

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)

На правах рукописи

АЛЕРОВЕВ МУСЛИМ АХМЕТХАНОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГКОПЛАВКИХ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Нальчик – 2020

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	10
1.1 Экспериментальные методы исследования поверхностных характеристик металлов	10
1.2 Результаты экспериментальных исследований адсорбции кислорода на поверхности серебра	11
1.3 Поверхностные состояния индия, возникающие при контакте с кислородом	13
1.4 Поверхностные характеристики щелочных металлов	21
ГЛАВА II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА, МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ	32
2.1. Физические основы методов исследования поверхности ...	32
2.2. Комбинированная установка диагностики поверхности методом ЭОС	35
2.2.1. Локальная сеть научно-исследовательской лаборатории	35
2.2.2. Установка по электронной оже-спектроскопии	36
2.2.3. Приемный тракт спектрометра	37
2.2.4. Аппаратное обеспечение автоматизированного электронного спектрометра	38
2.2.5. Ключевой синхронный детектор	39
2.2.6. Модификация звуковой карты	41
2.2.7. Интерфейсная плата для управления прибором В1-13.	42
2.2.8. Программное обеспечение автоматизированного спектрометра	46
2.2.9. Алгоритм управления звуковой картой	47

2.2.10. Алгоритм управления интерфейсной платой	49
2.2.11. Схема приемного тракта комбинированного спектрометра поверхности с цифровым синхронным детектированием сигнала вторично-электронной эмиссии	52
2.2.12. Формирователь импульсов модуляции с прецизионной установкой частоты	56
2.3. Интегрированный спектрометр РФЭС К-Alpha	59
2.4. Методика приготовления образцов для исследований	60
2.4.1. Используемые металлы и методики приготовления образцов	60
2.4.2. Приготовление образцов щелочных металлов	61
2.4.3. Методика приготовления образцов серебра	65
2.5. Получение атомарно-чистой поверхности образцов	67
Выводы ко 2 главе	69
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	70
3.1. Влияние внешних воздействий на состояние поликристаллического серебра	70
3.1.1. Окисление поликристаллического серебра до и после прогрева в парах воды при температуре 373 К	70
3.1.2. Влияние паров воды на состояние поверхности серебра	74
3.1.3. Окисление поверхности серебра ионами кислорода ...	78
3.2. Состояние поверхности индия после контакта с кислородом в различных состояниях	84
3.2.1. Исследование поверхности индия после экспозиции в среде кислорода	84
3.2.2. Окисление поверхности индия бомбардировкой ионами кислорода	90

3.3 Поверхностные характеристики натрия, калия, таллия, висмута и их бинарных расплавов	96
3.3.1. Поверхностные свойства натрия, калия и их двойных сплавов в жидком состоянии	96
3.3.2. Кинетика электронно-стимулированного роста концентрации кислорода и образование наноструктурных пленок оксида таллия	101
3.3.3. Поверхностные характеристики двойных расплавов таллий-висмут	109
ВЫВОДЫ.....	114
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	116
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Важной задачей физики и химии поверхности металлов является установление физико-химических закономерностей образования адсорбционных слоев на их поверхности. Подобные системы интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Значимость таких систем актуальна в плане их использования в качестве материалов микро- и нанoeлектроники. В этом случае для получения тонких пленок используют внешнее воздействие – фотонное, электронное, ионное, термическое. Для решения проблем, связанных с формированием покрытий представляется необходимым проведение исследований с использованием современных методов анализа поверхности, в которых в качестве зондов чаще других используются электроны, ионы и фотоны.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на усилия, предпринятые в последние годы, многие вопросы остаются открытыми. Остаются открытыми вопросы, касающиеся выяснения механизмов формирования оксидных покрытий при воздействии на поверхность заряженными частицами. Помимо этого, исследования, как правило, не носят систематического характера. Этому препятствует отсутствие одинаковых экспериментальных условий при проведении исследований в разных лабораториях.

Цель и задачи исследования

В данной диссертационной работе целью является изучение влияния заряженных частиц (электроны, ионы) на поверхностные характеристики некоторых легкоплавких металлов. Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Анализ методов исследования поверхностных характеристик твердых и жидких металлов и выбор наиболее подходящих для изучения влияния заряженных частиц на состояние поверхности, а также изучение

литературных данных по поверхностным характеристикам в различных агрегатных состояниях.

2. Разработка и реализация аппаратных и программных средств для автоматизации электронного спектрометра поверхности, а именно регистрации тока вторично-эмитированных электронов с использованием цифрового синхронного детектирования, схем делителя опорной частоты и формирователя импульсов модуляции.
3. Исследование кинетики адсорбции кислорода на поверхности поликристаллических индия, таллия, серебра при различных воздействиях кислородом.
4. Исследование поверхностных характеристик таллия, висмута, натрия и калия, и их бинарных сплавов в различных фазовых состояниях.

Научная новизна результатов исследования:

1. Исследовано образование окисного слоя в приповерхностных слоях поликристаллического серебра.
2. Изучена кинетика адсорбции кислорода в разных состояниях на поверхности индия при различных экспозициях атомарного и молекулярного кислорода.
3. Предложен способ получения атомарно-чистой поверхности химически активных металлов.
4. В одинаковых экспериментальных условиях *in situ* исследованы поверхностные характеристики таллия, висмута, калия, натрия и их бинарных сплавов в различных фазовых состояниях.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты по изучению влияния заряженных частиц на поверхностные характеристики изученных металлов могут найти применение у специалистов, занимающихся разработкой методов получения полупроводниковых и диэлектрических покрытий диссоциативной адсорбцией.

Методы исследования. Основными методами исследования в диссертационной работе являлись электронная оже-спектроскопия (ЭОС),

рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и метод «большой» капли.

Научные результаты, выносимые на защиту:

1. Схемы для регистрации вторично-эмитированных электронов с использованием цифрового синхронного детектирования, опорной частоты и формирователя импульсов модуляции.
2. Устройства и методики загрузки, приготовления сплавов, получения атомарно-чистой поверхности изученных металлов и измерения поверхностного натяжения и поверхностной концентрации химически активных металлов.
3. Экспонирование образца поликристаллического индия в среде кислорода при комнатной температуре приводит к образованию на поверхности слоистой структуры, состоящей из In_2O_3 +нульвалентный In и слоя свободного кислорода, с толщиной, соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов Оже M-серии для индия.
4. Бомбардировка поверхности индия ионами кислорода (100-300 эВ) приводит к сдвигу оже-пигов In $M_{IV,v}N_{4,5}N_{4,5}$ в сторону меньших энергий на 4.4 эВ при том, что энергия связи на 3d-уровне возрастает на 0.3 эВ.
5. Бомбардировка поверхности поликристаллического серебра моноэнергетическими (100-300 эВ) ионами кислорода приводит к формированию кластерных структур.
6. Выдержка массивных образцов поликристаллического серебра в парах воды при атмосферном давлении и $T = 1073$ К приводит к образованию на поверхности слоя из молекулярного кислорода, а в приповерхностных слоях – оксида кислорода в октаэдрических пустотах.
7. Измеренные значения поверхностного натяжения изученных таллия, висмута, калия, натрия и их бинарных сплавов выше аналогичных величин других авторов.

Степень достоверности результатов работы. Достоверность полученных результатов обеспечивается значительным объемом

экспериментальных данных, полученных с применением современных аналитических методов.

Личный вклад автора. Цель и задачи диссертации были сформулированы 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 были апробированы на следующих симпозиумах и конференциях:

1. Всероссийская научно-практическая конференция «Школа, вуз: Современные проблемы математики, информатики и физики» (Грозный, 2013).
2. XV Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС-15» (Екатеринбург, 2014).
3. XII Российский симпозиум «Атомистическое моделирование, теория и эксперимент» (Новый Афон, 2015).
4. Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в XXI веке» 2 и 4 часть (Тамбов, 2016, 2018).
5. XII Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик-Ростов-на-Дону-Грозный-пос. Южный, 2017).
6. II и III Международная научно-практическая конференция «Интеллектуальные системы и микросистемная техника» (Москва, 2018, 2019).
7. Международная научно-практическая конференция «Закономерности развития современного естествознания, техники и технологий» (Белгород, 2018).

8. XIII Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик-Ростов-на - Дону-Грозный-Шепси, 2018).

Публикации. По теме диссертационной работе с участием автора опубликованы 25 научных работ, из которых 12 – статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 9 – в журналах, индексируемых в Scopus и Web of science.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на русском языке и состоит из введения, трех глав, заключения и библиографического списка использованной литературы. Общий объем диссертации 137 страниц, 27 рисунка, 4 таблиц.

ГЛАВА I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1.1 Экспериментальные методы исследования поверхностных характеристик металлов

Изначально источником информации о поверхности металлов были методы [1-4], позволяющие измерить поверхностное натяжение, знание которого давало возможность рассчитать такие поверхностные параметры как адсорбция, работа выхода электрона, поверхностная концентрация и др. Позднее появилась возможность напрямую определять поверхностные характеристики.

В настоящее время для получения информации о поверхностных характеристиках исследуемого металла (в жидком или/и твердом состоянии) существует множество методов [5-12]. Чаще других используется электронная оже-спектроскопия (ЭОС), позволяющая реализовать качественный и количественный химический анализ как с адсорбированными слоями, так и с чистой поверхностью. С помощью этого метода можно получать достаточно полезную информацию о взаимодействии адатомов между собой и с подложкой. В подобных исследованиях также актуальна «фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС), которая в зависимости от энергии электромагнитного воздействия делится на два типа: рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и ультрафиолетовую электронную спектроскопию (УФЭС)» [11].

В литературном обзоре, приведенном ниже, чаще других используются перечисленные методы, которые обладают достаточной высокой поверхностной чувствительностью, разрешающей способностью, информативностью, а также взаимно дополняют друг друга, что позволяет получить более полную информацию о процессах, происходящих на поверхности изучаемого объекта.

1.2 Результаты экспериментальных исследований адсорбции кислорода на поверхности серебра

В литературе известно много исследований, посвященных изучению процессов сплавов с серебром [13-25]. Работ, посвященных исследованию анализа тонких пленок серебра, немного. Тем не менее, анализ тонких пленок серебра представляет значительный интерес для физики и химии поверхности, прежде всего с практической точки зрения.

В качестве примера можно привести процесс эпоксидирования этилена [26-32]. Известно, что чистая поверхность серебра не хемосорбирует этилен. По этой причине каталитическая реакция окисления совершается путем последовательного протекания диссоциативной адсорбции кислорода на поверхности металла и окислительного превращения этилена с адсорбированными атомами кислорода.

Многие авторы, например [26], отмечают, что «на поверхности серебра существует широкий спектр адсорбированных форм кислорода. Важность анализа их электронной природы определяется тем обстоятельством, что эти формы различаются природой связи и, соответственно, различной реакционной способностью в реакциях полного и парциального окисления этилена и метанола».

Работа [27] также посвящена исследованию взаимодействия этилена с кислородом, предварительно адсорбированным на поверхности серебра. Экспериментальный цикл здесь состоял из следующих процессов:

- 1) адсорбция кислорода;
- 2) реакция адсорбированного слоя с этиленом;
- 3) десорбция продуктов с поверхности образца;
- 4) очистка поверхности последовательной обработкой O_2 и H_2 .

Адсорбцию кислорода проводили при температуре 473 К в интервале давлений кислорода 0.1-1000 Па. Реакцию газообразного этилена с предварительно адсорбированным слоем кислорода проводили при

температуре 423 К и при начальном давлении этилена 2 Па. При реакции в таких условиях на поверхности серебра образовывался этиленоксид.

Таким образом, как следует из рассмотренных работ, в процессе катализа окислительного превращения этилена выступают малые группы поверхностных атомов серебра, свободные от кислорода, находящиеся в окружении окисленных состояний Ag(I) , т.е. частиц поверхностного оксидного серебра. Предполагается, что атомы на поверхности в этом случае отличаются от атомов чистой поверхности серебра ослаблением нелокализованной связи с металлическим кристаллом и частичной локализацией 5s-уровня.

Аналогичные результаты были получены в работе [28]. На основе исследований адсорбции, изотопного обмена кислорода и реакционной способности адсорбированного кислорода по отношению к этилену были обсуждены закономерности механизма окисления этилена на серебре.

В другой работе [29] были получены похожие результаты, где использовали поликристаллическое серебро, которое исследовалось в качестве катализатора эпоксидирования этилена. Было обнаружено, что исходная селективность реакции определяется двумя факторами:

- 1) прочностью связи и химической природой адсорбированного кислорода;
- 2) неспособностью активировать углерод-водородную связь.

В этой же работе показано, что на поверхности AgO атомы кислорода присутствуют в мостиковой и других структурах.

В [26] авторы выявили «новую концепцию образования электрофильного кислорода на поверхности серебра». Приводятся два типа адсорбции: на идеальной поверхности и дефектной поверхности серебра. Как показывают расчеты, выполненные в [26] «и в том, и в другом случае теплота атомарной адсорбции достаточно велика (> 60 ккал/моль)». Но на идеальной поверхности образуется только нуклеофильный кислород, а на дефектной – структурная адсорбция в модели преобразует нуклеофильный кислород в электрофильный. Причиной такого преобразования является «образование

ассоциатов кислорода, которые стабилизируются на дефектах типа катионной вакансии». Приповерхностный кислород подвергал изменению электронные свойства адсорбированного центра, создавая таким образом необходимую электронную дефицитность атомов серебра вокруг вакансии. При насыщении поверхности и объема кислородом в условиях реакционной среды наблюдалось «существенное ослабление связей Ag-O и возбуждения ассоциативных атомов кислорода в устойчивые квазимолекулярные структуры типа озонидов металла Ag-O-O-O-Ag». Центральный атом кислорода связанной структуры O-O-O считался электрофильным.

Ранее в [30] была исследована закись серебра при температуре 1673 К и давлении $p=115-125 \cdot 10^5$ Па, полученная добавлением NaOH в раствор AgNO₃. Показано, что была получена новая фаза Ag₂O с металлическим блеском, что позволяет утверждать, что закись серебра является слоистым полупроводником со сравнительно малой шириной запрещенной зоны.

В [31] изучали динамику взаимодействия O₂ с Ag(111) чтобы выяснить, влияют ли электронные неадиабатические эффекты на экспериментально установленную инертность при облучении поверхности кислородом. Авторы этой работы использовали метод DFT при изучении реакционной способности молекул O₂, падающих на поверхность Ag(111). Вероятность адиабатической диссоциативной адсорбции очень мала, но при 10⁻⁷ Па увеличивается на 1.1 эВ. Полученный результат авторы [31] напрямую связывают такую «низкую реактивность с большими энергетическими барьерами, превышающими 1.1 эВ, расположенными очень близко к поверхности».

1.3 Поверхностные состояния индия, возникающие при контакте с кислородом

Поверхностные характеристики индия и его соединений изучены достаточно хорошо [32-38]. «Оксид индия In₂O₃ является прямым широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 3.7 ЭВ».

Благодаря своим свойствам пропускать видимый свет и проводить электрический ток, оксид индия находит широкое применение в различных приложениях и устройствах. Тонкие пленки In_2O_3 используются в газовой сенсорике, тонкопленочных прозрачных транзисторах, плоских дисплеях, электрохромных устройствах, солнечных элементах и т.д. Легированные оловом пленки In_2O_3 используются «в конструкционных материалах космических аппаратов для снижения уровня радиационной электризации» [39].

Низкотемпературные и простые методы получения пленок In_2O_3 в настоящее время достаточно актуальны. Например, в [39] предлагается «способ получения металлооксидных пленок в режиме горения, который проходит при температурах ниже 473 К».

В настоящее время чаще других используется автоволновой способ окисления. Это образование зародыша In_2O_3 на всю толщину пленки. И он распространяется по всей поверхности образца самоподдерживающимся способом. Впервые подобное окисление пленок Co-Du наблюдалось в работах [39-41], в которых интерпретируется возможный механизм такого режима горения. «Автоволновой режим горения в тонких пленках аналогичен самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) на порошках», который широко используется для получения новых материалов. Считается, что продукты СВС содержат меньше примесей, чем исходная смесь, и представляют собой высококачественные соединения. Однако, «закономерности и движущие силы распространения реакционных волн в нанопленках остаются мало изученными».

Практическая актуальность стимулировала исследование оптических и электрических пленок оксида индия. В [39, 41-45] авторы исследовали пленки оксида индия, синтезированные автоволновой реакцией окисления. Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемого образца составляла ~ 3.5 эВ. Электрическое сопротивление пленок In_2O_3 слабо менялось ($\sim 10\%$) в диапазоне температур 298-373 К (рис. 1.1).

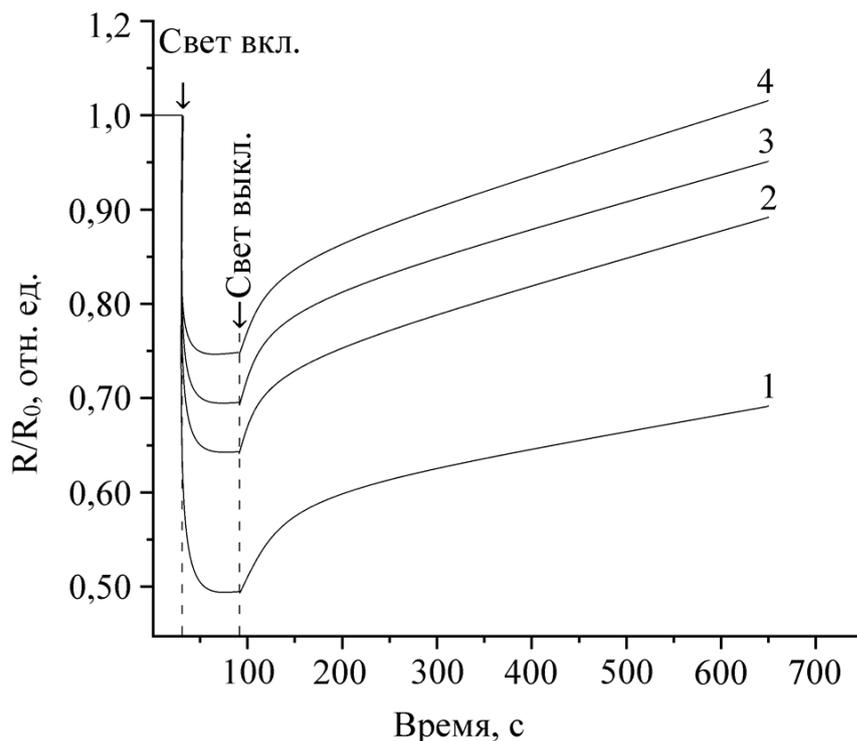


Рис. 1.1. Изменение сопротивление пленки оксида индия в процессе фотооблучения при температурах подложки, К: 1 – 298; 2 – 313; 3 – 353; 4 – 373 [39].

Авторы [39] установили, что при «облучении пленок In_2O_3 светом происходит резкое уменьшение электрического сопротивления (на 52 %)». Увеличение температуры во время облучения приводит к уменьшению сопротивления. После прекращения облучения пленки наблюдалась «релаксация сопротивления с двумя скоростями ~ 0.15 Ом/м первые 30 секунд и далее ~ 0.7 Ом/м» (рис. 1.2), причем температура не влияла на скорости релаксации сопротивления.

Аналогичные результаты были получены в работе [43], авторы которой подтвердили «предположение о генерации дополнительных носителей заряда за счет механизма фотовосстановления». Десорбция кислородных адсорбатов с поверхности пленки проводящих прозрачных оксидов во время облучения светом может увеличить подвижность носителей заряда и, следовательно, повысить проводимость пленки.

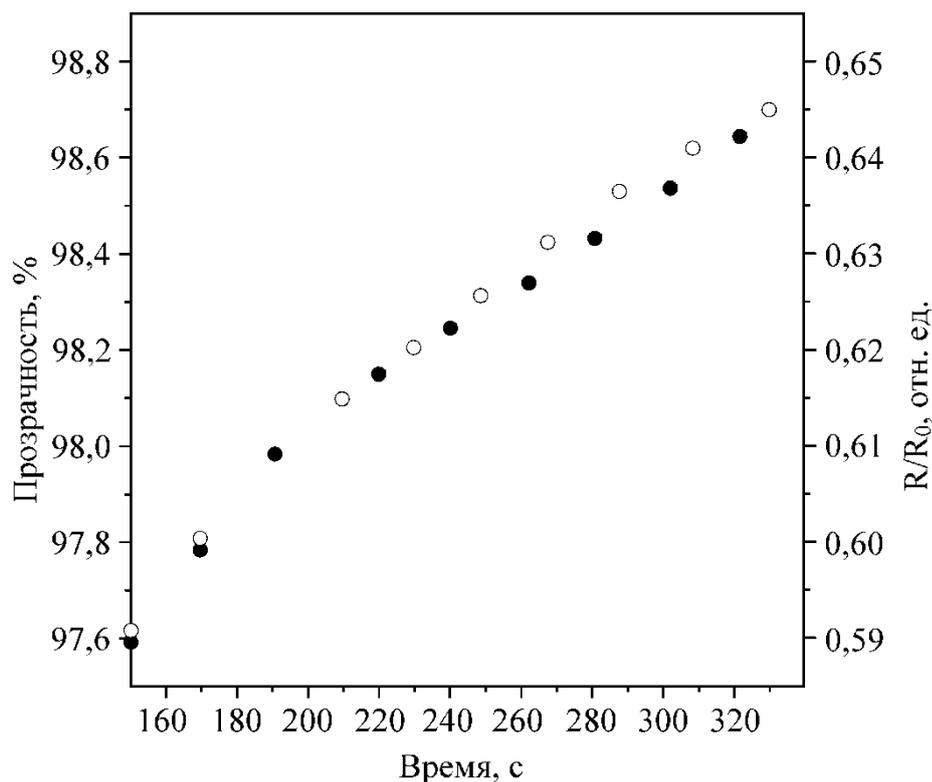


Рис. 1.2. Релаксация сопротивления (черные точки) и коэффициента пропускания (белые точки) (6.3 мкм) после прекращения фотооблучения, измеренная при комнатной температуре [43].

