[86]
	14.3	-	-	-	-	-	-	[109]
	14.0	-	-	-	-	-	-	[109]
SnO	11.6	23.2	8.2	26.0	26.0	-	4.8	[104]
SnO ₂	18.0	36.0	12.7	26.0	26.0	-	-	[104]
	19.5	39.0	14.5	-	-	-	-	[86]

Спектр характеристических потерь энергии для олова с атомарно-чистой поверхностью приведен на рисунке 4.10 (кривая 1), где видно, что присутствуют пики, обусловленные возбуждением объемных и поверхностных плазмонов Sn. Пики 2, 3 (14 и 10 эВ) – объемный и поверхностный плазмоны, пик 1 (25 эВ) - потери на ионизацию $4d_{3/2,5/2}$ – уровней. Пик 4 (5 эВ) ранее отмечался в [107] и связан с междузонным переходом. Во всех трех случаях на спектрах СХПЭЭ наблюдался пик 1 - $4d_{3/2,5/2}$, и, также как в [104], этот пик смещался на 1 эВ (таблица 4.5) в процессе окисления за счет деформации 4d-уровня (спектры 2, 3, пик 1 - $4d_{3/2,5/2}$ – 26 эВ). Мы не смогли разрешить пики, связанные с ионизацией уровней $4d_{3/2,5/2}$, как это сделано в [104], несмотря на то, что монохроматичность упругоотраженного пика и разрешающая способность энергоанализатора была примерно одинаковой. По-видимому, это связано с 2 раза меньшей плотностью тока первичных электронов в нашем случае.

Второй спектр на рисунке 4.10 был получен после кислородной экспозиции 3000 Л. Пики 5 и 6 (19 и 13 эВ соответственно) по энергии соответствуют объемному и поверхностному плазмонам SnO_2 . Также просматривается пик 2, связанный с возбуждением объемного плазмона чистого олова. Слабый пик 7 наблюдается только на спектрах 2 и 3, полученных с экспонированных в среде кислорода поверхностей, поэтому его появление можно объяснить потерями на $\text{O}(2p)$, причем на третьем спектре он наблюдается в виде перегиба из-за наложения на пик поверхностного плазмона SnO (пик 10 на третьем спектре (рисунок 4.10)).

Кислородная экспозиция с электронным облучением дает третий спектр (рисунок 4.10), на котором наблюдаются пики 8 и 9 (23 и 11 эВ) – двойной объемный и объемный плазмоны SnO соответственно. Как и в предыдущем случае на спектре, помимо пика 1, присутствуют пики 2, 5 от объемного плазмона чистого Sn и SnO_2 соответственно.