Поэтому авторы считают, что «данное влияние света на проводимость пленки оксида индия возможно, но оно не является доминирующим».

Также в [43] исследовался механизм фотовосстановления, который заключается в том, что «фотообразованная дырка рекомбинирует со связанным электроном в связи In-O». Это вызывает разрушение химической In-O связи, освобождение атома кислорода и его миграцию к поверхности пленки, где два атома кислорода образуют молекулу O₂, и происходит ее десорбция с поверхности. В конечном итоге, в кристаллической структуре появляются «дополнительные кислородные вакансии, которые являются источниками электрической проводимости в пленках оксида индия».

В работе [44] авторы определили температуру инициирования процесса (T = 453 K) и скорость нагрева (> 1K/c), выше которой осуществляется

автоволновой режим синтеза пленок In_2O_3 в диапазоне давлений кислорода в вакуумной камере 333-66 Па (рис. 1.3).

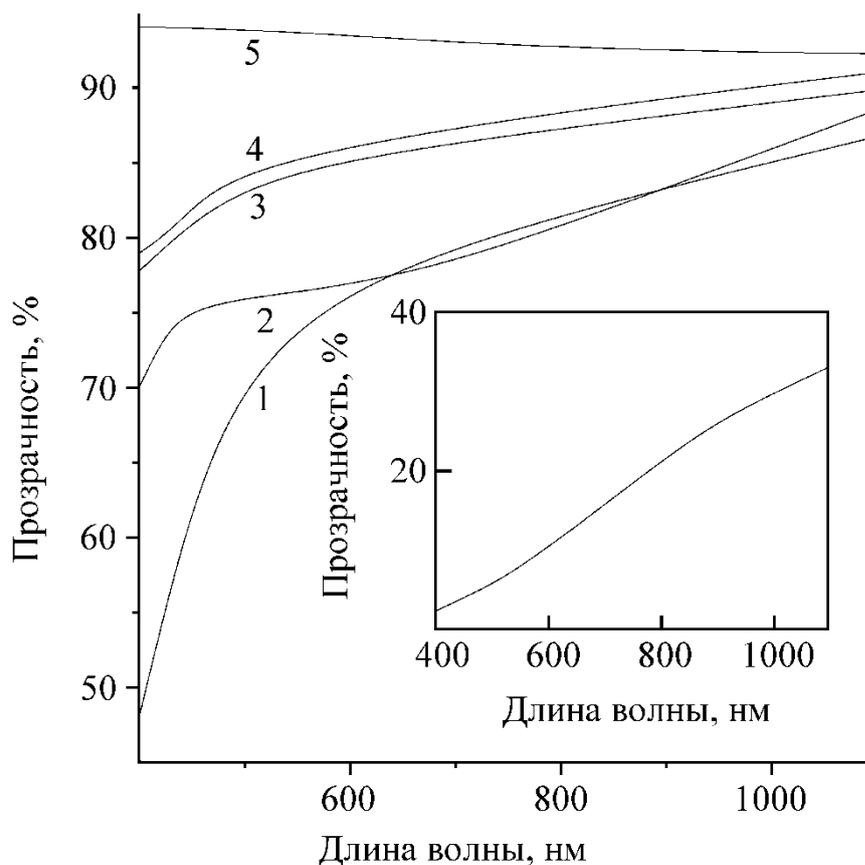


Рис. 1.3. Зависимости коэффициента пропускания от длины волны пленок In_2O_3 , полученных автоволновым окислением при давлениях кислорода в вакуумной камере 333 (1), 200 (2), 120 (3), 66 Па (4). 5 – коэффициент пропускания стеклянной подложки. На вставке – коэффициент пропускания исходной пленки $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ [44].

В [45] экспериментально исследовано влияние ультрафиолетового излучения и температуры на электрические и оптические свойства пленок In_2O_3 , полученных методом автоволнового окисления. «При измерении в темноте сопротивление пленки менялось незначительно при температурах от 300 до 95 К и более заметно при дальнейшем уменьшении температуры».

Под воздействием ультрафиолетового облучения «удельное сопротивление пленок при комнатной температуре резко снизилось на ~25%,

от 300 до 95 К, и продолжало снижаться до ~38% с дальнейшим понижением температуры». При отключении ультрафиолетового источника значение сопротивления релаксировало со скоростью 0.15 Ом/м в течение первых 30 с и 0.7 Ом/м в течение оставшегося времени. После прекращения облучения «коэффициент пропускания снизился на 3.1% при длине волны 6.3 мкм». Скорость релаксации коэффициента пропускания составила 0.006 %/с (рис. 1.4).

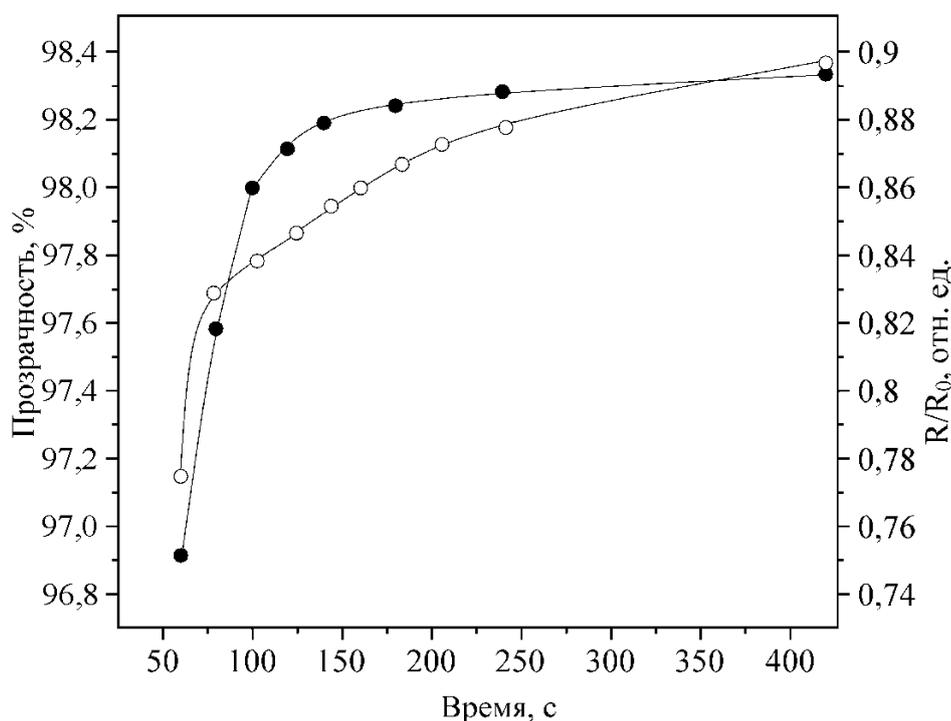


Рис. 1.4. Релаксация нормированного сопротивления (белые точки) и коэффициента пропускания (черные точки) после прекращения ультрафиолетового облучения [45].

В [46] авторы показали, что химические сдвиги пика РФЭС сами по себе часто недостаточны для изучения поверхностных химических состояний. Оже-пики более чувствительны к поверхностной химии, чем пики РФЭС, но при сочетании этих методов, часто является ключом к изучению химического состава поверхности. «Высокоэнергетическое разрешение РФЭС <1 эВ, позволяет определить химическое состояние с помощью химических сдвигов

– сдвигов энергии связи электронов на внутренних уровнях из-за переноса заряда, которое происходит при образовании разных химических состояний». Например, это наблюдалось в случае поверхностного окисления AuO_x . В некоторых случаях сдвиг линий РФЭС недостаточен для определения химических состояний.

В случае индия энергия связи электрона на $3d_{5/2}$ -уровне составляет 443.8 ± 0.1 эВ по данным из базы данных РФЭС [47]. Соответственно для In_2O_3 $E_{\text{св}}$ составляет 444.8 ± 0.2 эВ, $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ имеют $\text{In } 3d_{5/2}$ 445.1 ± 0.1 эВ. Индий можно отличить от оксидов индия и гидроксида, но химические состояния оксида и гидроксида нельзя определить с использованием только химического РФЭС-сдвига. Поэтому было бы правильней использовать ЭОС для определения поверхностных химических соединений.

В экспериментах РФЭС авторы [48] использовали сильно окисленную в процессе распыления пленку. На рис. 1.5 показан дублет $\text{In } 3d$. В процессе распыления увеличивается амплитуда дублета $\text{In } 3d_{5/2}$ - $3d_{3/2}$, тогда как пик $\text{C } 1s$, обусловленный поверхностным органическим загрязнением, значительно снижается. Следует отметить, что благодаря очень интенсивному распылению (до 5 мкА при 3 кВ) высота дублета $3d$ растет, но энергия связи пика $3d_{5/2}$ сдвигается не более 0.5 эВ. Из-за неопределенностей в табличных значениях данных, РФЭС очень мало говорит о химическом окружении поверхностного индия.

На рис. 1.6 приведена область $\text{In MNN} - \text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$. Очень слабый РФЭС $\text{In } 3s$ пик также становится более заметным. После образования оксидной пленки кинетическая энергия оже-пика $\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ возрастает примерно до 410.0 эВ. Также на этом рисунке видно изменение кинетической энергии -0.5 эВ в In для $3d_{5/2}$ и возрастание на 3.5 эВ для $\text{In } \text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$.

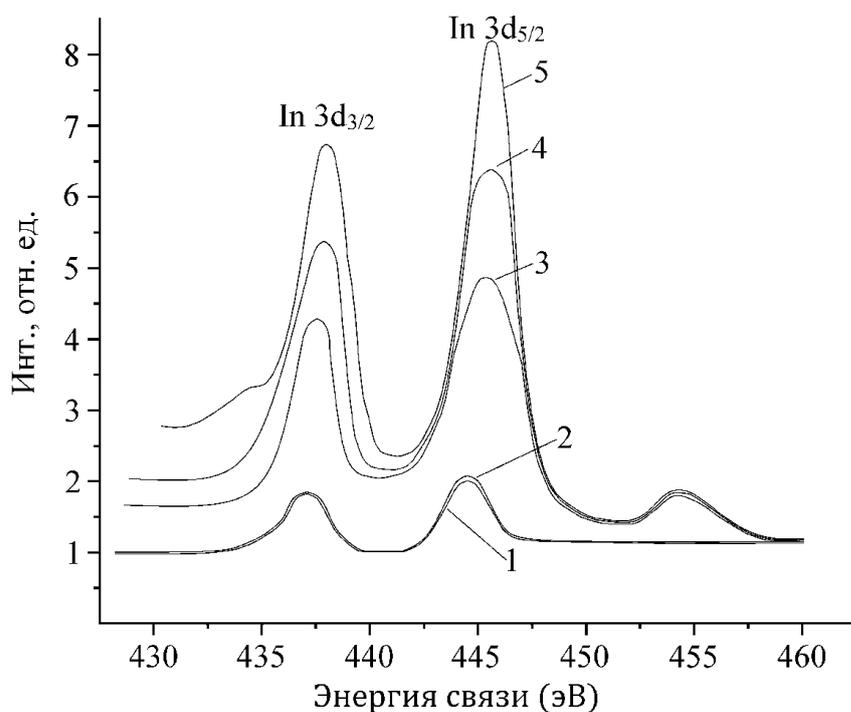


Рис. 1.5. Спектр дублета In $3d_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, при энергии (эВ) 500 (2), 1500 (3), 3000 (4), 3000 (5) и необработанная поверхность (1) [48].

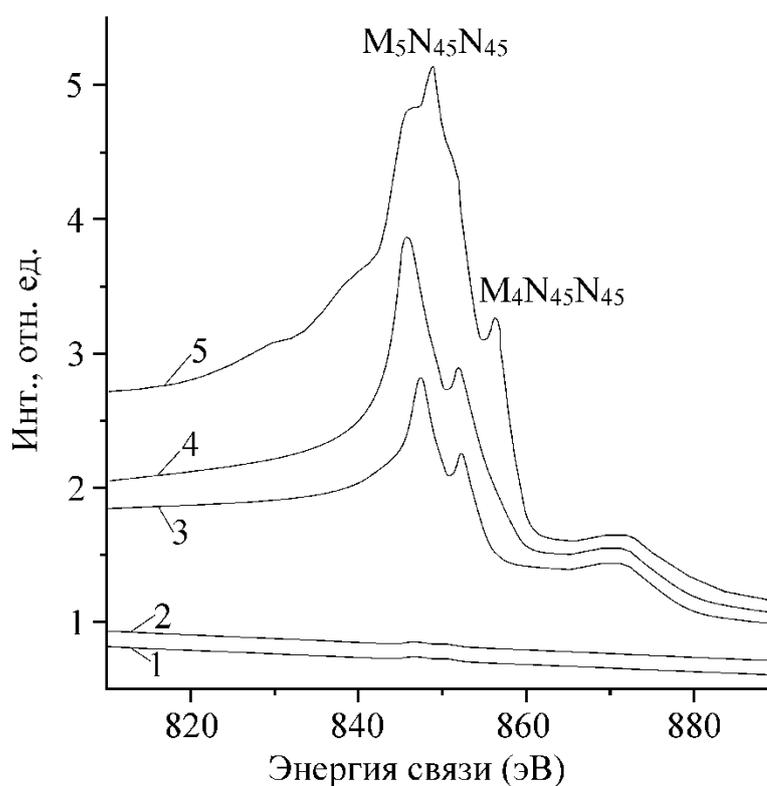


Рис.1.6. Оже-спектр дублета In MNN, $M_5N_{45}N_{45}$, $M_4N_{45}N_{45}$, при энергии (эВ) 500 (2), 1500 (3), 3000 (4), 3000 (5) и необработанная поверхность (1) [48].

Изначально энергия связи $\text{In } 3d_{5/2}$ было около 445.0 эВ с кинетической энергией $\text{In } M_4N_{45}N_{45}$ около 406.5 эВ. Параметр Вагнера однозначно определяет это как одно из химических состояний оксида и гидроксида индия.

При более высокой кинетической энергии Оже-электронов для чистого индия пик смещается в сторону низких энергий, соответствующих состоянию In_2O_3 . В итоге $\text{In } 3d_{5/2}$ имеет энергию связи около 445.0 эВ и оже-электроны $M_4N_{45}N_{45}$ – кинетическую энергию около 410.0 эВ, что полностью согласуется с атомарно-чистым In .

1.4 Экспериментальные исследования поверхностных характеристик щелочных металлов

Жидкие щелочные металлы, их сплавы и соединения с их участием обладают уникальными для металлических систем физико-химическими свойствами: «самой низкой плотностью и вязкостью, высокой тепло- и электропроводностью, низкими значениями поверхностного натяжения и работы выхода электрона», рекордно низкой температурой плавления и широкой областью жидкого состояния, высокой химической активностью и большой упругостью собственных паров и т.д. [49]. Эти уникальные свойства обеспечивают благоприятные условия для их широкого практического применения.

Работ, посвященных исследованию плотности и поверхностного натяжения щелочных металлов, мало, при том, что подобные исследования представляют значительный интерес для физики и химии поверхности. В связи с этим ниже приводится анализ работ, в которых измерялись плотность и поверхностное натяжение щелочных металлов.

В экспериментальных измерениях поверхностных характеристик щелочных металлов весьма продвинулись авторы [50], которые при одной заправке измерительной ячейки измерили в полном концентрационном интервале составов температурные и концентрационные зависимости

поверхностного натяжения системы Na-K. Было установлено, что «температурные зависимости поверхностного натяжения сплавов Na-K линейно убывают при температуре $T=373$ К». Наибольшие по абсолютной величине температурные коэффициенты поверхностного натяжения имеют место для сплавов калия на основе натрия.

Изотерма поверхностного натяжения сплавов системы натрий-калий, построенная для 473 К, показана на рис. 1.7 (кривая 1, черные точки) в сравнении с данными работы [51] (светлые точки). Она свидетельствует об удовлетворительном согласии результатов настоящей работы с результатами [51]. В обеих работах не нашло подтверждения «наличие минимума на изотермах поверхностного натяжения системы Na-K вблизи сплавов эвтектических составов, отмеченное ранее П. Пугачевичем» (рис. 1.7, кривая 3) [52-54].

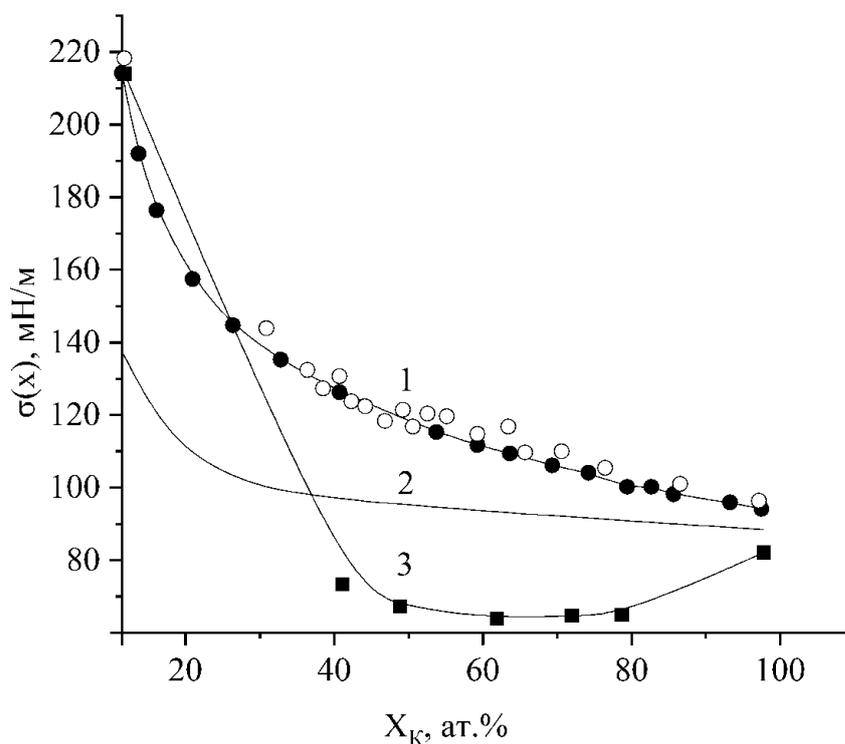


Рис. 1.7. Изотермы поверхностного натяжения сплавов системы Na-K: 1 – эксперимент: ● – [50] $T=373$ К; ○ – по данным [51] $T=373$ К; 2 – теоретические расчеты (А. Шебзухов) [55, 56], $T=373$ К; 3 – экспериментальные данные (П. Пугачевич) [52-54].

Как и следовало ожидать из термодинамических критериев оценки поверхностной активности компонентов, данные свидетельствуют о достаточно высокой поверхностной активности калия в области его небольшого содержания в сплаве: «добавка 10 ат.% К к Na понижает поверхностное натяжение натрия на 20 мН/м и более» (рис. 1.7, кривая 1).

На рис. 1.7 (кривая 2) также показаны результаты теоретических расчетов А. Шебзухова изотермы поверхностного натяжения $\sigma(x)$ системы Na-K на основе электронно-статистической теории [55-57], которые также не подтверждают наличие минимума на изотерме $\sigma(x)$ данной системы [52]. Заметим, что опытные значения поверхностного натяжения всех пяти сплавов, полученные П. Пугачевичем в [52], меньше, чем «поверхностное натяжение калия – компонента системы с меньшим значением поверхностное натяжение на 10–15 мН/м, и лежат ниже полученной авторами данной работы изотермы поверхностного натяжения для тех же сплавов на 30-40 мН/м».

В другой работе авторы [49] впервые экспериментально с использованием расчетно-графического метода определили значения плотности и поверхностных натяжений более 130 тройных сплавов систем Na-K-Cs, составленных вдоль трех групп сечений, идущих к вершинам концентрационного треугольника. Измерения плотности проводили пикнометрическим методом, а поверхностного натяжения – методом «большой» капли в диапазоне температур 293-553 К. «Относительная погрешность определения плотности – около 0.15 %, поверхностного натяжения – около 1.5 % при доверительной вероятности 95 %».

В [49] были построены политермы плотности, поверхностного натяжения и мольных объемов тройных сплавов в изученных интервалах температур, которые описываются «линейными уравнениями с отрицательными температурными коэффициентами для плотности и положительными – для мольных объемов, а для поверхностного натяжения были обнаружены как отрицательные, так и положительные температурные коэффициенты» (рис. 1.8).

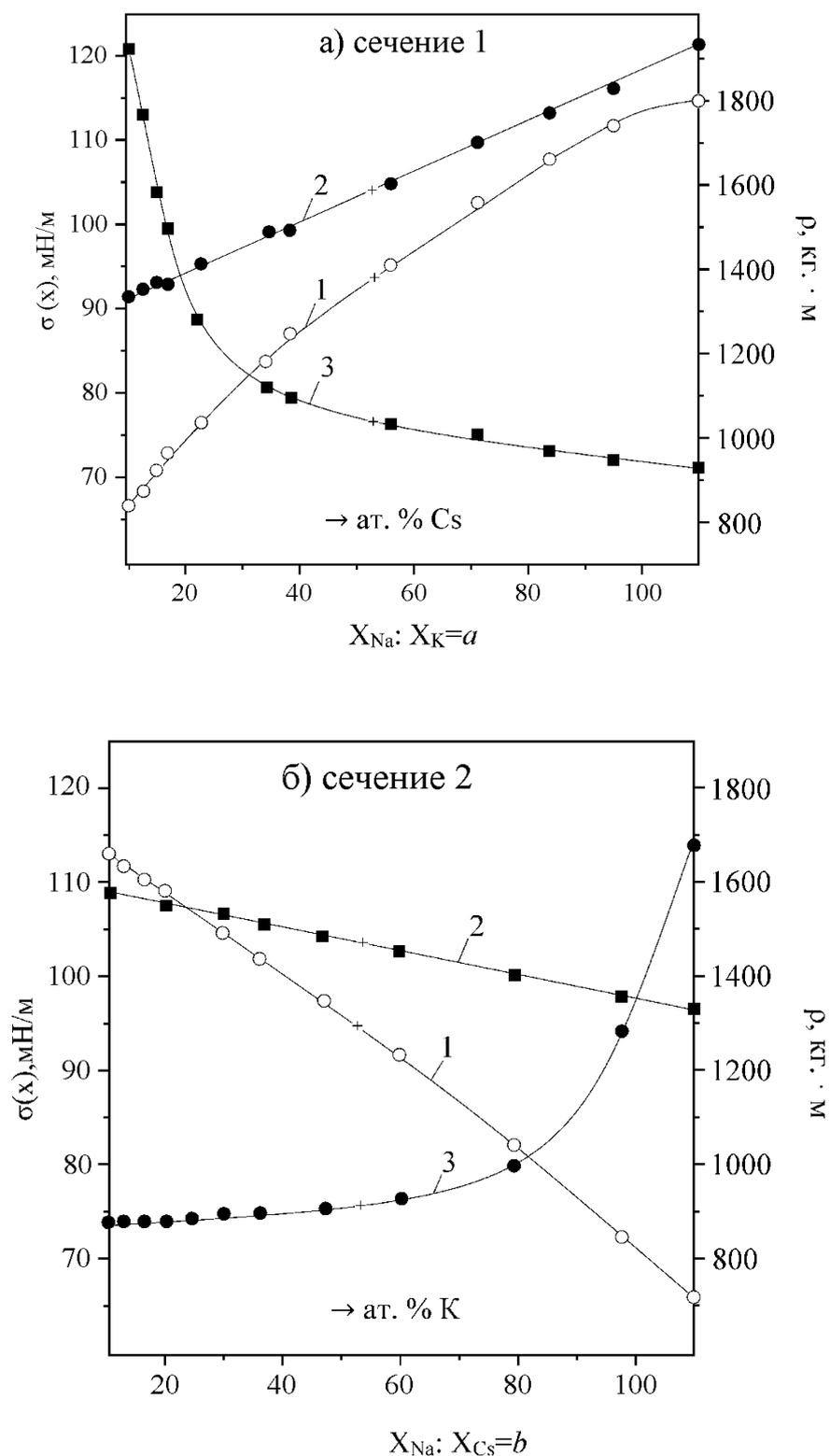


Рис. 1.8. Изотермы плотности (1), мольного объема (2) и поверхностного натяжения (3) тройных сплавов системы Na-K-Cs при 373 К вдоль сечений, идущих к вершинам цезия (а) и калия (б) концентрационного треугольника: + значения ρ , V и σ эвтектического сплава [49].

В работе [58, 59] авторы обсуждали результаты исследований поверхностного натяжения металлических расплавов с участием щелочных металлов, чаще в виде малых добавок. Показано, что «малые добавки щелочных металлов значительно снижают поверхностное натяжение металла-растворителя, т.е. проявляют высокую поверхностную активность, которая тем больше, чем меньше поверхностное натяжение щелочного металла добавки».

На изотермах поверхностного натяжения ряда бинарных систем наблюдаются экстремумы, достоверность которых многими ставится под сомнение, поскольку они построены лишь по нескольким экспериментальным точкам. Обсуждаются основные недостатки использованных методик и измерительных ячеек для определения поверхностного натяжения и др., которые могут привести «к нарушениям условий термодинамического равновесия исследуемых поверхностей со своим насыщенным паром».

По мнению авторов, остаются нерешенными ряд экспериментальных и теоретических задач в области изучения температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения сплавов с малыми добавками щелочных металлов.

В [60] исследовался литий, чистота которого составляла 99.90 мас. %. Особенностью эксперимента было то, что исходный литий подвергался многочасовой вакуумной дистилляции при температуре 1000 К и вакууме 0.00013 Па. Авторы этой работы измерили поверхностное натяжение ранее неприменяемым для щелочных металлов методом «большой» капли в глубоком вакууме при термодинамическом равновесии исследованного металла в жидкой фазе с его насыщенным паром. Были измерены с высокой точностью плотность и поверхностное натяжение расплавленного лития при $T_{пл.}$ (453.65 К). Полученные данные хорошо согласуются со справочными данными [61-63], и могут быть надежной основой для их последующих обобщений и уточнений с целью использования в различных практических приложениях.

Как видно из представленного материала, в силу значительных сложностей работы с химически активными металлами, экспериментальных исследований очень мало. По этой причине интенсивно развивались расчетно-графические методы.

В [64-66] авторы представили методику расчета поверхностного натяжения бинарных сплавов. В [64] был проведен анализ масштабных значений поверхностного натяжения жидких металлов в связи с их положением в периодической таблице Д.И. Менделеева. Комплекс $(K_\sigma^*/\mu)^{0.5}$ (где $K_\sigma=1.811 \sigma_1^*$, σ_1^* – масштабный комплекс) изменялся в соответствии с номером элемента в периодическом законе. Аналогичные изменения наблюдались для температур Дебая жидких металлов [67].

В [64] было проведено сравнение рассчитанных по уравнению (1.1) и экспериментальных значений поверхностного натяжения жидких металлов при разных температурах (рис.1.9).

$$\sigma = K_\sigma \left(\frac{\rho_m}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \exp\left(-0.0594 \frac{S}{R}\right) \quad (1.1)$$

где: σ – коэффициент поверхностного натяжения, ρ_m и ρ – плотности расплава при температуре плавления и текущей температуре соответственно

$$\sigma = \frac{m(k\theta)^2}{h^2} f\left(\frac{S}{k}\right) \quad (1.2)$$

где: m – масс частиц, k и h – постоянные Больцмана и Планка, θ – температура Дебая расплава.

Мольная энтропия, взятая из справочных изданий [68, 69], пропорциональна отношению S/k в выражении (1.2), удобна для расчетов и относится к постоянному числу частиц или при делении на газовую постоянную R – к одной частице. Далее в работе [64] использовалась величина S/R .

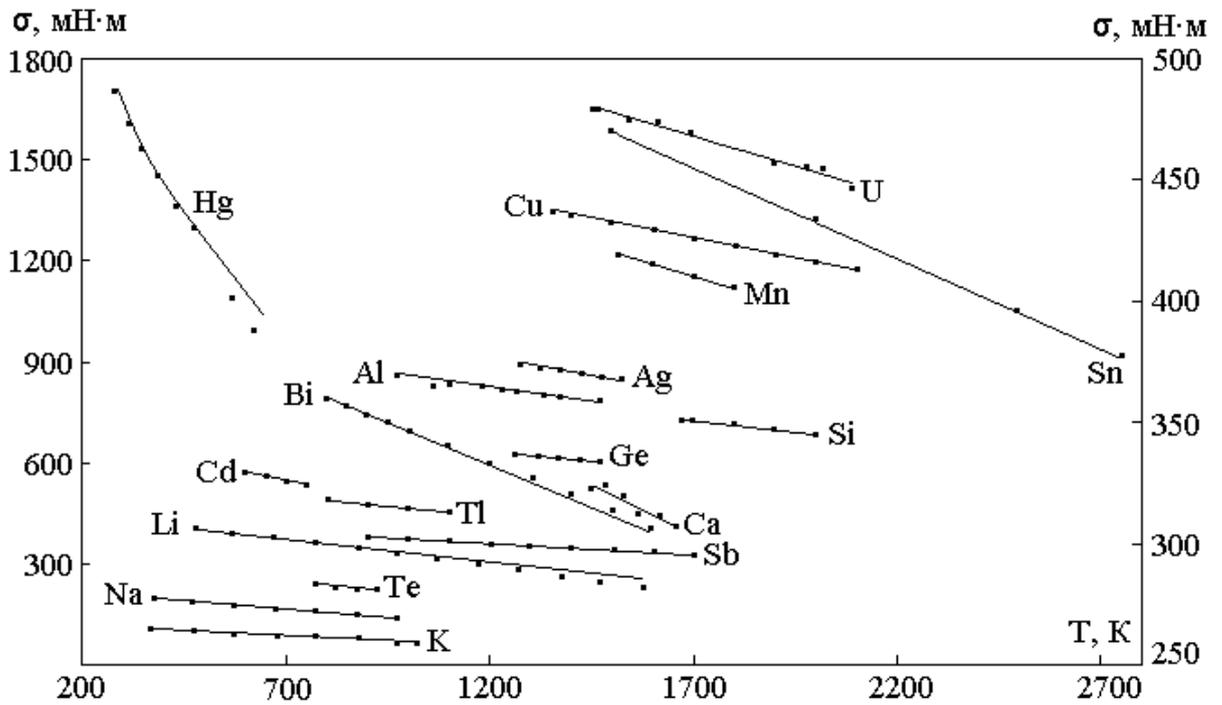


Рис. 1.9. Поверхностное натяжение жидких металлов. Линии – расчет по уравнению (1.1); точки – экспериментальные данные [64].

Авторы [64] установили, что уравнение (1.1) позволяет производить расчет коэффициентов поверхностного натяжения жидких металлов в интервале от температуры плавления до температуры кипения. По уравнению (1.3) можно «рассчитать температуры Дебая для всех металлов в жидком состоянии».

$$K_{\sigma} = 5.89 \cdot 10^{-4} \mu \theta^2 \quad (1.3)$$

В [65] предложили уравнение (1.4), что достаточно точно описывает изотерму поверхностной натяжений бинарной системы Na-K. Это также подтверждается уравнением (1.5), которое было получено с использованием экспериментально полученных значений поверхностного натяжения данной системы.

$$\theta(x)\beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \theta_A(1-x) + \theta_Bx \quad (1.4)$$

$$\frac{(1-x)x}{\Delta\theta(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x. \quad (1.5)$$

Здесь: $\Delta\sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_{ВХ}$, где $\sigma(x)$, σ_A и $\sigma_{ВХ}$ – поверхностное натяжение раствора и чистых компонентов натрия и калия, концентрации которых определяются экспериментально. Уравнение (1.4) получено в предположении, что β и F – постоянные, не зависящие от состава для данной рассматриваемой системы. Для другой системы β и F могут принимать другие значения. Параметр β – энергия взаимодействия частицами поверхностного слоя с объемом, приходящаяся на единицу поверхности, мДж/м² или мН/м, а F – безразмерная величина.

Было получено удовлетворительное согласие с результатами эксперимента [70], рассчитанными по уравнению (1.5) (рис. 1.10).

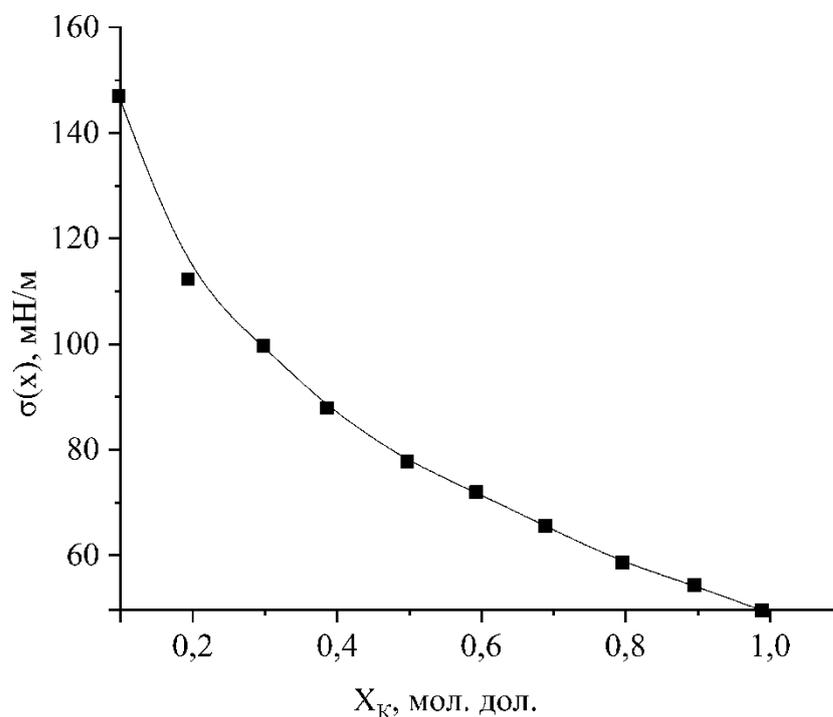


Рис.1.10. Изотерма поверхностного натяжения системы Na-K, рассчитанная по (1.4) (сплошная линия) и экспериментальные данные (точки) из работы [70].

Из уравнения (1.3) был определен важный параметр расплава F , который определяет не только характер адсорбции добавляемого компонента, но и позволяет вычислить адсорбцию компонента в приближении реального раствора.

В [66] авторы предложили формулы (1.6) и (1.7), позволяющие построить изотермы $\sigma(x)$ двух- и трех компонентных сплавов во всем концентрационном интервале по данным поверхностного натяжения чистых компонентов и двух сплавов произвольных составов.

Они разработали методику определения параметров в формулах (1.6) и (1.6) β и F , необходимых для расчета $\sigma(x)$ двух- и трехкомпонентных сплавов.

$$\sigma(x_a, x_b) = \beta_2 \frac{(F_2-1)x_a x_b}{1+(F_2-1)x_b} + \sigma_a x_a + \sigma_b x_b \quad (1.6)$$

где β_2 и F_2 – некоторые постоянные для бинарного сплава. Индекс 2 при β и F означает, что параметры β_2 и F_2 соответствуют двухкомпонентному сплаву, σ_a , σ_b , x_a и x_b – соответственно поверхностное натяжение и мольные доли компонентов сплава.

$$\sigma(x) = \beta_3 \frac{(F_3-1)(1-x)x}{1+(F_3-1)x} + \sigma_{ab}(1-x) + \sigma_3 x \quad (1.7)$$

Здесь β_3 и F_3 – постоянные для трехкомпонентного сплава (аналоги β_2 и F_2); σ_{ab} – поверхностное натяжение двухкомпонентного сплава, соответствующее сплаву с составом x_a и x_b ; σ_3 – поверхностное натяжение третьего компонента.

Авторы [71] провели расчеты $\sigma(x)$ двух- и трехкомпонентных сплавов, литературные данные которых известны. Было показано, что результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Предложенная методика значительно облегчает построение изотерм поверхностного натяжения металлических систем, экономит дорогостоящие

материалы и сокращает время, затрачиваемое на проведение экспериментов, уменьшает погрешности определяемых параметров поверхности.

Для проверки справедливости формул (1.6) и (1.7) соответственно для «двух- и трехкомпонентных сплавов были построены изотермы некоторых сплавов (рис. 1.11), для которых известны экспериментальные значения поверхностного натяжения» [70-72].

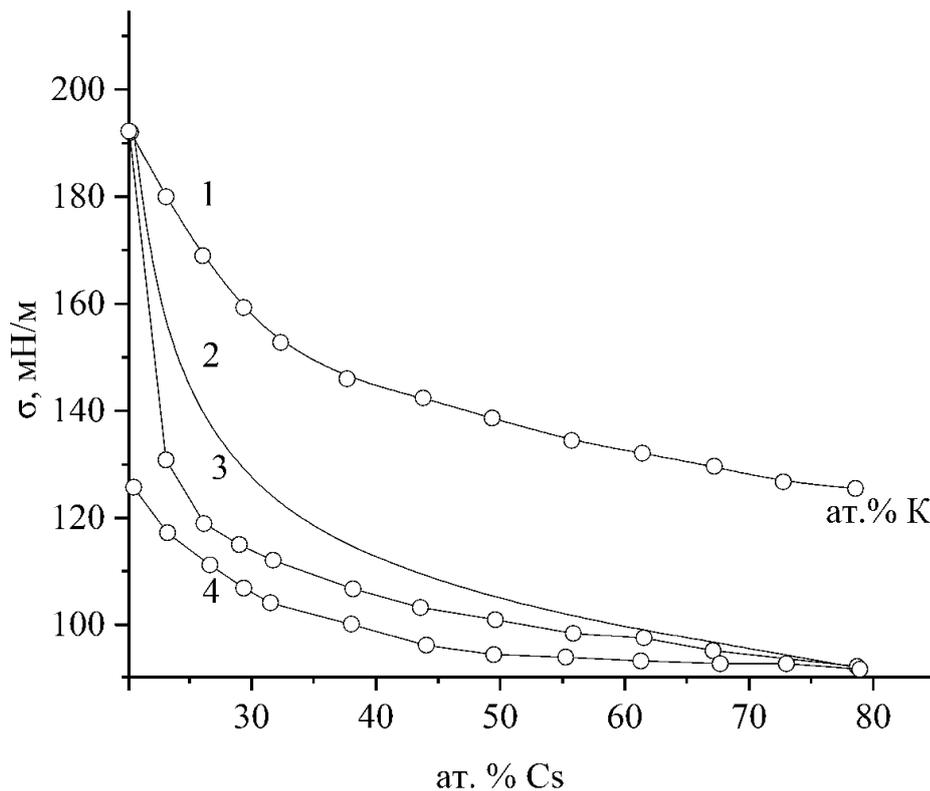


Рис. 1.11. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения бинарных систем: 1 — Na-K, 2 — расчет по [56], 3 — Na-Cs, 4 — K-Cs; кривые — расчет по (1.6), кружки — эксперимент [72].

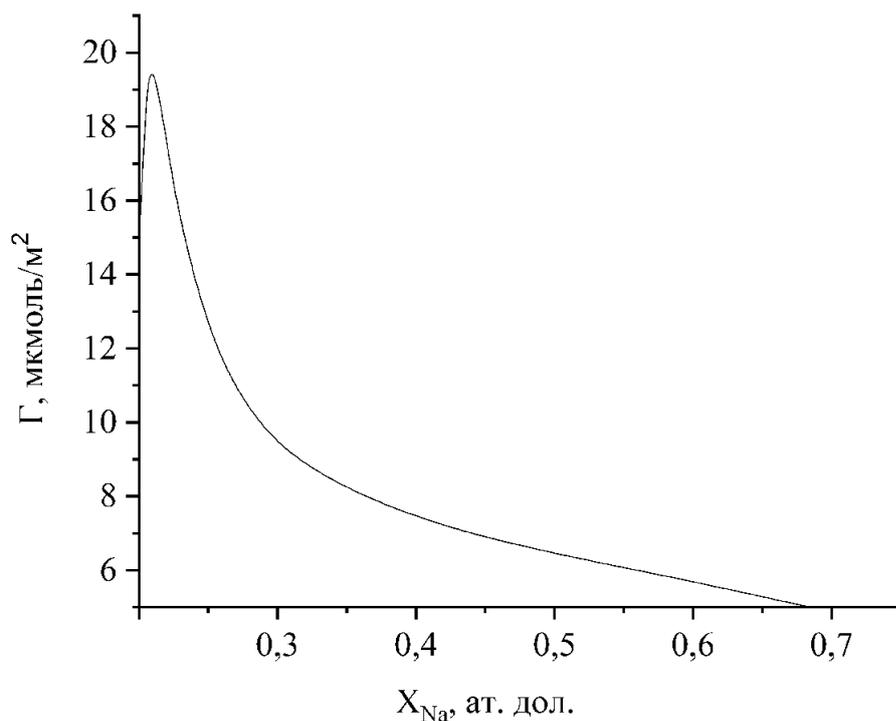


Рис.1.12. Изотерма адсорбции натрия в бинарной системе Li-Na при 300 К (в твердом состоянии) [59].

Используя разработанный расчетно-графический способ получения изотерм поверхностного натяжения авторы [59] установили, что «адсорбция Na в системе Li-Na в твердом состоянии значительно больше адсорбции Na в этой и других системах щелочных металлов в жидком состоянии» (рис.1.12).

ГЛАВА II. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА, МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1. Методы диагностики поверхности, используемые в настоящем исследовании

Для исследования свойств и структуры поверхности существует множество спектроскопических методов, которые позволяют получить информацию о процессах на поверхности объектов. В настоящем исследовании использовались методы ЭОС и РФЭС. Данные методы обладают достаточной высокой поверхностной чувствительностью, разрешающей способностью, информативностью, что позволяет получить более полную информацию о процессах, происходящих на поверхности изучаемого объекта.

Электронная оже-спектроскопия

Если падающее на поверхность вещества рентгеновское излучение поглощается атомами вещества, то, за счет полученной избыточной энергии атомы энергетически возбуждаются. Полученную избыточную энергию атомы могут испускать в виде кванта света или реализовывать ее в оже-эмиссию. Если энергия первичных квантов превышает величину 10 кэВ и более, то преобладающим становится излучение, если менее 10 кэВ, то более вероятным становится оже-эмиссия [73-75].

Рассмотрим физические основы оже-эффекта на примере дискретного атома (рис.2.1). При облучении поверхности объекта квантами с энергией, достаточной для эмиссии электрона, на одном из энергетических уровней атома образуется вакансия, например, на К-уровне.

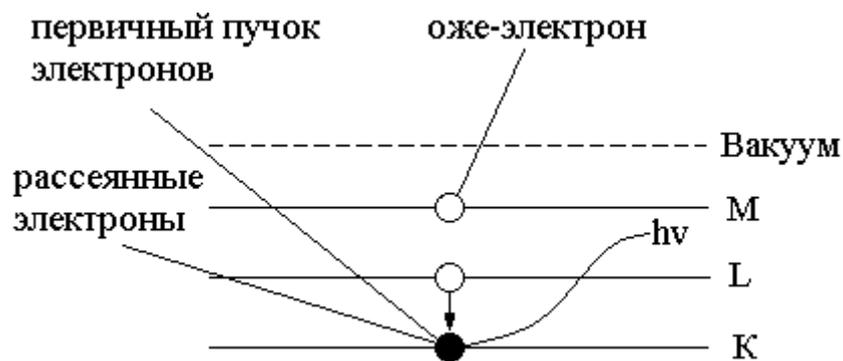


Рис. 2.1. Схема оже-процесса [73].