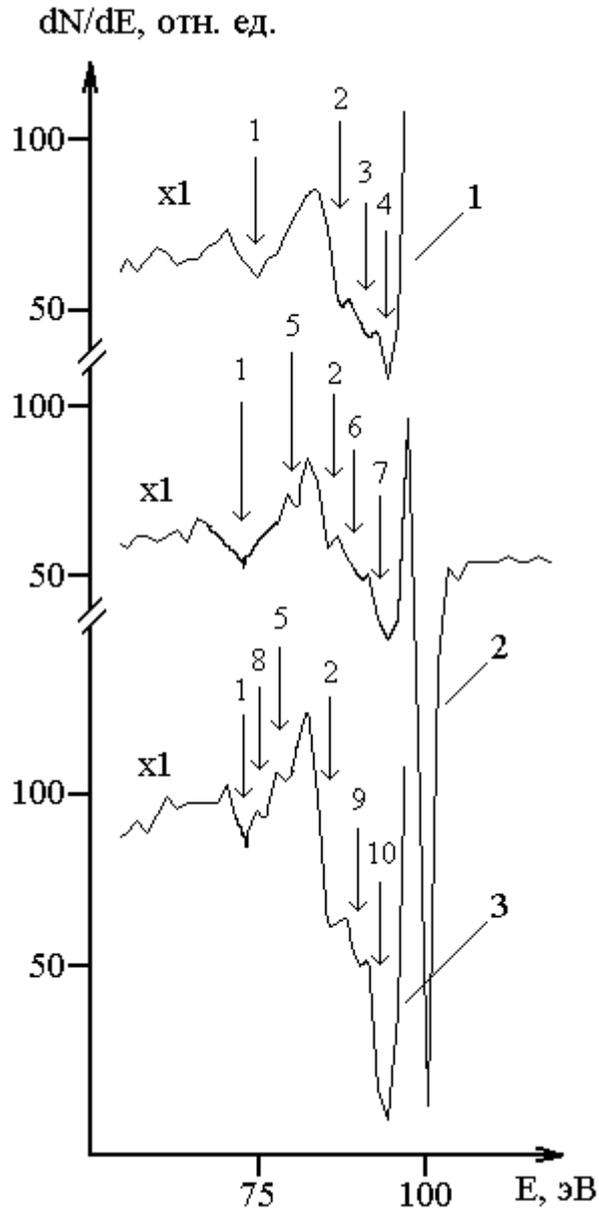


Рисунок 4.10. Спектры характеристических потерь: для атомарно-чистой поверхности олова – 1, для поверхности олова после кислородной экспозиции 3000 Л – 2, для поверхности олова после кислородной экспозиции 3000 Л с электронным облучением – 3 (пик 1 – $4d_{3/2,5/2}$ – 25 эВ (на спектре 1) 26 эВ (на спектрах 2,3); пик 2 – 14 эВ $h\omega_v$ Sn; пик 3 – 10 эВ $h\omega_s$ Sn; пик 4 – 5 эВ междузонный переход; пик 5 – 19 эВ $h\omega_v$ SnO₂; пик 6 – 13 эВ $h\omega_s$ SnO₂; пик 7 – 5 эВ O(2p); пик 8 – 23 эВ $2h\omega_v$ SnO; пик 9 – 11 эВ $h\omega_v$ SnO; пик 10 – 6 эВ $h\omega_s$ SnO+O(2p)).

Из приведенных результатов следует, что экспозиция в кислороде без электронной бомбардировки, приводит к формированию окисного слоя в основном состоящего из SnO_2 о чем свидетельствуют присутствующие на втором спектре пики от поверхностного и объемного плазмонов SnO_2 . Можно также утверждать, что после выдержки олова в кислороде в 3000 Ленгмюр на поверхности вырастает сплошная окисная пленка, потому что и на оже- и на СХПЭЭ-спектрах, полученных после кислородной экспозиции, наблюдались только объемные плазмоны чистого олова. Дело в том, что 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. Насколько вероятен процесс диссоциации окислов олова при облучении электронами с энергией 1800 эВ, помимо СХПЭЭ-анализа, мы показали на следующем эксперименте. На подложку олова прессовали порошок SnO_2 , который после загрузки в сверхвысоковакуумную камеру облучали электронами указанной энергии при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-8}$ Па в течение 3 часов. После облучения на поверхности SnO_2 образовывалось пятно черного цвета характерное для SnO (рисунок 4.11). Во-вторых, так как на спектре СХПЭЭ 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 4.9, лежит выше.



Рисунок 4.11. Внешний вид поверхности диоксида олова после электронного облучения ($E=1800$ эВ, 5 мкА, в течение 3 час., диаметр пятна соответствует сечению электронного пучка - 0.5 мм).

4.5. Электронно-стимулированное окисление свинца в зависимости от экспозиции в среде кислорода при парциальном давлении кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па

При исследованиях кинетики электронно-стимулированного окисления свинца в зависимости от экспозиции в среде кислорода для возбуждения вторичной электронной эмиссии использовали электроны с $E_p=1000$ эВ, 500 мкм, 1 мкА, причем этот же электронный пучок при разных энергиях и токах бóльших в 20–30 раз применяли и для электронной стимуляции адсорбции кислорода. Оже-спектры регистрировали, используя синхронное детектирование с постоянной времени 0.5 с., со скоростью развертки отклоняющего потенциала 1 В/с при его модуляции синусоидальным сигналом частотой 3.45 кГц амплитудой 1.0 В. Для исключения возможного искажающего влияния электронного облучения, оже-спектры записывались только в интересующих нас интервалах энергий (0-100, 450-550 эВ) при минимальных токах (1 мкА диаметром 500 мкм). Также в ходе экспериментов проводился периодический экспрессный (скорость развертки тормозящего потенциала 30 В/с) анализ спектров во всем интервале энергий 0-550 эВ на наличие посторонних поверхностно-активных примесей. Вначале (см. гл. III), были изучены оже-спектры атомарно-чистой поверхности свинца до и после экспонирования на воздухе, в кислородной среде при атмосферном

давлении, а также в среде с парциальным давлением кислорода $1 \cdot 10^{-4}$ Па с включенным/выключенным стимулирующим электронным пучком. Для атомарно-чистой поверхности свинца наблюдались пики 60, 81, 84, 90 и 94 эВ (рисунок 4.12а).

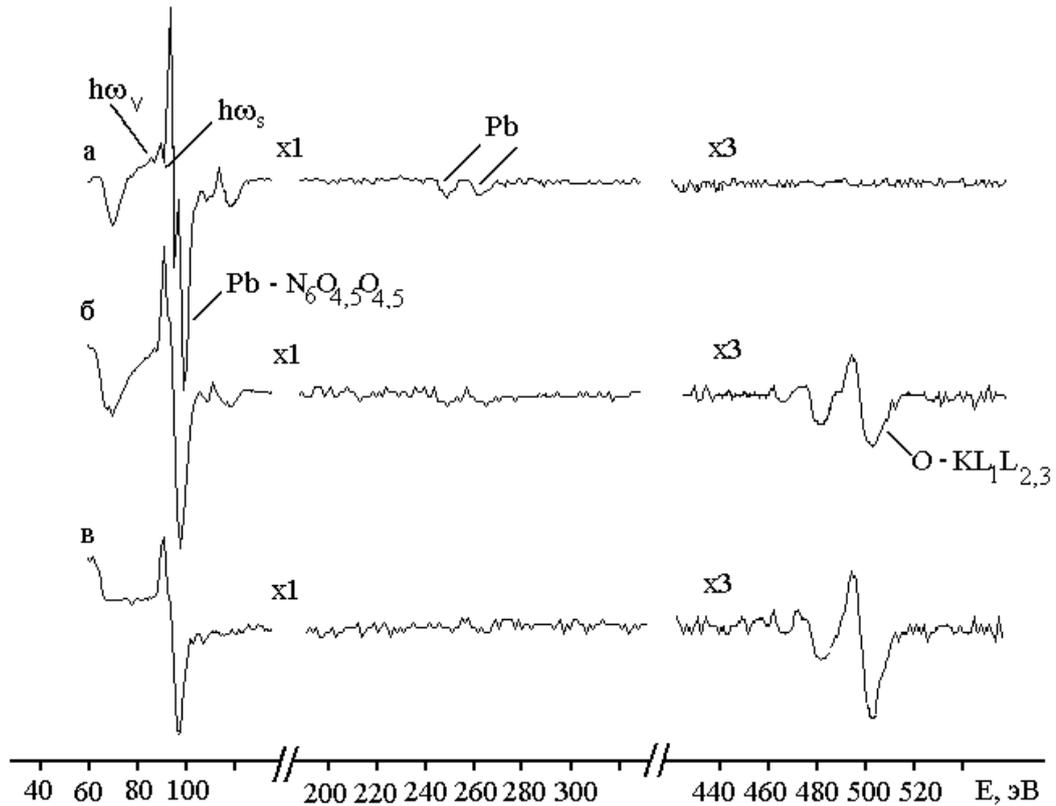


Рисунок 4.12. Оже-спектры свинца: а - атомарно-чистой поверхности; б - после экспозиции 5000 Л при непрерывном электронном облучении; в - после окисления при атмосферном давлении.

Оже-спектр с поверхности свинца, экспонированной в среде кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) с одновременным облучением медленными (30 – 300 эВ) электронами (рисунок 4.12б), характеризуется слабым разрешением пиков плазмонных потерь, дублета $N_6O_{4,5}O_{4,5}$, и сдвигом последнего в сторону меньших энергий на 1 эВ, начиная с экспозиции 600 Л. На спектрах появляется оже-пик O – 503 эВ обусловленный $KL_1L_{2,3}$ -переходом. Экспозиция в кислороде без электронного облучения дает спектр, схожий со спектром на рисунке 4.12б.

Спектры Оже, полученные для свинца, выдержанного в чистой кислородной среде (рисунок 4.12в) в течение одного часа при атмосферном давлении (740 мм рт.ст.), практически не отличаются от спектров для образца при аналогичной экспозиции в воздушной атмосфере лаборатории (влажность не контролировалась), если не считать появления в последнем случае пика азота незначительной интенсивности. Выдержка свинца в подобных условиях (рисунок 4.12в) приводит к исчезновению пиков плазмонных потерь и смещению дублета Pb - 90, 94 эВ в сторону меньших энергий на 2 эВ, которое можно объяснить образованием объемной оксидной пленки PbO. В пользу этого говорят и результаты, приведенные в [21], где были сделаны аналогичные выводы. Также известно [110], что свинец имеет следующие оксиды PbO(2+), Pb₂O(1+) PbO₂(4+), Pb₂O₃(2+), Pb₃O₄(2+). При прогреве на воздухе можно получить высшие оксиды вплоть до Pb₁₂O₁₉, но все оксиды при нагревании в вакууме разлагаются до PbO с выделением O₂.

Эксперименты по исследованию ЭСА всегда начинали с атомарно-чистой поверхности. В первую очередь, мы изучили кинетику адсорбции кислорода ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) без электронного облучения (рисунок 4.13).