Эта вакансия называется первичной, и она энергетически выгодна для других электронов атома. По этой причине вакансия моментально занимает другой электрон, например, из L-уровня.

Для того чтобы перешедшему электрону закрепиться на K-уровне ему нужно избавиться от избыточной энергии которая равна $E_K - E_L$, которая может реализоваться двояко:

1. Испусканием в виде кванта света $h\nu = E_K - E_L$.
2. Передачей (безыслучательный переход или оже-переход) избыточной энергии электрону из более высокого энергетического уровня атома на другой уровень.

Во втором случае энергия $E_K - E_L$ может быть передана электрону, находящемуся, например, на M-уровне, который эмитируется в вакуум и носит название оже-электрон.

Для реализации оже-эффекта атом должен содержать минимум три электрона, поэтому в таких химических элементах как водород и гелий оже-эффект невозможен. Особым случаем в оже-эффекте считается, когда первичная и вторичная вакансия образуются на одной и той же оболочке, а избыточная энергия передается электрону из другой оболочки. Впервые такой переход был рассмотрен в 1935 г. и носит название переход Костера-Кронига (рис.2.2) [73]. При первичной вакансии на оболочке L_1 полученное вакантное место занимает электрон из оболочки L_2 , а избыточная энергия передается электрону из оболочки M.

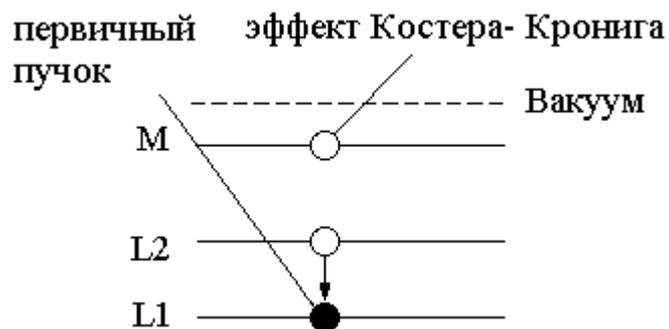


Рис. 2.2. Схема эффекта Костера-Кронига [73]

В основе ЭОС лежит измерение энергии оже-электронов и анализ формы линий спектров электронов, эмитированных с поверхности объекта в результате оже-эффекта. При эмиссии оже-электронов с поверхности объекта происходит небольшое изменение их энергии, в зависимости от химической природы атомов. Поэтому по оже-спектрам можно получить следующую информацию о состоянии поверхности: элементарный состав приповерхностных и поверхностных слоев объекта, химический анализ газа, а также получить информацию о межатомных взаимодействиях.

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС)

Фотоэлектрическим эффектом называется испускание фотоэлектронов с поверхности объекта при электромагнитном облучении этой поверхности. Физической основой ФЭС является фотоэлектрический эффект [73, 76, 77]. При взаимодействии электромагнитного пучка с поверхностью исследуемого объекта ее атомы переходят в возбужденное состояние. Далее происходит фотоэлектронная эмиссия с поверхности объекта. С помощью эмитированных электронов можно получить фотоэлектронный спектр для исследования объекта. Уравнение фотоэффекта записывается в следующем виде:

$$E_k = h\nu - E_i - A_0,$$

где: E_k – кинетическая энергия, $h\nu$ – энергия фотона, E_i – энергия связи, A_0 – работа выхода электрона.

Метод фотоэлектронной спектроскопии используется при исследовании физического и химического строения вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях. С помощью данного метода можно изучать внешние и внутренние оболочки атомов и молекул, а также энергетические уровни электронов в твердом теле. В зависимости от энергии (длины волны) электромагнитного потока ФЭС делится на два вида: рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) с энергией 1.5 кэВ и ультрафиолетовую электронную спектроскопию (УФЭС) от 10-40 эВ. РФЭС используется при изучении основных уровней атома в твердом теле, а также в газах и жидкостях (примерно 10нм в глубину). Тогда как УФЭС используется для исследования поверхностных и приповерхностных слоев объекта при изучении валентного слоя и/или зоны проводимости.

2.2. Комбинированная установка диагностики поверхности методом ЭОС

2.2.1. Локальная сеть научно-исследовательской лаборатории

Для передачи данных между компьютерами в лаборатории и возможности выхода в Интернет с любого компьютера, была разведена локальная сеть. Сеть состоит из 1 сервера и 4 рабочих станций и позволяет управлять компьютером, подключенным к установке с одного из компьютеров в сети (рис. 2.3). С этого же компьютера осуществляется администрирование сервера. Сервер выполняет функции файлового сервера, прокси сервера и шлюза между университетской сетью и лабораторией. В качестве прокси сервера используется SQUID 2.6, который позволяет распределять интернет-трафик между компьютерами в сети, кэшировать данные и фильтровать рекламу для ускорения загрузки html-страниц и экономии трафика [78].

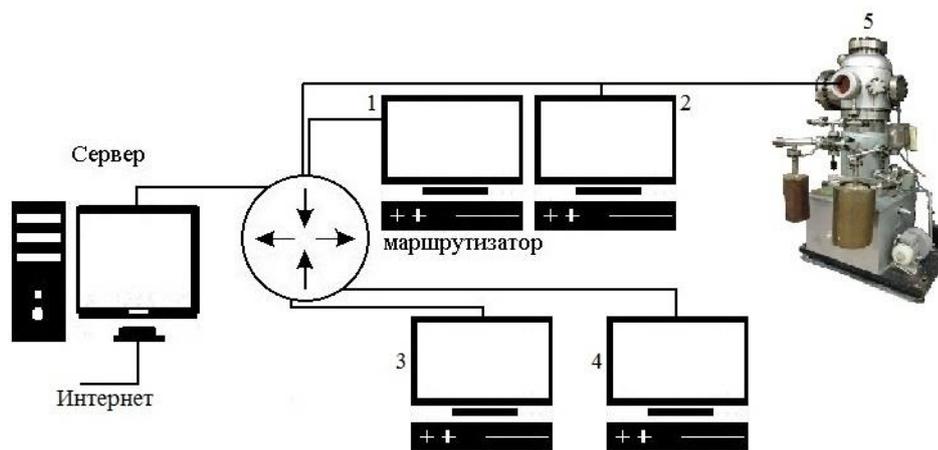


Рис. 2.3. Схема локальной сети. 1, 2, 3, 4 рабочие станции, 5 – комбинированная установка диагностики поверхности.

В качестве файлового сервера для клиентов Windows используется SAMBA-сервер с парольной защитой [79]. Для клиентов Linux используется NFS сервер, что позволяет подключать выделенный каталог на сервере как локальный [80]. Благодаря этому спектры с установки диагностики поверхности записываются напрямую в заданный каталог на сервере, что позволяет обрабатывать данные на любом из компьютеров в сети по мере их поступления.

2.2.2. Установка по электронной оже-спектроскопии

Установка по электронной оже-спектроскопии включает в себя «сверхвысоковакуумный модуль с системой шлюзования, рабочую камеру, приборы питания, измерительную и вычислительную аппаратуру, обеспечивающую выбор метода, управление и контроль за ходом эксперимента, сбор и накопление первичной информации, а также последующую математическую обработку» [81].

Источником возбуждения вторично-электронной эмиссии является электронная пушка (одиночная линза), дающая электронный пучок диаметром 0.5-1 мм, при токе 10-100 мкА. Данный источник отличается высокая

монохроматичность (0.5-1 эВ ширины на 0.7 высоты).

В установке используется ионная пушка для создания непрерывного пучка ионов [81]. Ее конструкция аналогична конструкции ионного источника в масс-спектрометре МИ1305. Источник ионов сконструирован на базе манометра МИ-27.

Для регистрации спектров оже-электронов использовался «электростатический анализатор заряженных частиц по энергиям типа «цилиндрическое зеркало» с электронно-оптической схемой «ось-ось», работающего в режиме фокусировки второго порядка» [81].

2.2.3. Приемный тракт спектрометра

Система регистрации спектров, реализованная в нашей установке, основана на методе электрического дифференцирования функции энергетического распределения вторичных электронов [82]. Схема работает следующим образом (рис. 2.4).

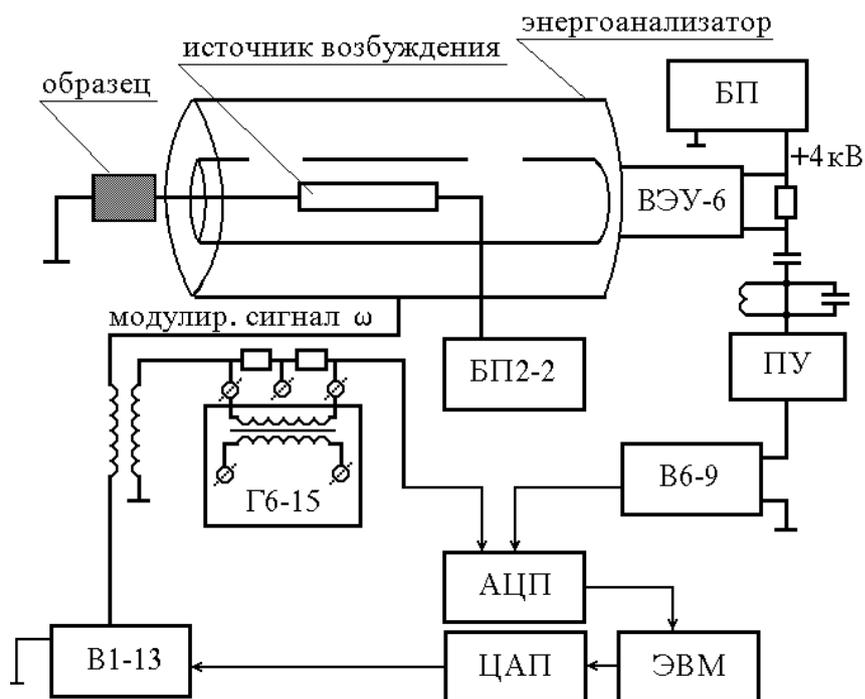


Рис.2.4. Блок-схема приемного тракта электронного спектрометра [82].

Для развертки спектра по энергиям использовали стабилизированный блок питания В1-13, который управляется посредством интерфейсной платы. Сформированный отрицательный потенциал модулируется переменным напряжением от генератора звуковой частоты Гб-15. Промодулированный электронный пучок вторично-эмитированных электронов, прошедший через входное отверстие диафрагмы, регистрируется вторично-электронным умножителем ВЭУ-6, с выхода которого сигнал переменного тока подается на вход предусилителя и далее на вход селективного усилителя Вб-9. Усиленный до десятков милливольт, сигнал подается на вход АЦП. Уровень помех в приемном тракте сведен до минимума и составляет 1-2 мкВ.

2.2.4. Аппаратное обеспечение автоматизированного электронного спектрометра

В современном эксперименте по физике поверхности компьютеры используются не столько с целью улучшения сервиса, сколько для расширения возможностей экспериментальной установки, а именно – комбинирование методов и методик диагностики поверхности, качественная и количественная интерпретация получаемых результатов, математическая обработка и т.п.

Для решения задач автоматизации установки необходимо, чтобы полученная система обеспечивала некоторый набор операций, таких как считывание с одного или нескольких входных источников аналоговых сигналов в форме напряжения и преобразование этих сигналов в цифровую форму (аналого-цифровое преобразование), формирование управляющих сигналов для программной развертки по энергиям в нескольких режимах, точный отсчет временных интервалов (таймирование), математическая обработка результатов эксперимента, вывод первичной и обработанной информации на внешние носители (в виде файлов), на экран дисплея, принтер,

плоттер, децентрализованное хранение и распределенную обработку информации средствами сетевых операционных систем. Чтобы реализовать перечисленные операции необходим набор специализированных аппаратных и программных средств.

В приемном тракте нашего спектрометра использовались разработанные нами ключевой синхронный детектор, интерфейсная плата на базе адаптера параллельного интерфейса KP580BB55A, а также серийно выпускаемые 16-разрядная звуковая карта, цифро-аналоговый преобразователь с большим динамическим диапазоном (0-1000 вольт) типа В1-13 и IBM-совместимый компьютер.

2.2.5. Ключевой синхронный детектор

Сигнал с выхода селективного усилителя подается на ключевой синхронный детектор. Принципиальная схема детектора показана на рис. 2.5.

Работает схема следующим образом [83]. На К547КП1А собран ключ, который управляется опорным сигналом. При разомкнутом ключе схема представляет собой инвертирующий усилитель с коэффициентом усиления – 1. При этом отрицательное входное напряжение на выходе операционного усилителя становится положительным. При замкнутом ключе схема приобретает свойство повторителя входного напряжения.

В случае, когда угол фазового сдвига между детектируемым и опорным сигналом равно 0^0 , на выходе схемы получим двухполупериодный выпрямленный сигнал. Интегрирующая цепочка R3-C1 сглаживает пульсации выпрямленного напряжения. На выходе цепочки напряжение будет равно $\frac{2}{\pi} U_c$. Если фазу опорного сигнала поменять на 180 градусов, то выходное напряжение поменяет полярность. При произвольном фазовом сдвиге на выходе интегрирующей цепочки сигнал будет равен $\frac{2}{\pi} U_c \cos(\varphi)$.

Разработанная печатная плата для детектора показана на рис. 2.6.

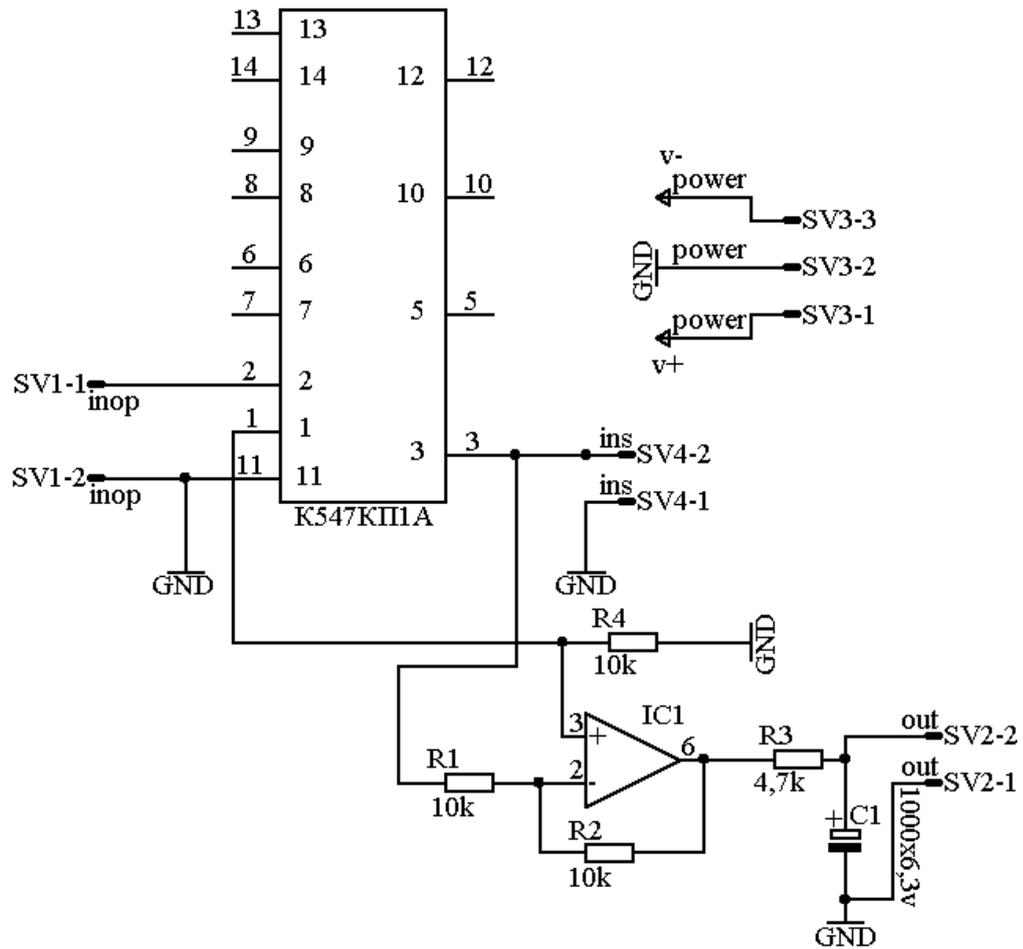


Рис. 2.5. Принципиальная электрическая схема ключевого синхронного детектора [83].

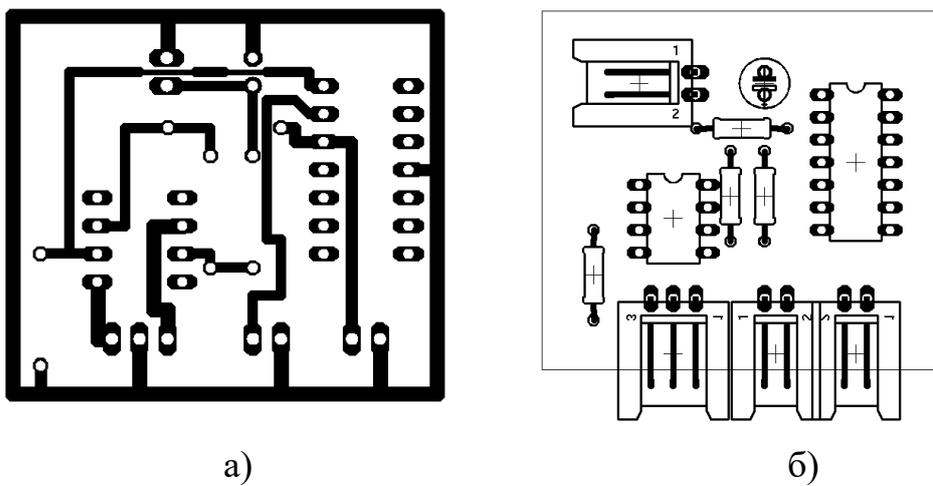


Рис. 2.6. К разработке печатной платы синхронного детектора. а) вид снизу; б) расположение элементов на плате.

2.2.6. Модификация звуковой карты

Измерение постоянного напряжения с выхода детектора производится с помощью АЦП звуковой карты на базе 16-разрядного кодека (кодер-декодер, ЦАП и АЦП на одном кристалле) CS4232 производства Crystal Semiconductor Corporation. Номинальное входное напряжение, соответствующее полной шкале АЦП составляет ± 1.4 В. Интервалы входного напряжения кодека центрированы относительно входного напряжения VREF. Типовое значение VREF равно 2.2 В. Следовательно, для того, чтобы обеспечить работу звуковой карты с постоянным током, необходимо применить дополнительный узел смещения уровня для входного сигнала.

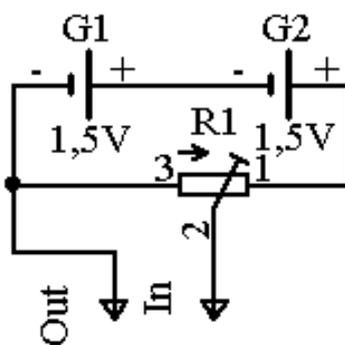


Рис.2.7. Узел смещения.

Схема узла смещения показана на рис. 2.7. Подстрочным резистором R1 устанавливается на выходе напряжение равно -2.2 В. Вывод In подключается к выводу 75 микросхемы CS4232-KQ, а вывод Out к усилителю постоянного тока. Остальные соединения с выводом 75 микросхемы отключаются.

Так как выходное напряжение синхронного детектора мало, оно усиливается в 10 раз усилителем постоянного тока на ОУ КР140УД6. Схема усилителя показана на рис. 2.8. Она представляет собой инвертирующий усилитель с фильтром нижних частот на входе и на выходе. С помощью R6 регулируется чувствительность усилителя.

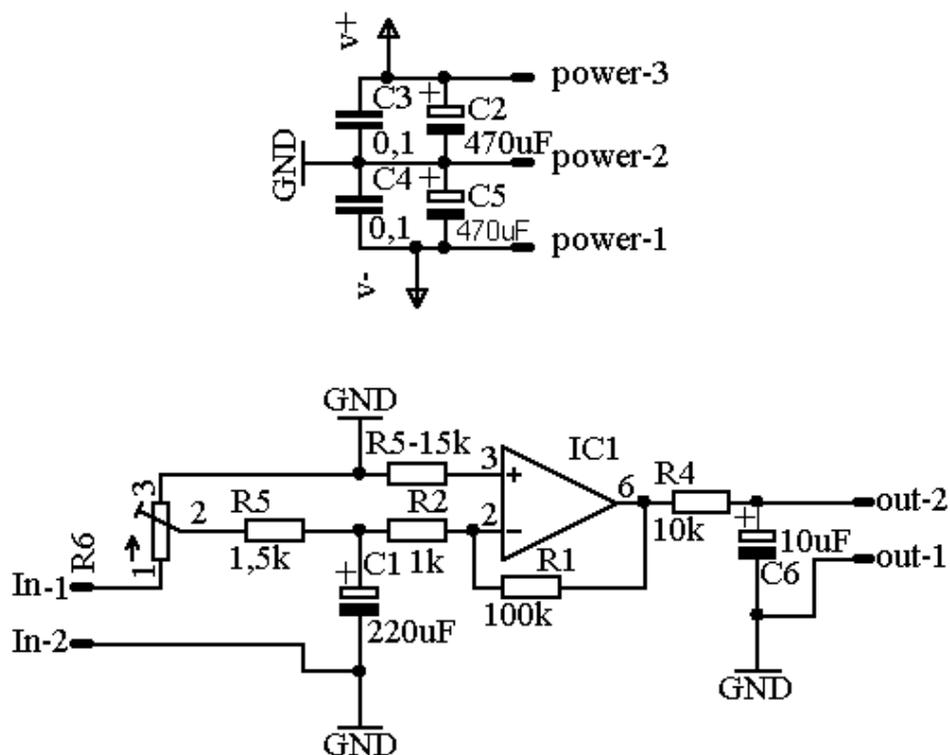


Рис. 2.8. Принципиальная электрическая схема усилителя постоянного тока.