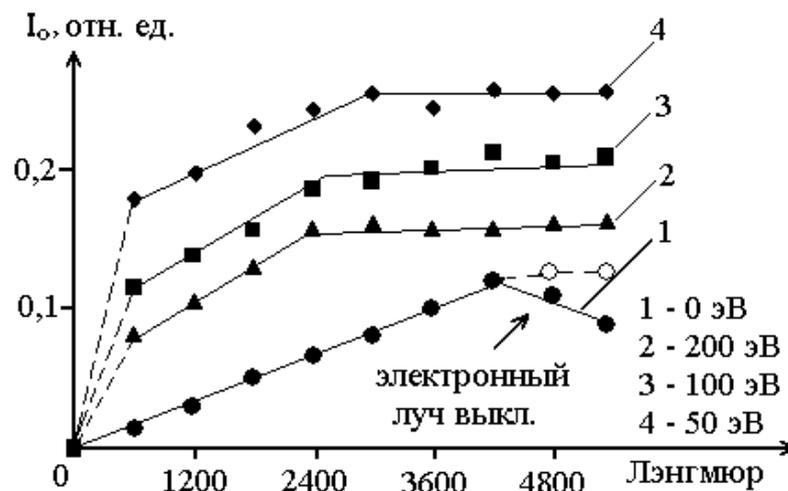


Рисунок 4.13. Приведенные интенсивности оже-пика кислорода в зависимости от экспозиции свинца в кислороде. 1 – без электронного стимулирования; 2 – с электронным облучением (200 эВ); 3 - с электронным облучением (100 эВ); 4 - с электронным облучением (50 эВ).

В этом случае амплитуда оже-пика кислорода на поверхности 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 4.13, выключение кислородной среды при $1 \cdot 10^{-4}$ Па приводило к снижению содержания кислорода на поверхности (нештрихованные кружки на рисунке 4.13). 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 4.13), 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 [111].

В следующем эксперименте наблюдали спектры в зависимости от кислородной экспозиции при включенном электронном пучке с заданной энергией (10 – 1000 эВ с шагом 100 эВ). Из сравнения данных, приведенных на рисунке 4.13 видно, что бомбардировка поверхности электронами определенных энергий стимулирует адсорбционные процессы. На рисунке 4.13 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.

В следующем эксперименте наблюдали зависимость стимулирующего влияния электронов от энергии. Как видно из рисунка 4.14, 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 $N_6O_{4.5}O_{4.5}$ 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.

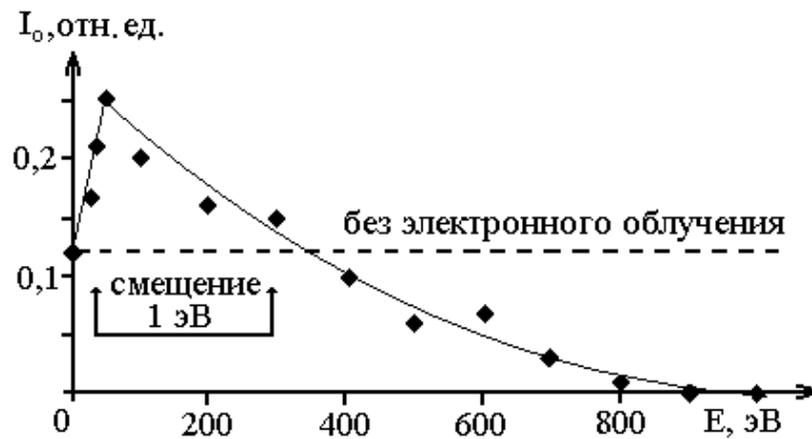


Рисунок 4.14. Приведенные интенсивности оже-пика кислорода для свинца в зависимости от энергии электронов при экспозиции 5000 Л.

Известно [112], 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% [113]. Для подобных объектов Оже-процесс при фотонном или электронном облучении инициируется возникновением вакансии на

внутреннем уровне катиона, которая заполняется через внутриатомный или межатомный Оже-процесс. В [112] было показано, что для ионных соединений преобладающим является межатомный процесс Оже, 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».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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:
 - a. определена максимальная доза электронного облучения, при которой не наблюдается ЭСА;
 - b. показано, что в вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ Па поверхности изученных металлов остаются в атомарно-чистом состоянии в течение 5 час.;
 - c. 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 Рb 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).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЭСА - электронно-стимулированная адсорбция
- ЭОС – электронная оже - спектроскопия
- СХПЭЭ - спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
- АСМ - атомно-силовая микроскопия
- ЭСД - электронно-стимулированная десорбция
- ВАК – высшая аттестационная комиссия
- УФЭС - ультрафиолетовую электронную спектроскопию
- РФЭС - рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию
- ДЭНЭ - дифракция электронов низкой энергии
- СВВ – сверхвысокий вакуум
- ХПЭ – характеристические потери энергии
- ЭВМ – электронно-вычислительная машина
- АЦП - аналого-цифровой преобразователь
- ЦАП - цифро-аналоговый преобразователь
- ПЭВМ – персональная электронно-вычислительная машина
- СЗМ - сканирующий зондовый микроскоп
- ГОИ – государственный оптический институт
- ШПВ - ширина пика на половине высоты
- ПШПВ - половина ширины на половине высоты пика

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зенгуил, Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил. - Пер. с англ. - М.: Мир, 1990. - 536 с.
2. Праттон, М. Введение в физику поверхности / М. Праттон. - Москва-Ижевск, 2000. - 256 с.
3. Жданов, В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности / В. П. Жданов. - М.: Наука, 1988. - 318 с.
4. Межфазная граница газ – твердое тело / под ред. Э. Флада. - М.: Мир, 1970. - 434 с.
5. Киселев, В.Ф. Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. - Издательство московского университета. М.: Физ-фак. МГУ, 1999. - 284 с.
6. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. - М.: Мир, 1989. - 564 с.
7. 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.
8. Coad, J.P. Electron-beam assisted adsorption on the Si(111) surface / J.P. Coad, H.E. Bishop and J.C. Riviere // Surf. Sci. - 1970. - V. 21. - P. 253-264.
9. Kirby, R. E. Electron beam induced effects on gas adsorption utilizing auger electron spectroscopy: CO and O₂ on Si: I. Adsorption studies / R. E. Kirby, D. Lichlman // Surf. Sci. - 1974. - V. 41. - P. 447 - 466.
10. Margoninski, Y. The interference of an electron beam with the surface reaction between oxygen and germanium / Y. Margoninski, D. Segal, R.E. Kirby // Surface Sci. - 1975. - V. 53. - P. 488-499.
11. Clampitt, R. Ion source including a pointed solid electrode and reservoir of liquid material / R. Clampitt, D. K. Jefferies // Nucl. Instmm. Meth. - 1978. - 149. - P. 739.

12. Kasupke, N. Oxygen on cleaved silicon (111): Effects of atomic steps and residual gases / N. Kasupke, M. Henzler // Surf. Sci. - 1980. - V. 92. - № 2/3. - P. 407- 416.
13. Лифшиц, В. Г. Электронно-стимулированная адсорбция молекул СО на поверхности Si (111) 7X7 / В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин // Украинский физический журнал. - 1982. - Т. 27. - №8. - С.1213-1216.
14. Chang, C. C. Characterisation of solid surfaces / C. C. Chang. - New York: Plenum Press., 1974. - P. 509.
15. Gavriljuk, Yu. L. Electron energy states of carbon in Auger, energy loss and X-ray spectroscopies / Yu. L. Gavriljuk, V. G. Lifshits // Solid State Communs, 1980. V. 36. № 2. P. 155-158.
16. Carriere, B. AES study of the low-pressure oxidation of Si(100): Electron beam effects / B. Carriere, A. Chouiyakh and B. Lang // Surf. Sci. - 1983. - V. 126. - P.495-501.
17. Benninghoven, A. Ion Mass Spectrometry SIMS II. Springer / A. Benninghoven, C. A. Evans, Jr. Powell, R. A. Secondary. - Berlin, 1979. - P. 176.
18. Tompkins, H.G. The electron stimulated interaction of H₂O with a nickel surface / H.G. Tompkins // Surf. Sci. - 1977. - V.62. - P. 293- 302.
19. Lichtensteiger, M. Electron stimulated adsorption: surface activation and preferential binding of oxygen to sulfur on CdS / M. Lichtensteiger, C. Webb and J. Lagowski // Surf. Sci. - 1980. - V. 97. - P. 375-379.
20. Кощев, А. П. Электронно-стимулированная адсорбция паров воды на поверхности платины / А. П. Кощев, И. А. Мясников // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1985. - № 6. - С.63-67.
21. Czanderna, A.W. Beam effects, surface topography and depth profiling in surface analysis / A.W. Czanderna, T.E. Madey, C.J. Powell. - Kluwer Academic Publishers. - New York, 1996. - P. 451.
22. Студопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://studopedia.ru/2_101263_tipi-zondiruyushchih-vozdystviy-ispolzuemie-v-spektroskopii-i-ih-vliyanie-na-poverhnosti-i-pri-poverhnostnie-sloi-tverdih-tel.html