2.2.7. Интерфейсная плата для управления прибором В1-13

Как отмечалось выше [83], «интерфейсная плата построена на микросхеме КР580ВВ55А (рис. 2.9), что позволяет формировать управляемый 24-разрядный цифровой код. На микросхемах IC2, IC3 выполнен дешифратор, на который поданы сигналы А4-А9 шины адреса компьютера». Выполнение команд чтения из портов с адресами от 300Н до 30FH или записи в эти же порты на выводе 8 IC2 приводит к формированию импульса низкого логического уровня, разрешающего работу микросхем IC1 и IC4.

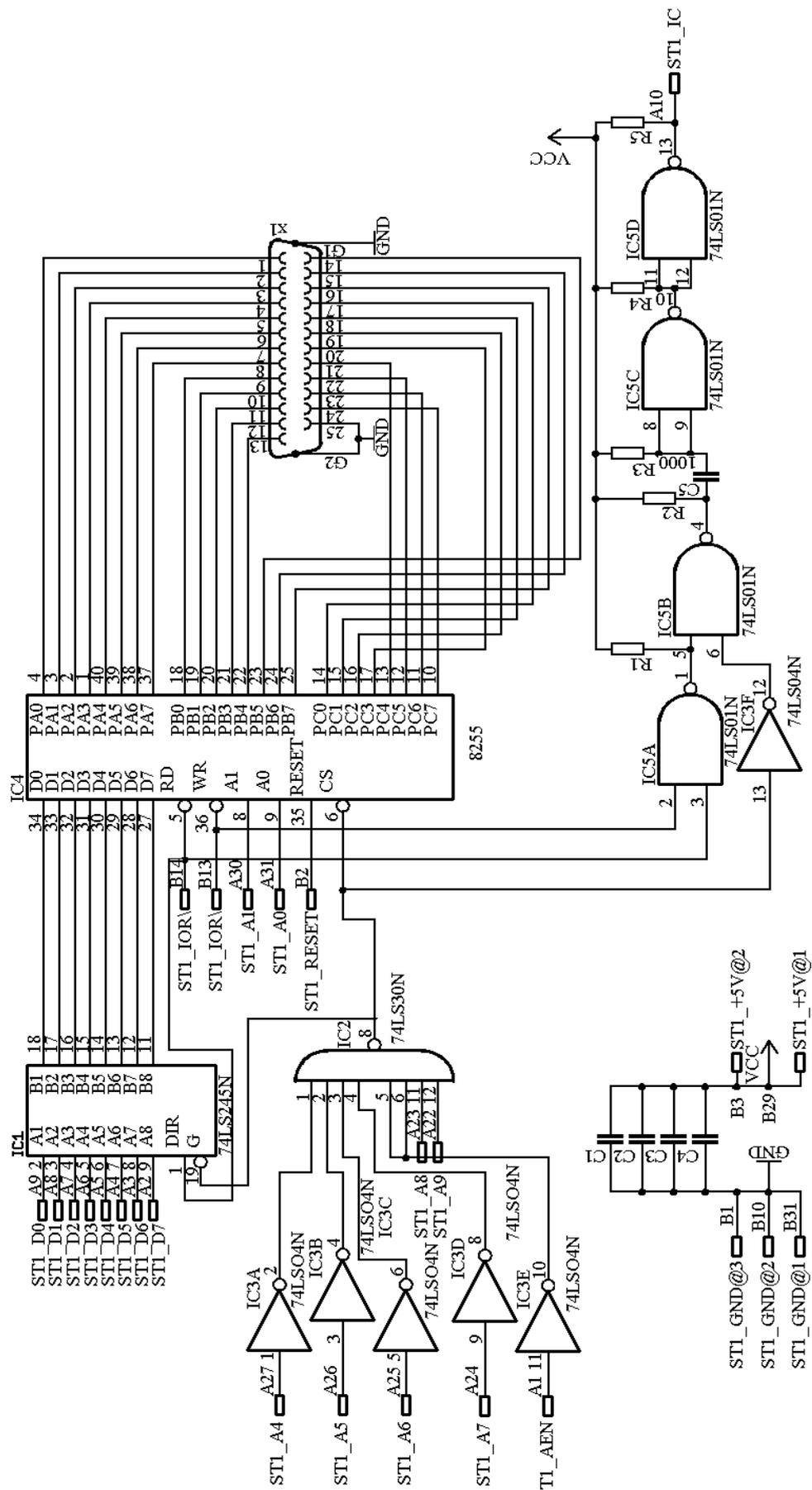
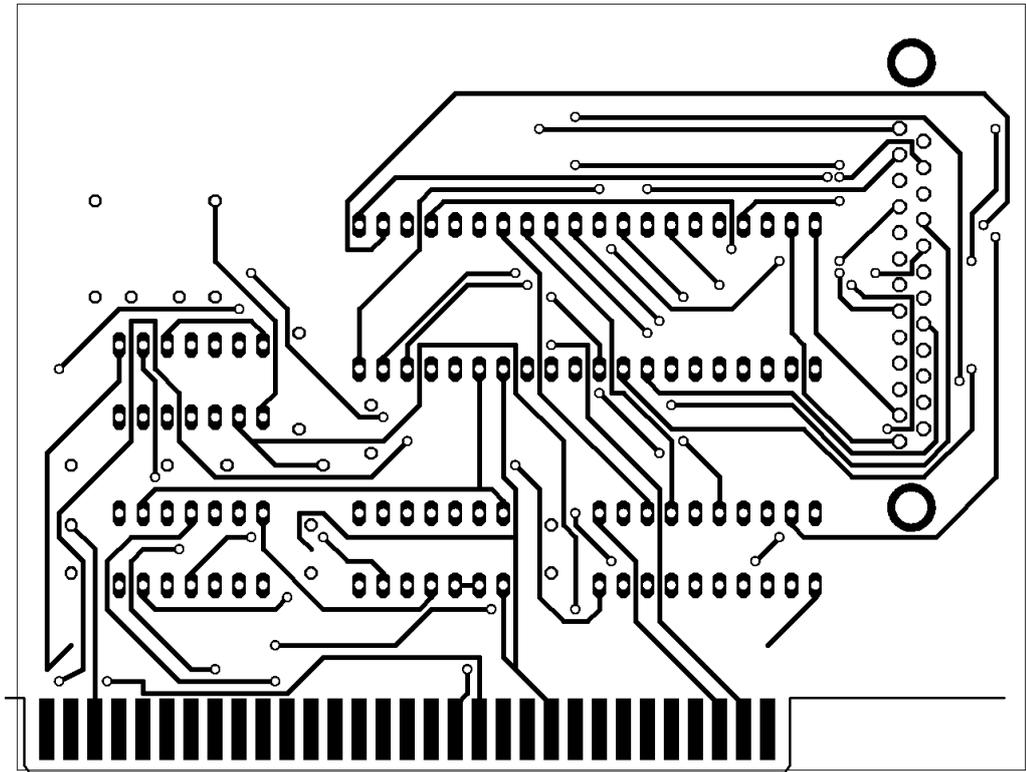
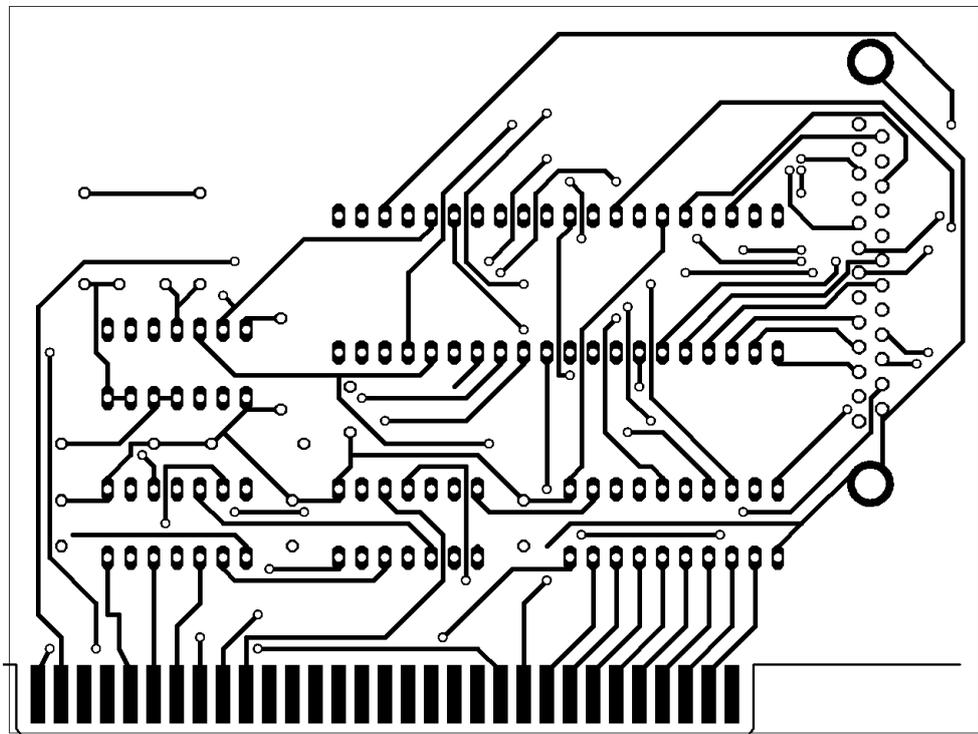


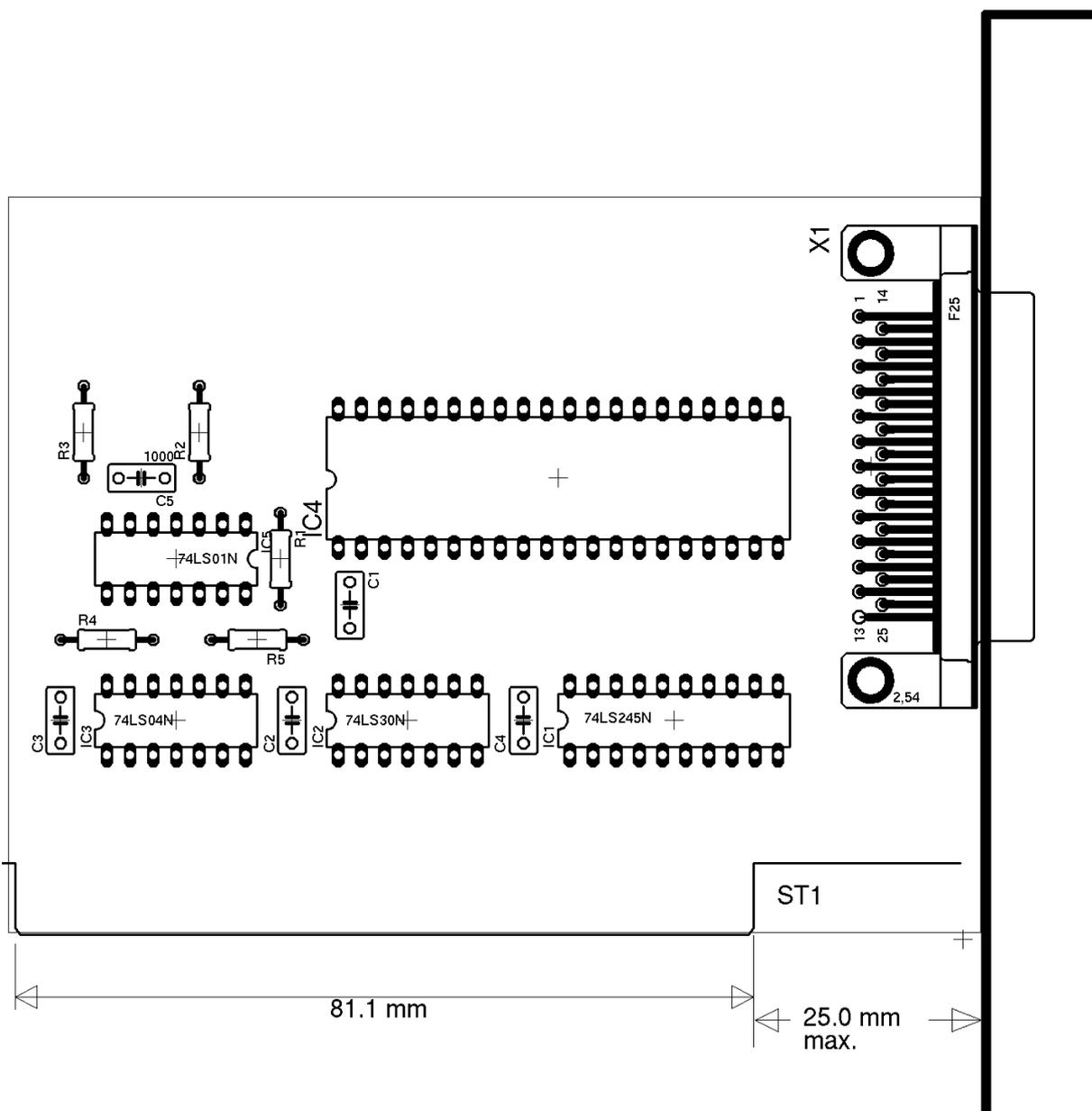
Рис. 2.9. Принципиальная электрическая схема интерфейсной платы.



a)



б)



в)

Рис. 2.10. К разработке печатной платы интерфейсной схемы. а) вид снизу; б) вид сверху; в) расположение элементов.

К порту А этой микросхемы можно обращаться по любому из адресов 300Н, 304Н, 308Н 30СН; к порту В – по адресам 301Н, 305Н, 309Н, 30ДН; к порту С – по адресам 302Н, 306Н, 30АН, 30ЕН, а к регистру управляющего слова – по адресам 303Н, 307Н, 30ВН, 30FN.

Под схему была разработана печатная плата, которая показана на рис. 2.10.

2.2.8. Программное обеспечение автоматизированного спектрометра

Программное обеспечение (рис. 2.11) для управления приемным трактом написано на языке программирования C++ и работает в операционной системе GNU/Linux [84]. Интерфейс написан с использованием библиотеки Qt3. Для вывода спектров на экран используется библиотека OpenGL.

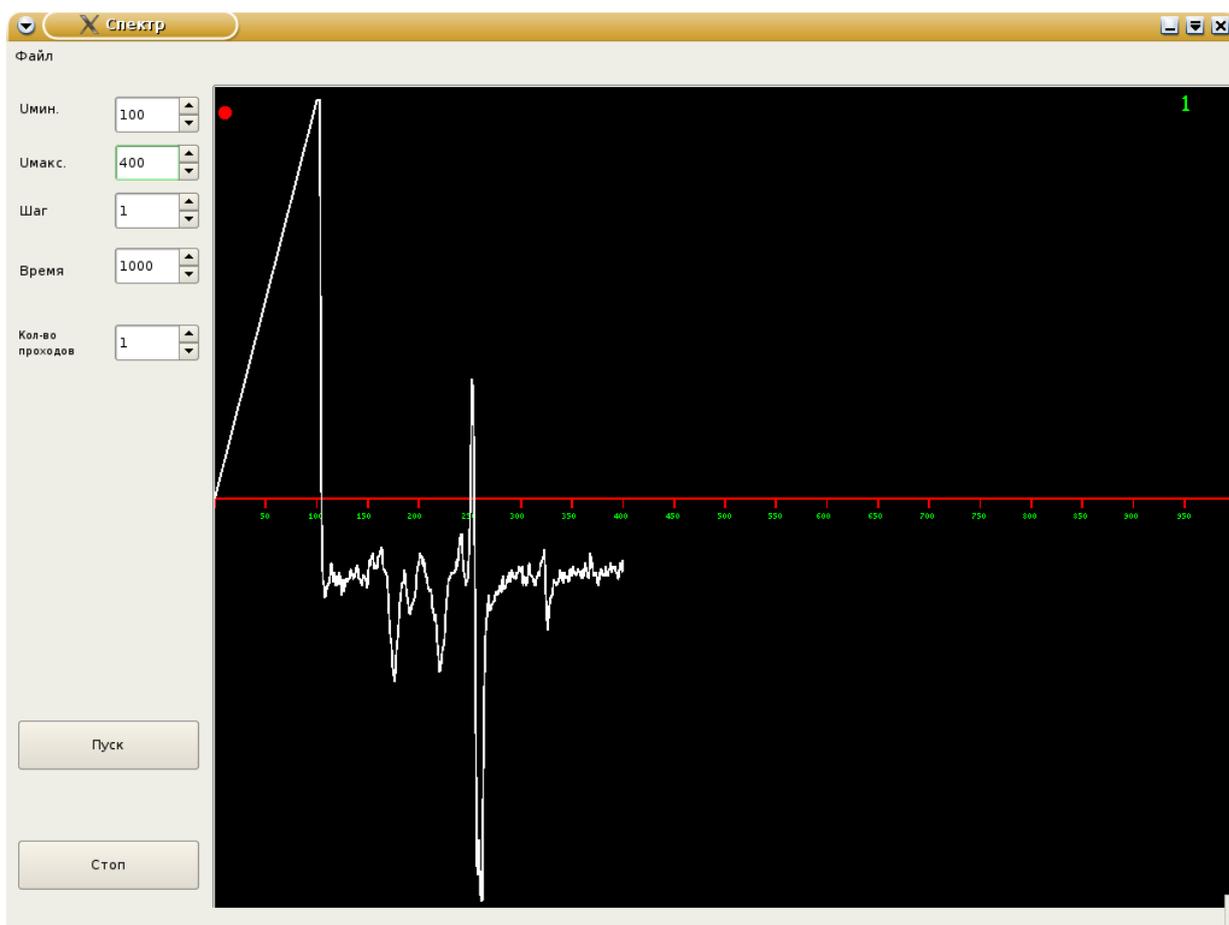


Рис. 2.11. Интерфейс программы

Программа управляет через интерфейсную плату блоком В1-13, позволяет включать/отключать блок, выставлять необходимое напряжение на его выходе через заданные промежутки времени. После изменения напряжения программа снимает данные со входа звуковой карты, отображает их в виде спектра на экране и заносит данные в текстовый файл. Данные из

файла можно легко использовать для построения спектра, например, в программе MS Excel. Файлы для каждого спектра создаются автоматически в каталоге, откуда запускалась программа. В качестве имени файла используется текущая дата и время в формате ДДММГГ-время, например, 21 Mar19-095149.txt.

2.2.9. Алгоритм управления звуковой картой

Для управления звуковой картой используется библиотека ALSA (Advanced Linux Sound Architecture). Алгоритм показан на рис. 2.12, программная реализация – на рис. 2.13. В начале открывается файл звуковой карты (/dev/audio). Далее настраиваются параметры АЦП – частота дискретизации, формат данных, количество каналов.

Если заданные параметры не поддерживаются звуковой картой или не удалось открыть файл, то программа выдает соответствующее предупреждение и завершает свою работу. Иначе происходит чтение данных из АЦП звуковой карты. Фактически звуковая карта используется как цифровой вольтметр постоянного тока.

Используется формат данных 8 бит, поэтому максимальное отрицательное напряжение -1.4В соответствует числу -128, а максимальное положительное напряжение 1.4В соответствует числу 128. Данные с входа звуковой карты снимаются через заданный промежуток времени и записываются в текстовый файл в виде цифр.

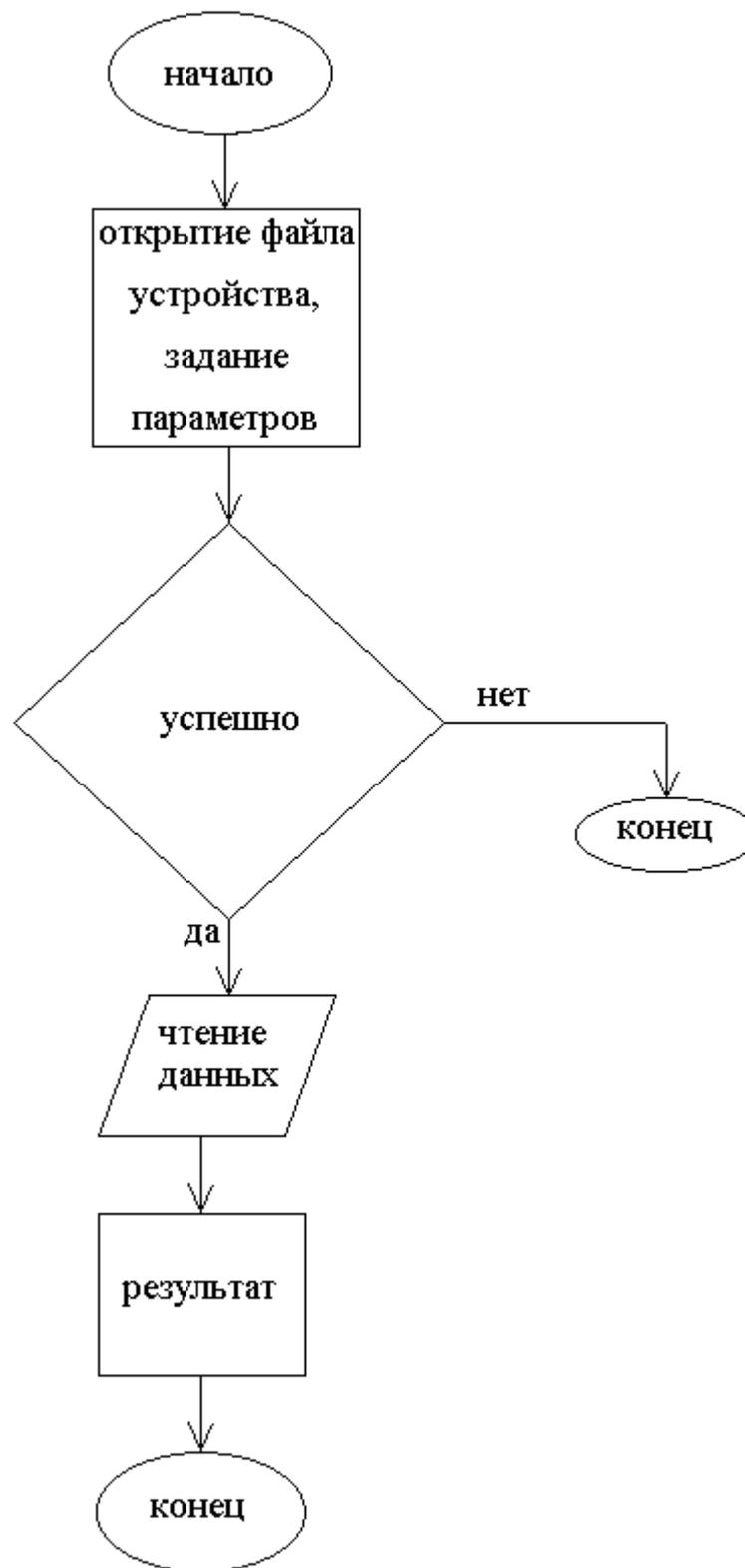


Рис. 2.12. Алгоритм управления звуковой картой.

```

int ADC()
{
    char buf[BUF_SIZE];
    rate=48000; //Частота дискретизации
    audio_fd = open("/dev/audio", O_RDONLY, 0);
    format = AFMT_S8; //8 бит
    ioctl(audio_fd, SNDCTL_DSP_SETFMT, &format);
    if (format != AFMT_S8)
    {
        printf("Ошибка: запрошенный формат не поддерживается");
        return EXIT_FAILURE;
    }
    nchans = 1; //моно
    // Настройка АЦП
    ioctl(audio_fd, SNDCTL_DSP_CHANNELS, &nchans);
    ioctl(audio_fd, SNDCTL_DSP_SPEED, &rate);
    read(audio_fd, buf, BUF_SIZE); //Чтение данных
    close(audio_fd);
    return(buf[0]); //Выдача результата}

```

Рис. 2.13. Фрагмент программы. Функция управления звуковой картой.