23. Еловигов, С.С. Оже-электронная спектроскопия / С.С. Еловигов // Соросовский образовательный журнал. - 2001. – Т. 7. - №2. – С. 19
24. Черепин, В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. - Изд. «Наукова думка», 1982. - 398 с.
25. Техническая документация сверхвысоковакуумного модуля УСУ-4.
26. Зашквара, В.В. Электрический энергоанализатор на основе цилиндрического зеркала / В.В. Зашквара, В.С. Редкин, В.Е. Масыгин, М.Г. Маратканова // Известия АН Каз.ССР. - 1979. - № 6. - С.89 -90.
27. Ашхотов, О.Г. Автоматизированная установка диагностики поверхности / О.Г. Ашхотов, М.В. Здравомыслов, В.Х. Шериев // М., деп. в ВИНТИ 17.06.94. - 1994. - №1517-В94.
28. Методы анализа поверхности / Под ред. А.М. Зандерна. - М.:Мир, 1979. - 582 с.
29. Робертс, М. Химия поверхности раздела металл-газ / М. Робертс, Ч. Макки. - М.: Мир, 1981. - 540с.
30. Ашхотов, О.Г. Поверхностные характеристики р-металлов и их двойных сплавов: дис. на соискание ученой степени доктора ф.-м. наук: 00.00.00./Ашхотов Олег Газизович. – Нальчик, 1996. – 196с.
31. Zdravomislov, M.V. Pulse shaper for electron gun control / M.V. Zdravomislov, O.G. Ashkhotov // Instruments and Experimental Techniques. - 1995. - v.38. - №2. - P.266-268
32. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М.М. Катаяма. - Наука, 2005. - 499 с.
33. Сергеев, И. Н. Электронно-стимулированная десорбция с поверхности алюмооксидных керамик / И. Н. Сергеев, В. К. Кумыков, В. А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая. - 2008. - Т. 72. - № 8. - С. 1186-1188.
34. Johnson, E.D. Summary Abstract: Characterization of planar aluminas by x-ray photoelectron and electron energy loss spectroscopy / E.D. Johnson, R.P. Merrill // J. Vac. Sci. Technol. - 1985. - A3. - P. 1313 - 1315.

35. Grepstad, J.K. Anisotropic work function of clean and smooth low-index faces of aluminium / J.K. Grepstad, P.O. Gartland, B.J. Slagsvold // Surf. Sci. - 1976. - 57. - P. 348-362.
36. Kapsa, R. AES and EELS study of aluminium oxide thin films / R. Kapsa, I. Stara, D. Zeze et al. // Thin Solid Films. - 1998. - 317. - P.77 - 80.
37. Paparazzo, E. XPS, AES and EELS studies of Al surfaces / E. Paparazzo // Vacuum. - 2001. - V.62. - P.47 - 60.
38. Майссел, Л. Технология тонких пленок / Л. Майссел, Р. Глэнг. - М.: Сов. радио, 1977. - Т. 1. - 348 с.
39. Kobayashi, K.L. Study of adsorption phenomena on aluminium by interatomic Auger transition spectroscopy: I. Initial oxidation of Al / K.L. Kobayashi, Y. Shoraki, Y. Katayama // Surf. sci. - 1978. - 77. - P. 449 - 457.
40. Belkhiat, S. Characterisation of Al-3,49wt%-Li alloy oxidized surface using Auger electron spectroscopy / S. Belkhiat, F. Keraghel // Rom. Journ. Phys. - 2006. - V. 52. - № 3-4. - P. 309-317.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. 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, 2013. - С. 18-20.
45. 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.
46. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированное окисление индия в вакууме / О.Г. Ашхотов, Д.А. Крымшોકалова, И.Б. Ашхотова // Журнал физической химии. - 2010. - Том 84. - №12. - С. 2287-2290.
47. 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 // Труды международной научно-практической интернет-конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития». - Одесса, 2013. - С.64-72.
48. Coghlan, W.A. Auger catalog calculated transition energies listed by energy and element / W.A. Coghlan, R.E. Clausing // Atomic data. - 1973. - V.5. – 317 - 469.
49. Бриггс, Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггс, М. Сих. - М.: Мир, 1987. – 598 с.
50. Борисов, С.Ф. Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел / С.Ф. Борисов, Н.Ф. Балахонов, В.А. Губанов. - М.: Наука, 1988. - 200 с.
51. Дешман, С. Научные основы вакуумной техники / С. Дешман. - М.: Мир, 1964. - 705 с.
52. Чистяков, Ю.Д. Физико-химические основы технологии микроэлектроники / Ю.Д. Чистяков. - М.: Металлургия, 1979. – 300 с.
53. Крымшોકалова, Д.А. Кинетика электронно-стимулированного роста концентрации кислорода и образование наноструктурных пленок оксида

- таллия / Д.А. Крымшોકалова, М.А. Алєроев, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов // Материалы всероссийской научно-практической конференции «современные проблемы математики, информатики и физики». - Грозный, 2013. - С. 237-243.
54. 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.
55. 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 and D. A. Krymshokalova // The Physics of Metals and Metallography. - 2010. - Vol. 110. - No. 6. - P. 579–582.
56. 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.
57. Карлсон, Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия / Т. Карлсон. - Л.: Машиностроение, 1981. - 431 с.
58. Tanuma, S. Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials / S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn // Surf. Sci. - 1987. - V. 192. - P. 849.
59. Powell, C.J. Effect of oxidation on characteristic loss spectra on Al and Mg / C.J. Powell, J.B. Swan // Phys. Rev. - 1960. - 118. - P. 640.
60. Gillet, E. Characterization of sapphire surfaces by electron energy-loss spectroscopy / E. Gillet, B. Ealet // Surf. Sci. - 1992. - 273. - P. 427 - 436.
61. Gergely, G. Surface erosion of stressed materials under high energy helium ion irradiation / G. Gergely, M. Menyhard, A. Sulyok // Vacuum. - 1986. - 36. - P. 471.

62. Berger, S.D. Sputtering of Au and Al₂O₃ surfaces by slow highly charged ions / S.D. Berger, I.G. Salisbury, R.H. Milne, D. Imeson, C.J. Humphreys // Philos. Mag. - 1978. - V.55. - 341.
63. Tan, E. Excitations of plasmons, interband transitions by electrons / E. Tan, P.G. Mather, A.C. Perrella, J.C. Read and R.A. Buhrman. - Berlin: Springer-Verlag, 1989.
64. Palisaitis, J. Effect of strain on low-loss electron energy loss spectra of group-III nitrides physical review b. / J. Palisaitis, C.-L. Hsiao, M. Junaid, J. Birch, L. Hultman. - 2011. - 84. - 245. - P. 301.
65. 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. Крымшокалова // Журнал физической химии. – 2014. - Т. 88, №10. - С. 1564-1568.
66. Benninghoven, A. Secondary ion yields near 1 for some chemical compounds / A. Benninghoven, A. Mieller // Phys. Lett. A. - 1972. - 40. - P.169 - 179.
67. Алероев, М.А. Структурные изменения поверхности поликристаллического алюминия / М.А. Алероев, Д.А. Крымшокалова, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов // Материалы XV всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. - Екатеринбург, 2014. - С.177-178.
68. Кошиев, К.Н. Электронно - стимулированная адсорбция углерода на поверхности олова / К.Н. Кошиев, И.М. Муратов, Д.А. Крымшокалова, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов // Труды всероссийской научно- технической конференции молодых ученых и студентов «Современные проблемы радиоэлектроники». - Красноярск, 2012. - С.24-27.
69. Ашхотов, О.Г. Адсорбция на поверхности олова стимулированные электронными возбуждениями / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. Крымшокалова // Материалы X всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. – Екатеринбург, 2009. - С.126-127.

70. Шульман, А.Р. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела / А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов. - М: Наука, 1977. - 552с.
71. Smith, J.E. Determination of layer thickness by auger electron spectroscopy / J.E. Smith, H.N. Southworth // Surf. Sci. - 1982. - 122. - L619 - 621.
72. Запорожченко, В.И. Применение метода Оже-спектроскопии для количественного анализа химического состава твердого тела / В.И. Запорожченко // Электронная промышленность. - 1978. - Вып.11(71)-12(72). - С. 36-47
73. Аптекарь, И.Л. Природа оловянной чумы / И.Л. Аптекарь, А.Д. Стыркас // Высокочистые вещества. - 1993. - №3. - С. 66.
74. 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». - ЛОО, 2012. - С.23-27.
75. 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.
76. 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.
77. Чагай, Е.О. Влияние поверхностно-активных примесей на смачивание водой поверхности кремния / Е.О. Чагай, Н.В. Вишнева, О.Г. Ашхотов // Поверхность. Физика, химия, механика. - 2007. - №10. - С.36-41.
78. 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.
79. Ашхотов, О.Г. Электронно-стимулированное окисление поверхности поликристаллического алюминия / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А.

- Крымшокалова // Материалы XIV всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. - Екатеринбург, 2013. - С. 148.
80. Vatra, I.P. Chemisorption of oxygen on aluminum surfaces / I.P. Vatra, L. Kleinman // *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* - 1984. - 33. - P. 175 - 241.
81. Шамин, В.А. Исследование бинарной системы алюминий — кислород: определение парциальных межатомных расстояний / В.А. Шамин, А.Н. Маратканова, Ю.В. Рац // *Журнал структурной химии.* - 2000. - Т. 41. - № 6. - С.1175-1180.
82. Ашхотов, О.Г. Оже-спектроскопия электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности поликристаллического алюминия / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. Крымшокалова // *Известия РАН. Серия физическая.* - 2014.- Т. 78, № 8. - С. 995-997.
83. Lin, A.W.C. X-ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopy Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides / A.W.C. Lin, N.R. Armstrong, T. Kuwana // *Analytical Chemistry.* - 1977. - V.49. - №8. - P.1228-1235.
84. Ашхотов, О.Г. Влияние электронного облучения на процесс окисления индия / О.Г. Ашхотов, Д.А. Крымшокалова, И.Б. Ашхотова // *ЖТФ.* - 2011. - Т.81. - Вып. 5. - С. 103 - 106.
85. Маан, Дж. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Дж. Маан, В. Спайсер. - М.: Мир, 1981. - 247с.
86. Powell, R.A. Photoemission study of oxygen chemisorption on tin / R.A. Powell, W.E. Spicer // *Surf. Sci.* - 1979. - V. 2. - P. 397-415.
87. Callon, T.E. Solid state broadening in Auger spectra / T.E. Callon, J.D. Nuttal // *Surf. Sci.* - 1975. - V.53. - P. 698 - 715.
88. Рыбаков, Б.Н. Защита металлов / Б.Н. Рыбаков, Г.В. Маслова, Д.И. Залкинд. - 1970. - 6. - 444с.
89. Morris, D.E. Synthesis of high quality thallium superconductors at elevated oxygen pressure / D.E. Morris, M.R. Chandrachood, A.P. B. Sinha // *Physica C.* - 1991. - V. 175. - P.156 - 164.