2.2.10. Алгоритм управления интерфейсной платой

Для управления интерфейсной платой используется прямой доступ к портам компьютера, поэтому для работы программы необходимы права суперпользователя (ROOT). Для доступа к портам компьютера используются функции ядра IOPERM() и OUTB(). Так как порты микросхемы KP580BB55A 8-битные, а порты В1-13 4-битные, необходимо преобразовывать данные, посылаемые в порты KP580BB55A (рис. 2.14).

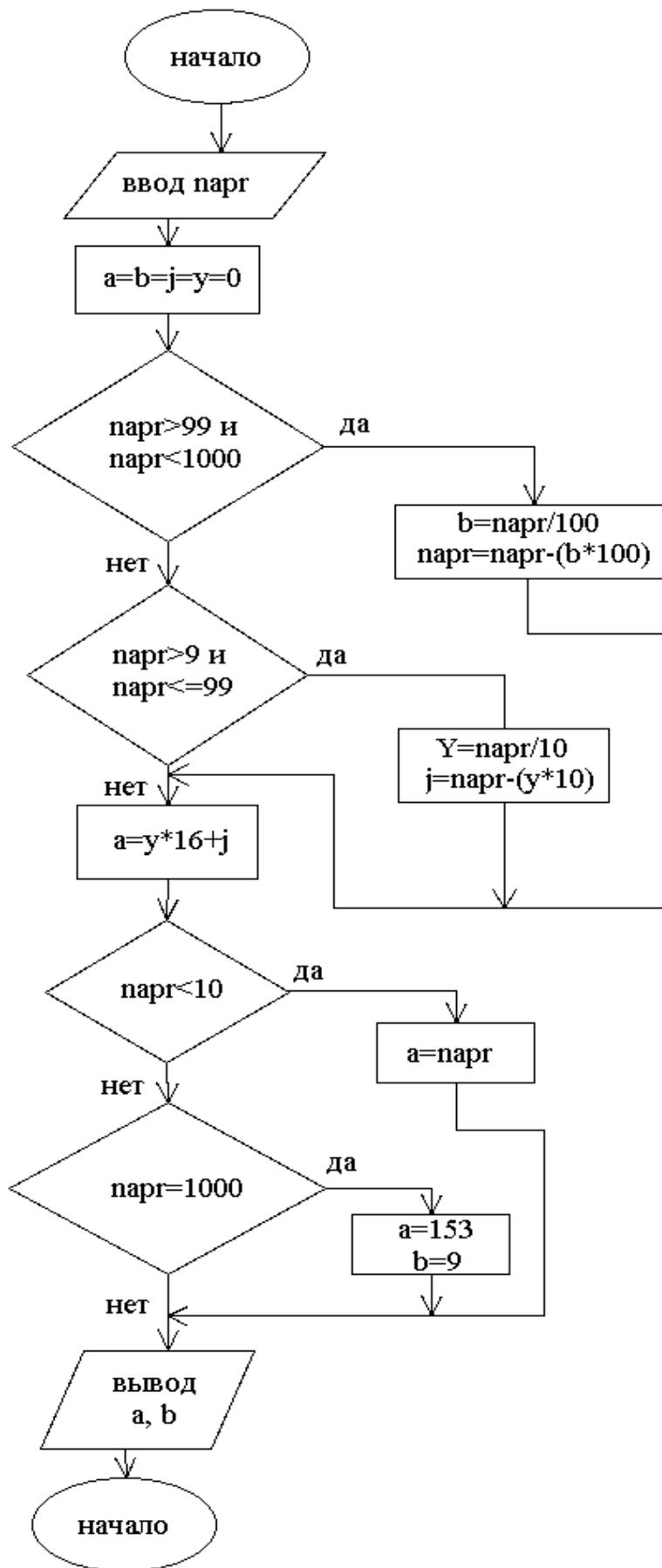


Рис. 2.14. Алгоритм управления интерфейсной платой.

```

void outv(int napr)
{
int a,b,y, j;
a=b=j=y=0;
if (napr>99 && napr<1000)
    {
    b=napr/100;
    napr=napr-(b*100);
    };
if (napr>9 && napr<=99)
    {
    y=napr/10;
    j=napr-(y*10);
    };
a=y*16+j;
if (napr<10)
    {
    a=napr;
    };
if (napr==1000) {a=153;b=9;};
outb(b,portb);
outb(a,porta);}

```

Рис. 2.15. Фрагмент программы. Функция управления интерфейсной платой.

Функция OUTV() (рис. 2.15) выполняет необходимые преобразования и посылает данные в порты микросхемы. Для изменения напряжения используются порты А и В, а для включения и выключения прибора и установки предела – порт С микросхемы.

2.2.11. Схема приемного тракта комбинированного спектрометра поверхности с цифровым синхронным детектированием сигнала вторично-электронной эмиссии

Схема цифрового синхронного детектирования для электронного спектрометра разработана для регистрации тока электронов, обусловленного упругим и неупругим рассеянием на атомах поверхности. В отличие от известных решений [82], в описываемой схеме сохранены некоторые узлы, характерные для аналоговых синхронных детекторов: фильтр нижних частот и фазовращатель (рис. 2.16). Приемный тракт содержит селективный усилитель, аналого-цифровой преобразователь АЦП, ЭВМ, фильтр и аналоговый фазовращатель. Подавая на вход АЦП непосредственно выходной сигнал селективного усилителя и осуществляя запуск АЦП от источника модулирующих колебаний с сохранением каждого полученного значения, можно получить массив мгновенных значений амплитуды выходного сигнала в строго определенные моменты времени для необходимого количества периодов входного сигнала относительно модулирующего колебания [83].

Таким образом, можно программно-аппаратным способом эмулировать работу синхронного детектора. Такой вариант справедлив при достаточно малом времени преобразования АЦП относительно периода опорных колебаний, или, что более корректно, при включении в состав АЦП устройства аналоговой выборки-хранения [84].0000

В этом случае в отличие от обычной методики электрического усреднения (интегрирования) мгновенных отсчетов в данном случае можно воспользоваться более сложными и лучшими методами цифровой обработки сигналов. Например, для усреднения отсчетов можно использовать программную реализацию усредняющих фильтров с конечной импульсной характеристикой или/и осуществить предварительную обработку сигналов с помощью фильтров, подавляющих помехи с линейчатым спектром. С

помощью математической обработки полученных сигналов можно выполнить дополнительную обработку сигналов в приемном тракте, невозможную при регистрации сигналов традиционным способом. Появляется также возможность оценивать значение в каждой экспериментальной точке по достаточно большой выборке (количество усредняемых периодов можно изменять программным путем) данных, сделанной в строго определенные моменты времени, что позволяет подавить коммутационные и переходные помехи. При увеличении частоты модуляции увеличивается количество периодов, регистрируемых в единицу времени, в результате возможно дополнительно повысить отношение сигнал/шум или при сохранении неизменного отношения сигнал/шум увеличить скорость регистрации данных (при дополнительной математической обработке, позволяющей устранить влияние помех с линейчатым частотным спектром). Кроме того, в предлагаемом приемном тракте на вход АЦП подается сигнал переменного напряжения, что легко позволяет устранить гальваническую связь АЦП с экспериментальной установкой, используя переходный трансформатор [84].

Как отмечается в [82], описываемый «приемный тракт был собран с использованием вторично-электронного умножителя ВЭУ-6 на выходе энергоанализатора «цилиндрическое зеркало», селективного милливольтметра В6-9 и ЭВМ, снабженной платой АЦП/ЦАП (цифроаналоговый преобразователь) типа NVL-08» (рис. 2.16). Выходной сигнал ВЭУ-6 через резонансное согласующее устройство поступает на вход милливольтметра, с выхода которого сигнал через аналоговый фазовращатель подается на вход АЦП. Верхний и нижний уровни преобразования АЦП соответствовали максимальной амплитуде неограниченного выходного сигнала усилителя. Фазовращатель используется для компенсации сдвига фазы сигнала в приемном тракте установки. На практике оказалось удобнее изменять фазу синусоидального выходного сигнала милливольтметра, чем изменять временную привязку запускающего импульса относительно опорного сигнала.

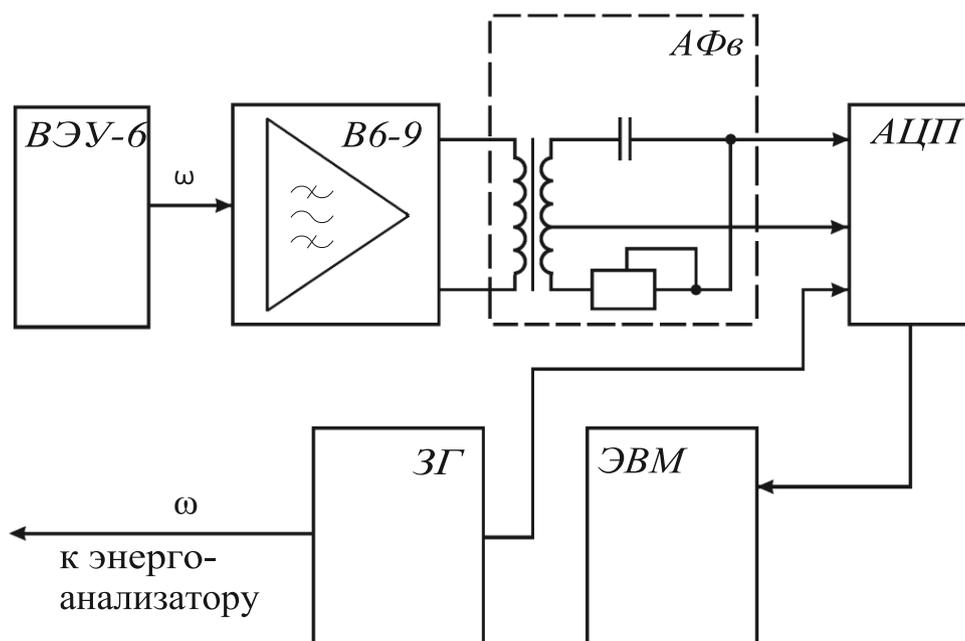


Рис. 2.16. Структурная схема приемного тракта. ВЭУ-6 – вторичный электронный умножитель; В6-9 – селективный усилитель; АФв – аналоговый фазовращатель; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ЗГ – звуковой генератор; ЭВМ – IBM PC [83].

Одновременно с этим трансформатор фазовращателя используется как элемент гальванической развязки. АЦП запускается по фронту выходного ТТЛ-сигнала звукового генератора. Так как плата АЦП снабжена устройством аналоговой выборки-хранения, то можно считать, что значение преобразования представляет отсчет мгновенной амплитуды сигнала (если частота входного сигнала ниже 12.5 кГц – частоты среза фильтра низких частот АЦП).

Максимальная частота запуска АЦП, ограниченная временем преобразования АЦП и быстродействием программного обеспечения, около 30 кГц. Количество отсчетов, по которым происходит усреднение сигнала в одной точке, не более 8192 и может изменяться в диалоговом режиме. Чтение данных АЦП производится по прерываниям, причем остальные аппаратные прерывания при считывании массива отсчетов блокируются. Это, конечно, не совсем корректно с точки зрения операционной системы, но зато гарантирует от потери информации. Кроме того, обработчик прерываний проверяет

корректность работы АЦП при заданной частоте поступления данных. Лучшим вариантом, в данном случае, было бы применение АЦП со встроенным буфером данных или передача данных в режиме прямого доступа к памяти.

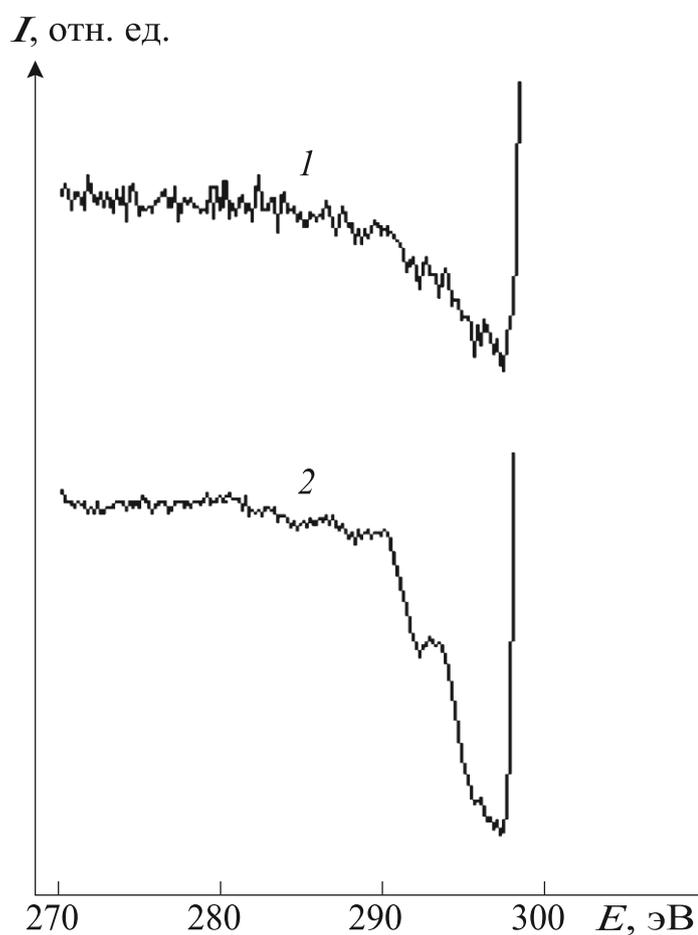


Рис. 2.17. Фрагменты спектров вторичной электронной эмиссии, полученные с поверхности Ga-Vi с помощью обычного приемного тракта (1) и предложенной схемы (2) при одинаковых условиях регистрации [82].

При регистрации спектра схема ЦАП в приемном тракте (рис.2.16) используется для управления тормозящим потенциалом развертки, подаваемым на внешний цилиндр энергоанализатора заряженных частиц [85].

На рис. 2.17 представлены фрагменты спектров вторичной электронной эмиссии, полученные с поверхности сплавов Ga-Vi с помощью приемного

тракта с аналоговым синхронным детектором (кривая 1) и предложенной схемы (кривая 2) при одинаковых условиях регистрации.

2.2.12. Формирователь импульсов модуляции с прецизионной установкой частоты

Наличие в модуляционном приемном тракте электронного спектрометра поверхности узкополосного предусилителя (полоса пропускания 0.1-0.2 Гц) делает невозможным использование доступных генераторов низкочастотных колебаний, как не обеспечивающих необходимую дискретность перестройки по частоте для точного сопряжения частоты модуляции и полосы пропускания кварцевого фильтра предусилителя или не обладающих достаточной стабильностью частоты [86]. Из приборов, выпускаемых нашей промышленностью, можно выбрать высокочастотный генератор Г4-158, который при хорошей долговременной стабильности частоты выходного сигнала имеет наименьшую относительную дискретность перестройки частоты (5 порядков), к сожалению, также недостаточную для усилителей с полосой пропускания в доли Герц.

Выход из сложившейся ситуации возможен, если разработать делитель опорной частоты и формирователь импульсов модуляции, которые обеспечили бы совместно с генератором Г4-158 получение прямоугольных импульсов модуляции достаточной двойной амплитуды, перестройку по частоте с необходимой дискретностью с возможностью плавной подстройки и стабильностью частоты, определяемой параметрами задающего генератора. В качестве модуляционной выбрана частота 4 кГц, полученная делением опорной частоты 64 кГц на 16, что обеспечивает нужную дискретность сигнала – 1/16 Гц.

Предлагаемая схема содержит (рис. 2.18) входной формирователь, делитель частоты, формирователь опорного сигнала и формирователь сигнала модуляции [87].

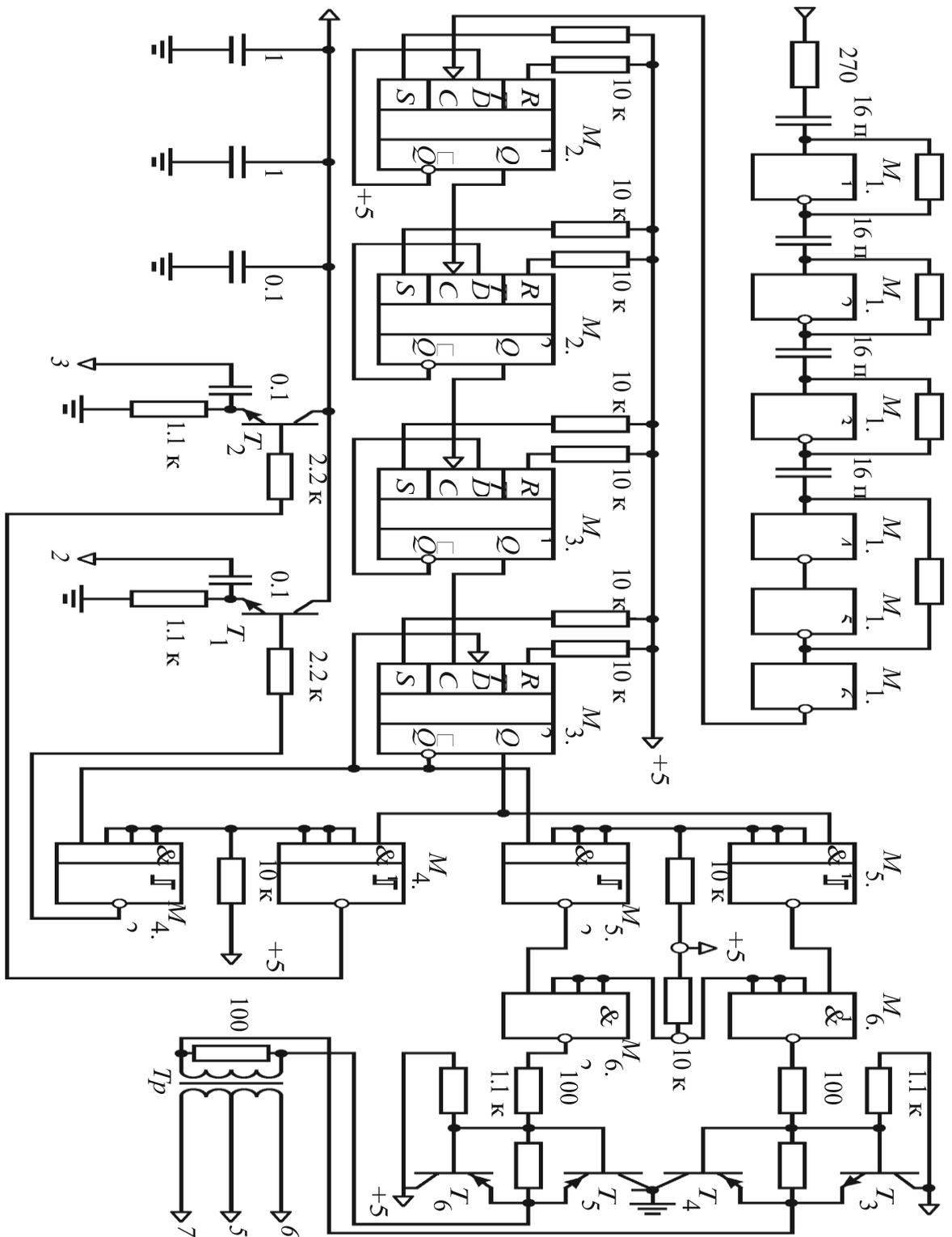


Рис. 2.18. Принципиальная схема формирователя импульсов модуляции с прецизионной установкой частоты. M1 – К555ЛН1; M2, M3 – К155ТМ2; M4, M5 – К155ТЛ1; M6 – 155ЛА6; T1, T2 – КТ315Г; T3, T5 – КТ805АМ; T4, T6 – КТ837К; Tr – ТОТ140. На входах (выходах): 1 – задающий сигнал генератора Г4-158; 2, 3 – опорный сигнал 4 кГц (2 – фаза 0°, 3 – фаза 180°); 4 – напряжение питания +5 В; 5-7 – импульсы модуляции [87].

Входной формирователь предназначен для согласования выхода генератора с ТТЛ-уровнями и преобразования входного синусоидального сигнала в импульсы прямоугольной формы. Входной формирователь выполнен также на базе ТТЛ-элементов (на микросхеме М1 – К555ЛН1), работающих в линейном режиме. На элементах М1.1-М1.3 выполнен входной широкополосный усилитель-ограничитель с емкостной связью между каскадами, обеспечивающий усиление и ограничение выходного сигнала до ТТЛ-уровней при амплитуде опорного сигнала 0.2-5 В. Для формирования более коротких фронтов импульсов выходной последовательности на элементах М1.4-М1.6 собран пороговый формирователь, выходной сигнал которого имеет форму прямоугольных импульсов с короткими фронтами. Далее сигнал поступает на делитель частоты, выполненный на микросхемах М₂ и М₃ (К155ТМ2) в стандартном включении. Данный делитель собран на отдельных триггерах, а не на интегральном счетчике (например, К155ИЕ5, К155ИЕ7), с целью получить на выходе делителя последовательность импульсов с минимальными фазовыми шумами, что в случае интегрального счетчика не удастся (возможно, из-за паразитных связей внутри микросхемы по цепям питания). Полученная противофазная последовательность импульсов с частотой $F/16$ поступает на формирователь опорного сигнала и формирователь сигнала модуляции. Тракт формирователя опорного сигнала выполнен по симметричной схеме относительно входных сигналов, т.е. используются и формируются два противофазных сигнала, что позволяет либо работать с синхронным детектором с дифференциальным входом, либо использовать один из выходов опорного сигнала для контрольных целей. Формирователь опорного сигнала состоит из двух триггеров Шмитта (микросхема М₄) и двух эмиттерных повторителей на транзисторах Т₁ и Т₂, выходной сигнал которых используется в качестве опорного для синхронного детектора. При внесении в схему минимальных изменений появляется возможность управлять опорным сигналом с помощью внешнего ТТЛ-уровня. Формирователь импульсов модуляции также выполнен по симметричной

схеме с мостовым выходным каскадом, что позволяет увеличить амплитуду модуляции (это достаточно важно при низком напряжении питания устройства) и уменьшить помехи с частотой питающей сети на модуляционный трансформатор. Формирователь выполнен на микросхемах М₅, М₆ и транзисторах Т₃-Т₆. Микросхема М₅ является сдвоенным триггером Шмитта и служит для формирования более коротких фронтов импульсов, приходящих с делителя частоты, а М₆ является буферным элементом с мощным выходом, управляющим работой выходного каскада, состоящего из двухтактного эмиттерного повторителя на транзисторах Т₃ и Т₄ (Т₅ и Т₆ для другого канала). Такое построение выходного каскада обеспечивает низкое выходное сопротивление формирователя, что дает возможность получить достаточно хорошую форму импульсов при работе на индуктивную нагрузку (выходной трансформатор Т_р, включенный в диагональ моста, образованного транзисторами Т₃-Т₆). Амплитуду импульсов модуляции можно дискретно менять, используя отводы вторичной обмотки выходного трансформатора. Специальных мер по стабилизации амплитуды импульсов модуляции не предпринималось, так как она жестко привязана к ТТЛ-уровням, которые, в свою очередь, – к достаточно стабильному напряжению питания +5 В.

2.3. Интегрированный спектрометр РФЭС К-Alpha

Интегрированный рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (РФЭС) организован так, что все процессы максимально автоматизированы, все операции проводятся без вмешательства пользователя (за исключением загрузки образца). «Система комплектуется ионной пушкой с функцией зарядовой нейтрализации. 128-канальный анализатор для построения высококачественных спектральных карт» [88].

В [88] отмечается, что «электроника и спектрометр встроены в прибор, конфигурация которого не предполагает присоединения дополнительного электронного оборудования». Работу прибора контролирует подключенный к

K-Alpha через USB-кабель персональный компьютер с операционной системой Windows.

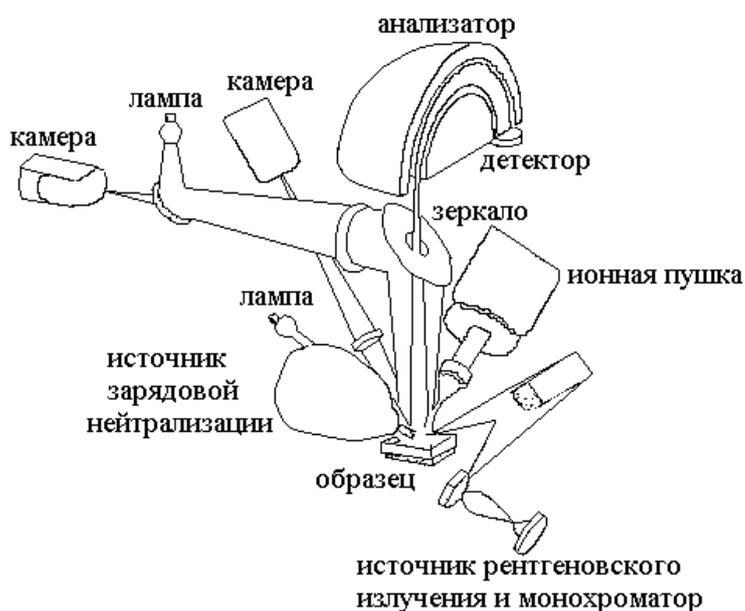


Рис. 2.19. Расположения аналитических компонентов системы K-Alpha [88].

На рис. 2.19 представлена схема размещения компонентов прибора внутри корпуса. В [88] описаны особенности системы.

2.4. Методика приготовления образцов для исследований

2.4.1. Используемые металлы и методики приготовления образцов

Для проведения экспериментов мы использовали следующие металлы и сплавы: таллий – 99.990 ат. %, индий – 99.999 ат. %, серебро – 99.999 ат. %, натрий – 99.950 ат. %, калий – 99.950 ат. % и висмут – 99.990 ат. %. [89]

Образцы серебра вырезались размером 8x8 мм толщиной 0.5 мм, шлифовались с помощью наждачной бумаги с размером зерен 5-7 мкм и полировались с использованием пасты ГОИ и алмазной пасты АСМ12/1 ПВМХ. После полировки образцы промывались последовательно в мыльном

растворе и в дистиллированной воде, после чего образцы сушились в течение 30 мин. при комнатной температуре.

Из индия, таллия и висмута, вследствие высокой пластичности, образцы вырезались скальпелем с таким же размером как указано выше, после чего загружались в рабочую камеру спектрометра. В данной работе в качестве мишени также использовался образец оксид индия, приготовленный прессованием порошка In_2O_3 . «Порошок In_2O_3 получался прогревом металла в кислородной среде выше 1073 К» [89].

2.4.2. Приготовление образцов щелочных металлов

При подготовке образцов натрия и калия из-за высокой химической активности, с целью замедления химических реакций, все основные операции по вскрытию контейнеров с чистыми металлами, подготовке проб проводились в жидком азоте. Спектроскопическое исследование поверхности щелочных и других химически активных металлов в твердом и жидком состояниях требует преодоления ряда трудностей, отсутствующих при изучении других металлов, а именно отбор из заготовки, приготовление и хранение образца, его загрузка в вакуумную камеру и очистка поверхности. Известные способы хранения и транспортировки химически активных веществ не устраняют контактов пробы с воздухом, парами и т.д., что недопустимо, и, кроме того, часто приводят к потерям вещества.

Авторами [90, 91] разработаны устройства, которые устраняют указанные недостатки, сохраняют чистоту и постоянство состава поверхности пробы в процессе приготовления образца (пробы) и его хранения. В устройствах используются криогенная жидкость и хладагент. Выбор криогенных жидкостей диктуется хладагентом, которым будет замораживаться данная криогенная жидкость с образцом. Например, в качестве криогенной жидкости можно использовать жидкие аргон, криптон, ксенон, если использовать жидкий азот, кислород, водород, гелий или неон как хладагент.

Данные устройства позволяют выполнить формирование пробы в криостате с криогенной жидкостью пробоотборником, охлажденным до криогенной температуры (рис. 2.20), и выталкивание образца в хладагент, залитый в термостат (рис. 2.21), предназначенный для хранения проб. После выталкивания пробу вмораживают в криогенную жидкость, а хранение пробы с оболочкой из «инертного льда» осуществляют при температурах кипения хладагента. Перед выталкиванием пробы для предотвращения контакта с внутренней поверхностью криостата, на дне последнего предварительно намораживается подложка из криогенной жидкости [90, 91].

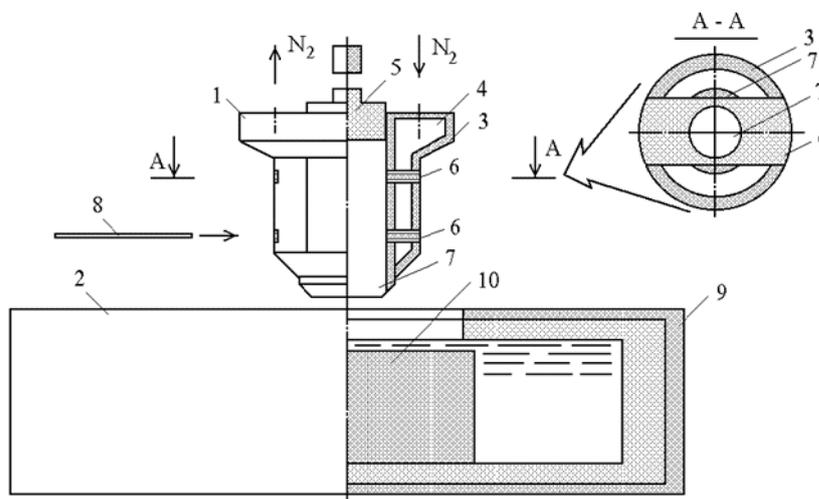


Рис. 2.20. Схема устройства для приготовления проб [90, 91].

На рис. 2.20 показано устройство для приготовления образца. Устройство работает следующим образом. Криостат 2 и слиток 10 охлаждаются криогенной жидкостью, которую также заливают в полость 4 пробоотборника 1. После полного охлаждения слитка 10 и пробоотборника 1 последний помещают вниз и продавливают с необходимым усилием через слиток. При этом цилиндрическая режущая часть корпуса 3 препятствует деформации образца, а внешняя коническая поверхность корпуса 3 способствует отделению внешней части слитка 10 от центральной, которая внедряется в канал 7. После извлечения пробоотборника из криостата ножами 6, приводимыми в движение толкателями 8, отсекают нижнюю и верхнюю части образца, полностью

формируя пробу с чистой поверхностью, ограниченную стенками канала 7 и ножами 6. Охлаждение пробоотборника перед взятием пробы производят путем заливки хладагента (жидкого азота или аргона) в канал пробоотборника. Эта операция предотвращает замерзание паров воды, углекислого газа и т.п. на внутреннюю поверхность канала пробоотборника [90, 91].

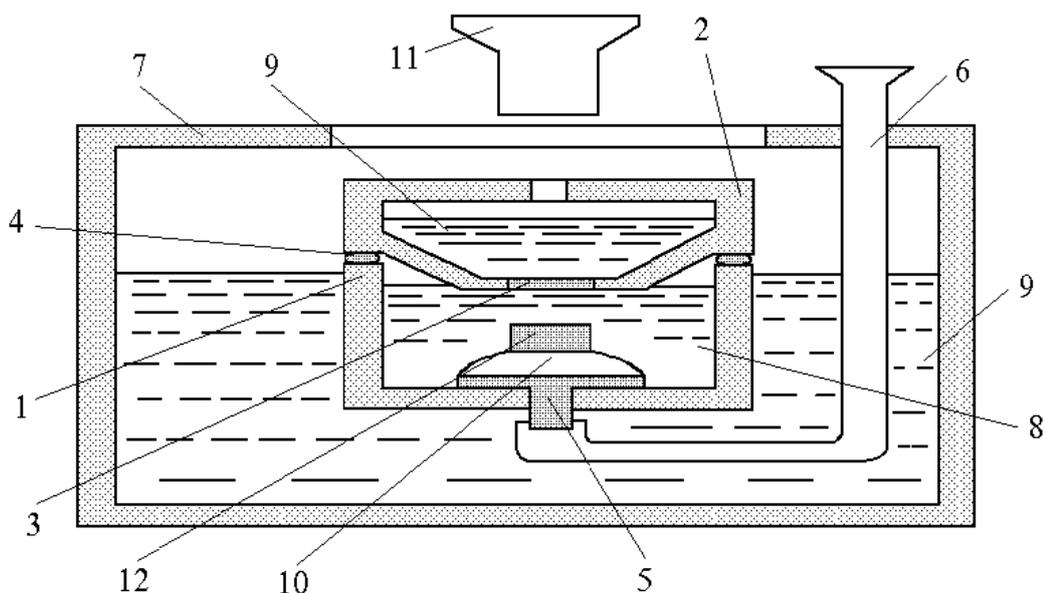


Рис. 2.21. Схема устройства для хранения проб [90, 91].

Если после приготовления пробы возникает необходимость ее хранения до загрузки в рабочую камеру спектрометра, то можно использовать устройство, схема которого приведена на рис. 2.21. Устройство состоит из основного криостата 1, накрытого герметичной крышкой 2.

Герметизацию объема криостата 1 обеспечивают тефлоновые прокладки 4. В дне криостата 1 располагается металлический теплопровод 5 Т-образного сечения. Основной криостат размещается в дополнительном криостате 7. В основной криостат 1 заливают криогенную жидкость 8. Хладагентом 9, заливаемым в криостат 7, омывают металлический теплопровод 5, намораживая тем самым на дне криостата 1 «инертный лед» 10 из криогенной жидкости.

На образованную таким путем подложку из льда 10 выталкивают отобранную пробоотборником 11 пробу 12. После этого криостат 1 закрывают крышкой 2, в полость которой заливают хладагент 9, что приводит к замораживанию криогенной жидкости, окружающей пробу 12. При соприкосновении теплопровода 3 крышки 2 с поверхностью криогенной жидкости 8 последняя мгновенно замораживается, защищая пробу 12 сверху. После полного замораживания содержимого криостата 1 последний герметизируют крышкой 2 (стягивающие винты не показаны) и хранят в условиях, обеспечивающих охлаждение теплопроводов 3 и 5 криогенной жидкостью 9.

Эффективность рассмотренных устройств можно пояснить на следующем примере. Отобранная непосредственно в жидком аргоне проба металлического цезия была вытолкнута пробоотборником на предварительно замороженную жидким азотом на теплопроводе подложку из инертного льда, так как необходимо защищать всю, в том числе и нижнюю поверхность пробы от малейших загрязнений. Образец цезия был заморожен в течение 20-30 с и хранился в течение 2 месяцев в закрытом криостате, погруженном в жидкий азот. После этого слиток льда с цезием был разморожен на подложке нагревателя, установленного непосредственно в камере предварительной подготовки образцов оже-спектрометра. Анализ поверхности как в твердом, так и в жидком состоянии, не выявил поверхностных загрязнений (рис. 2.22).

Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает возможность надежной защиты в течение продолжительного времени атомарно-чистых поверхностей различных высокоактивных веществ.

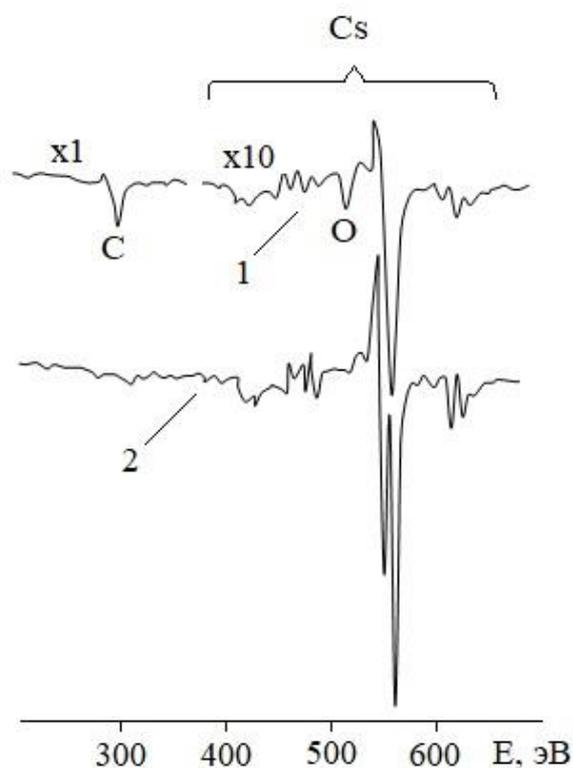


Рис. 2.22. Оже-спектры поверхности Cs сразу после загрузки в сверхвысоковакуумную камеру спектрометра (спектр 1) и после получения атомарно-чистой поверхности (спектр 2) [90, 91].

2.4.3. Методика приготовления образцов серебра

Для отжига и воздействия на исследуемые образцы серебра водяным паром использовали установку (рис.2.23), представляющую собой трубчатую печь с радиационным нагревателем. Внешний вид установки приведен на рис. 2.24.

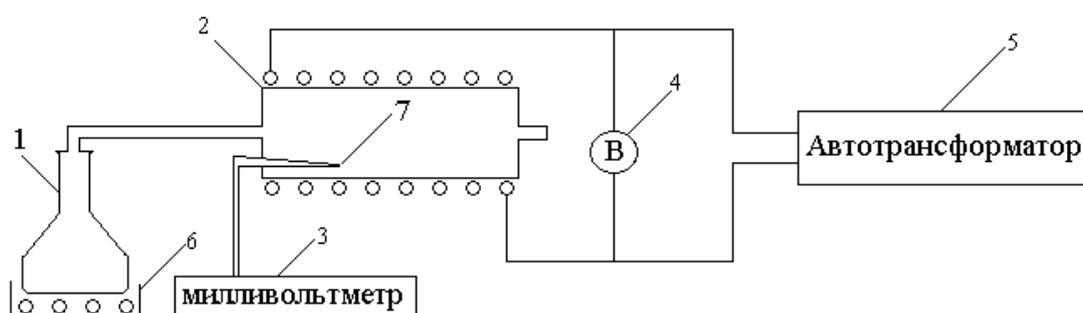


Рис. 2.23. Блок-схема экспериментальной установки. 1 – стеклянная колба; 2 – трубчатая печь с радиационным нагревателем; 3 – милливольтметр; 4 – вольтметр; 5 – автотрансформатор; 6 – подогреватель воды; 7 – термопара.

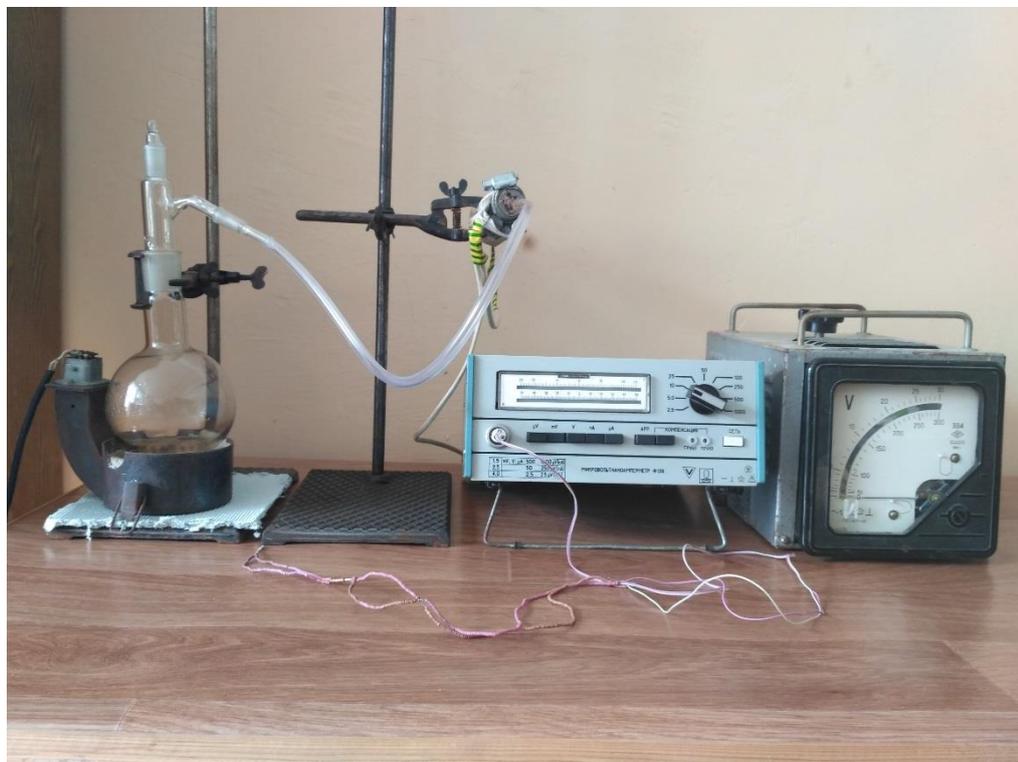


Рис.2.24. Внешний вид экспериментальной установки для обработки образцов водяным паром.

При необходимости обработки водяным паром, на один конец трубчатой печи устанавливался фланец с трубкой диаметром 5 мм для выхлопа водяного пара, а с противоположной стороны печи – фланец, который подключался через трубопровод к стеклянной колбе с дистиллированной водой. В экспериментах использовалась дистиллированная вода (0.15-0.2 МОм), которая подогревалась до 353 К и подавалась по трубопроводу в печь, где размещался образец при заданной температуре. Эксперимент проходил в течении двух часов. После окончания эксперимента образец находился в печи по достижении комнатной температуры. Перед процедурой обработки исследуемый образец отжигался при температуре 1073 К, в течении двух

часов. Температура контролировалась при помощи платино-платинородиевой термопары.