90. 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.
91. Castellarin-Cudia, C. Surface structures of thallium on Ge(1 1 1) / C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer // Surf. Sci. - 2001. - 491. - P. 29 - 38.
92. McGilp, J.F. Auger spectra of thallium, lead and bismuth / J.F. McGilp, P. Weightman, E. J. McGuire // Journal of Physics C: Solid State Physics. - 1977. - V. 10. - P. 3445.
93. 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.
94. 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.
95. Большаков, К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов Ч.1. / К.А. Большаков. - М.: Высшая школа, 1976. – 640 с.
96. Binns, C. The epitaxial growth of thallium on copper (100): A study by LEED, AES, UPS and EELS / C. Binns, C. Norris // Surf. Sci. - 1982. - V.115. - P. 395 - 416.
97. Lang, B. AES study of silicon bonding states during oxidation of Si(111) / B. Lang, P. Schöeller, B. Carriere // Surf. Sci. - 1980. - 99. - P. 103 - 111.
98. Lang, B. High resolution AES study of the oxidation of Si(111) / B. Lang, A. Mosser // J. Microsc. Spectrosc. Electron. - 1981. - 6. - P.131 - 140.
99. Carriere, B. The early stages of oxygen adsorption on silicon surfaces as seen by electron spectroscopy / B. Carriere, J. P. Deville // Surf. Sci. - 1979. - 80. - P. 278 - 286.

100. Meyer, F. The adsorption of oxygen on a clean silicon surface / F. Meyer, J.J. Vrakking // Surf. Sci. - 1973. - 38. - P. 275 - 281.
101. Bauer, R. S. Summary Abstract: Intermediate oxidation state of Si(111): Core photoelectron absorption versus chemical shifts / R. S. Bauer, R.Z. Bachrach // J. Vacuum Sci. Technol. - 1980. - 17. - P.509 - 511.
102. Williams, A. Wetting of thin layers of SiO₂ by water / A. Williams, M. Goodman // Appl. Phys. Letters. - 1974. - 25. - P. 531.
103. Engelhardt, H.A. Adsorption of oxygen on silver single crystal surfaces / H.A. Engelhardt, D. Menzel // Surf. sci. - 1976. - 57. - P. 591 - 618.
104. Bevolo, A.J. A LEELS and auger study of the oxidation of liquid and solid tin / A.J. Bevolo, J.D. Verhoeven, M. Noack // Surf. Sci. - 1983. - 134. - P. 499 - 528.
105. Ашхотов, О.Г. Влияние электронного облучения олова на его окисление / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова // Журнал физической химии. - 2012. – Т. 86. - № 5. - С. 844 - 848.
106. Seah, M.P. Quantitative electron spectroscopy of surfaces / M.P. Seah, W.A. Dench // Surf. Interface Anal. - 1979. - 1. – P. 2 – 11.
107. Bayat-Mokhtaki, P. The electron energy loss spectrum of tin at low primary beam energies / P. Bayat-Mokhtari, S.M. Barlow, T.E. Gallon // Surf. sci. - 1979. 83. – 131 - 140.
108. Cardona, M. Photoemission in solids I / M. Cardona, L (eds) Ley. Topics in Applied Physics. - New York, 1978. - 26. – P. 135.
109. Pines, D. Elementary Excitations in Solids / D. Pines. Benjamin, New York, 1964.
110. Извозчиков, В.А. Фотопроводящие оксиды свинца в электронике / В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. - Л., 1979. – 75 с.
111. 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.

112. Knotek, M. L. Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay / M. L. Knotek, P. J. Feibelman // *Phys. Rev. Lett.* - 1978. - V. 40. - P. 964-967
113. Рэмсден, Э.Н. Начала современной химии / Э.Н. Рэмсден Л.: Химия, 1989. – 784 с.