2.5. Получение атомарно-чистой поверхности образцов

Поверхность всех образцов предварительно подвергали механическому и электролитическому полированию, кроме пластичных индия, олова и таллия, которые вырезались из массивного металла.

Для очистки поверхности исследуемых металлов перед экспериментами, а также для ионного профилирования использовали ионный источник с ионизацией газа электронным ударом (Ar^+ , $E = 500-2000$ эВ, 25 мкА/см²) и скоростью травления 0.2 нм/с. Этот же источник использовали для облучения поверхности серебра ионами кислорода ($100-300$ эВ, 5 мкА/см²).

Для таллия и висмута от поверхностно-активных загрязнений наиболее эффективно удавалось освободиться прогревом при 623 К с одновременной ионной бомбардировкой поверхности (Ar^+ , 600 эВ, 10 мкА) в течение нескольких часов. После выдержки образца при температуре эксперимента в течение $30-40$ мин, проводился оже-анализ исследуемой поверхности на наличие поверхностно-активных загрязнений. Если последние отсутствовали (или были на минимальном уровне) регистрировался оже-спектр, используемый для качественной и количественной интерпретации, а также проводилось фотографирование профиля капли на мелкозернистые фотопластинки. Температурное равновесие образца обеспечивалось прогревом до температуры эксперимента всех конструктивных элементов сверхвысоковакуумной камеры.

В работе также исследовался оксид таллия. Для исследования был приготовлен образец таллия размером $10 \times 10 \times 1$ мм, который вырезался скальпелем из массивного куска. Полученный образец загружался с помощью системы шлюзования в камеру спектрометра поверхности, где подвергался ионной обработке (Ar^+ , $E = 600$ эВ, 10 мкА/мм²) в течение 100 мин., до тех пор,

пока на спектрах оставались только пики, обусловленные оже-переходами таллия. После ионной очистки поверхности и отжига при 523 К образец подвергался экспозиции в среде чистого сухого кислорода в камере спектрометра. Чистота кислорода контролировалась масс-спектрометром.

Температура поверхности образца во всех экспериментах была комнатной. При ионном травлении Ar^+ , во время записи спектров Оже и при электронном облучении с максимальной энергией $E = 1000$ эВ температура образца не поднималась более чем на 2 град.

При очистке от загрязненностей поверхности натрия и калия лучшие результаты были достигнуты при использовании электронного пучка на основе механизма электронно-стимулированной десорбции. Параметры электронного пучка были $E_p = 1000-2000$ эВ при плотности тока 50 мкА/мм². При таком способе очистки на поверхности жидких металлов и сплавов через 5-10 с облучения не фиксировались оже-пики углерода, а концентрация атомов кислорода составляла <1 ат. % для всех исследованных образцов.

Для возбуждения вторичной электронной эмиссии на исследуемой поверхности использовали коаксиально размещенную во внутреннем цилиндре энергоанализатора «цилиндрическое зеркало» электронную пушку, обеспечивающую пучок электронов с $E_p = 2000$ эВ и плотностью тока 1-10 А/м². При записи спектров использовали плотность тока 1 А/м². Столь существенное снижение плотности первичного тока было вызвано обнаруженными электронно-стимулированными явлениями в образованной оксидной пленке при использовании электронов с плотностью тока более 3 А/м².

Выводы к 2 главе

1. В научно-исследовательской лаборатории создана локальная сеть (сервер + 4 рабочих станции), позволяющая вести и контролировать эксперименты с любой рабочей станции, а также в удаленном режиме.
2. Разработан и изготовлен ключевой синхронный детектор.
3. Разработана и изготовлена плата управления высоковольтным блоком В1-13, используемого в приемном тракте спектрометра поверхности для развертки спектра по энергии.
4. Разработан алгоритм и составлена на языке DELPHI программа управления тормозящим напряжением на энергоанализаторе «цилиндрическое зеркало».
5. На базе 16-разрядного кодека CS4232 разработана схема регистрации полезного сигнала в приемном тракте спектрометра поверхности.
6. Разработан алгоритм и составлена программа регистрации полезного сигнала в ОЖЕ-спектрометре.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние внешних воздействий на состояние поликристаллического серебра

3.1.1. Окисление поликристаллического серебра до и после прогрева в парах воды при температуре 373 К

Подготовка образца после механической обработки (шлифовка, полировка, промывка и сушка) заключалась в выдерживании в парах воды высокой чистоты (порядка 10-20 МОм·см) при 373 К в течение 2 часов. После удаления поверхностно-активных примесей атомарно-чистая поверхность Ag подвергалась воздействию парами воды. По данным ЭОС- и РФЭС-анализа были построены профили распределения компонентов по глубине, из которых следует, что «кислород присутствует не только на самой поверхности, но наблюдается по глубине вплоть до 10-12 нм» (рис. 3.1) [92, 93].

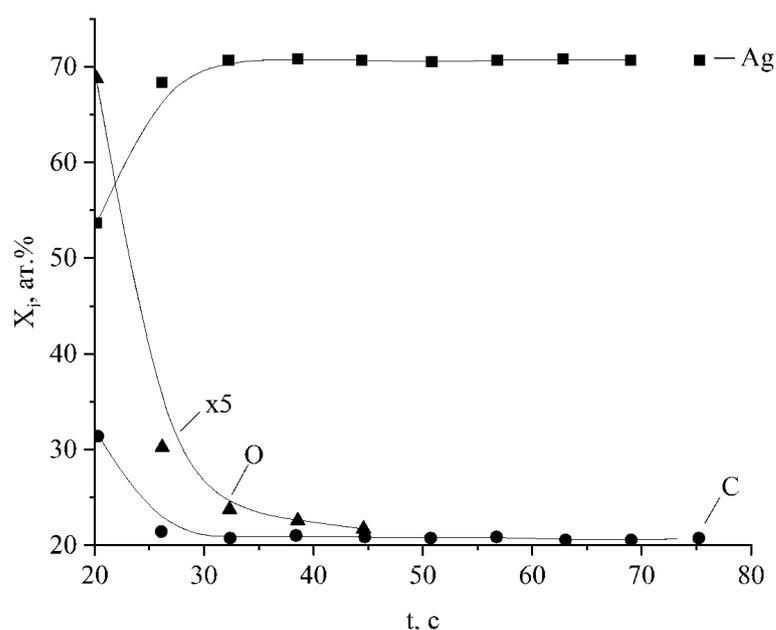


Рис. 3.1. Глубинные профили углерода, серебра и кислорода для серебра, окисленного в парах воды [92, 93].

На полученных РФЭ-спектрах можно наблюдать достаточно широкий пик $O1s$, который позволяет предполагать, что он состоит из нескольких компонент (рис. 3.2). Из литературы [94-96] известно, что в интервале энергий «от 530 эВ до 532 эВ наблюдаются фотоэлектроны молекулярного кислорода, а также кислорода в составе карбонатных, гидроксидных структур и в составе адсорбированной воды». В данной работе, если не считать поверхностные углеродсодержащие соединения, углерод в спектрах обнаружен не был. «Присутствие OH -групп и воды обусловлено внешним воздействием». Поэтому разложение по компонентам $O1s$ может выглядеть так, как представлено на рис.3.2.

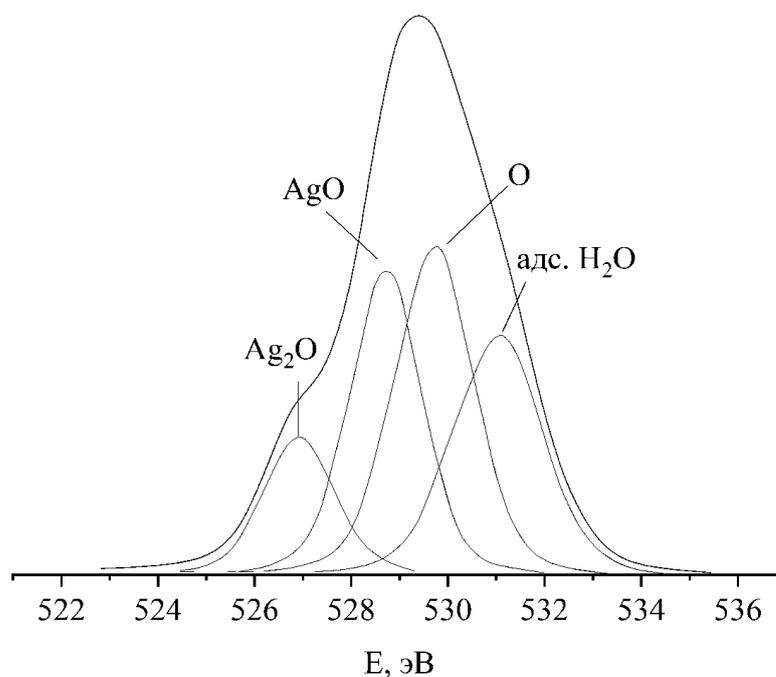


Рис. 3.2. Спектры внутреннего уровня $O1s$ для образца серебра, окисленного в парах воды при 373 К ($H_2O_{адс.}$ – 532.2 эВ, O_2 – 531.1 эВ, AgO – 530.3 эВ, Ag_2O – 528.3 эВ) [92, 93].

На рис. 3.3 демонстрируется распределение указанных компонентов по глубине [92, 93]. Для исследованных точек «практически не меняется концентрация молекулярного кислорода и AgO , в то время как снижается

концентрация гидроксидных групп и адсорбированной воды и возрастает количество Ag_2O ».

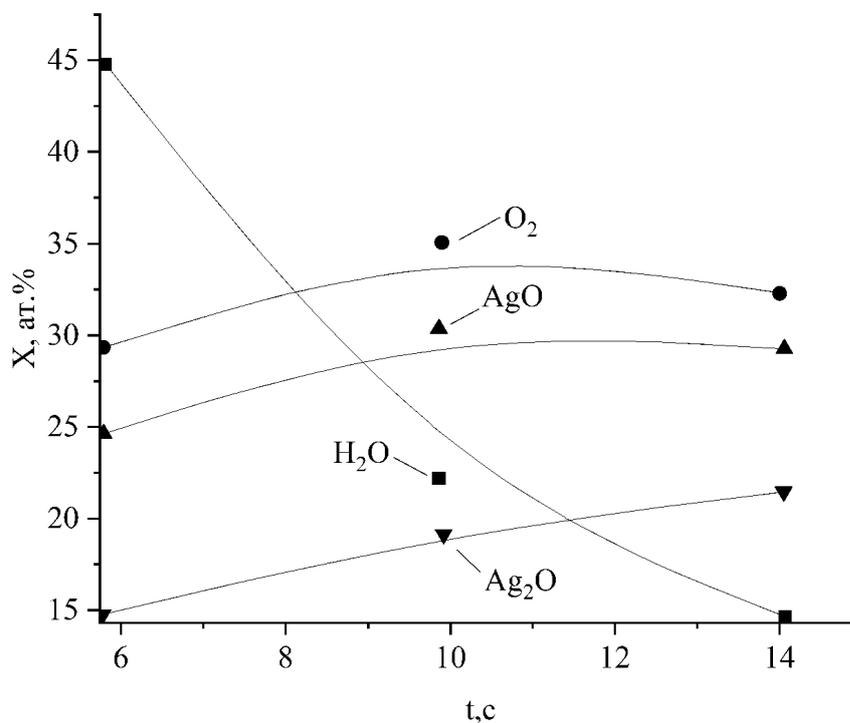


Рис. 3.3. Профиль распределения компонентов пика O1s по глубине [92, 93].

«В спектрах серебра (рис. 3.4) для Ag_{3d} можно выделить три пика с энергией связи первой компоненты: $E_{св}=367.5$ эВ, второй – $E_{св}=367.8$ эВ и третьей – 368.3 эВ. Величина полуширины пиков принималась в соответствии с полушириной пиков чистой серебряной фольги 0.95 эВ». В соответствии с литературными данными пик с меньшим значением энергии связи был отнесен к серебру в составе оксида AgO [94, 97]. Второй пик можно приписать к Ag_2O , а третий пик соответствует нуль-валентному состоянию серебра. «На РФЭ-спектрах также наблюдался дублет, обусловленный электронными оже-переходами $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$, вызванными фотоэмиссией электронов» [92, 93].

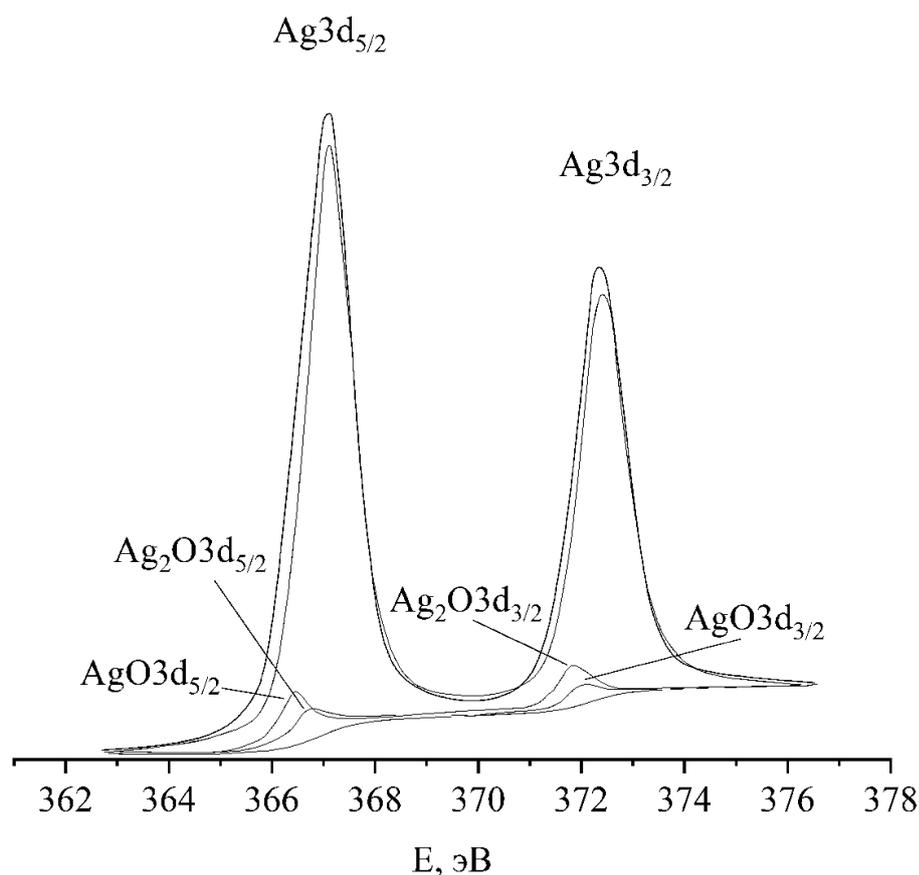


Рис. 3.4. Спектры $Ag3d$ с разложением по компонентам, полученные после обработки в парах воды при 373 К [92, 93].

Как правило, оже-линии более чувствительны к изменению валентного состояния атома и проявляют не только заметный химический сдвиг, но также изменяют свою форму. В нашем случае энергетический сдвиг составил 0.2 эВ в сторону меньших энергий.

Таким образом, из нашего анализа следует, что в исследуемой области присутствует атомарный кислород в составе AgO и Ag_2O , молекулярный кислород, гидроксильные группы и вода, а также серебро в нуль-валентном состоянии. Обращает на себя внимание, что содержание Ag^0 значительно превышает концентрацию серебра в связи $Ag-O$ (рис. 3.4), в то время как концентрация кислорода в составе AgO и Ag_2O значительно выше (рис. 3.2).

Подобные различия в интенсивностях компонент спектров серебра и кислорода позволяют связать «нуль-валентное состояние серебра с энергией связи $Ag3d_{5/2}$ (368.3 эВ) с состояниями кислорода, характеризующимися

энергиями 530-532 эВ, которые могут быть отнесены к неэквивалентным формам кислорода в структурах $\text{Ag}^0\text{-O}_x$. Это могут быть различные ассоциированные формы кислорода: пероксидные, супероксидные, озонидные» [98].

3.1.2. Влияние паров воды на состояние поверхности серебра

Подготовка образца серебра после механической обработки заключалась «в выдерживании в парах воды высокой чистоты (порядка 10-20 МОм·см) при 1073 К в течение 2 ч.». Для поддержания необходимого парциального давления водяных паров воду подогревали до 353 К [99-101]. После загрузки образца в камеру спектрометра и стравливания углеродсодержащего слоя была получена атомарно-чистая поверхность образца, обзорный спектр которого приведен на рис. 3.5.

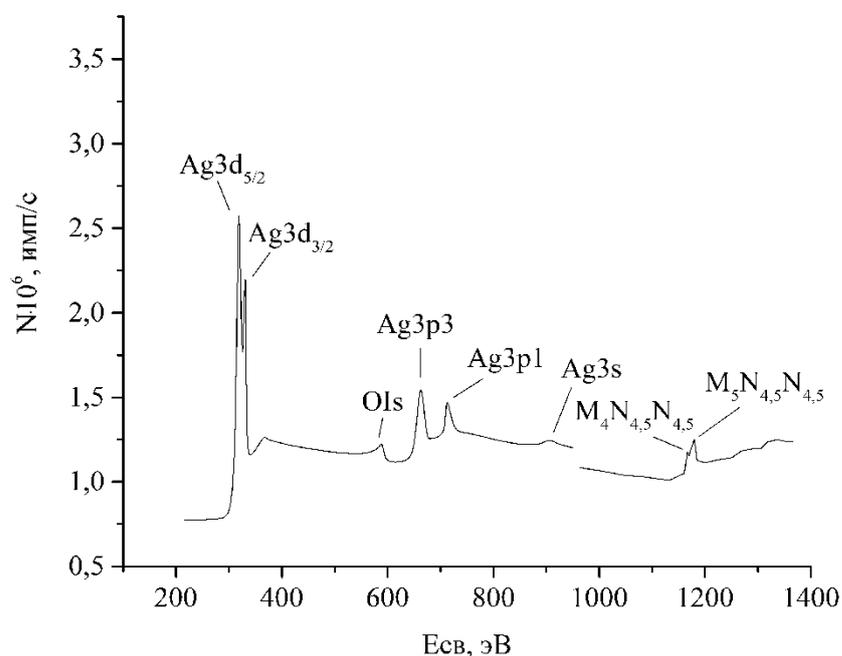


Рис. 3.5. Обзорный РФЭ-спектр после стравливания углеродсодержащего слоя [99].

По данным ЭОС и РФЭС-анализа были построены профили распределения компонентов по глубине, из которых следует, что «кислород присутствует не только на самой поверхности, но наблюдается по глубине до 8 нм (рис. 3.6)» [99-101].

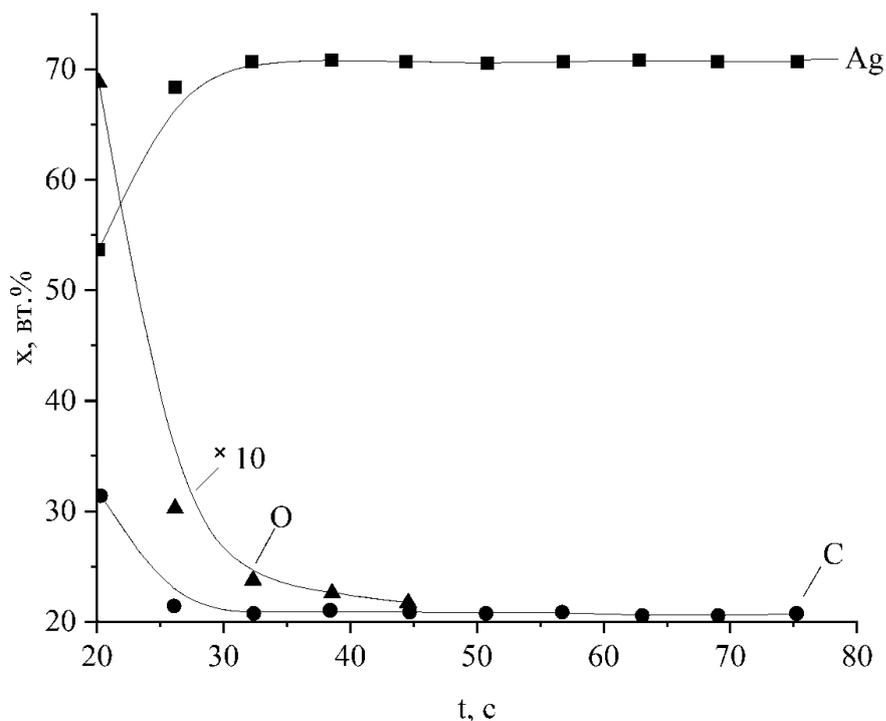


Рис. 3.6. Глубинные профили углерода, серебра и кислорода для серебра, окисленного в парах воды [100].

На спектре, полученном с атомарно-чистой поверхности образца (10 с на рис. 3.7), наблюдался пик кислорода 1s с максимумом около 531.08 эВ (рис. 3.7, кривая 1). Его полуширина на половине высоты (ПШПВ), равная 2.0 эВ, дает основание считать, что он может состоять из нескольких компонент. Эта область спектра характерна для молекулярных форм кислорода. Следует отметить, что «кислород в составе карбонатных, гидроксидных структур и в составе адсорбированной воды также характеризуется пиками в этой области» [94-96]. «Присутствие ОН-групп и воды не исключено», однако вклад этих состояний должен быть незначителен, так как камера, в которой проводились эксперименты многократно отжигалась» [99-101].

На следующих спектрах (20, 30, 40 с на рис. 3.6) «присутствовал пик $O1s$ уже с ПШПВ = 1.5 эВ (рис. 3.7, кривая 2), имеющий максимум при 530.28 эВ, который типичен для атомарного кислорода в составе Ag_2O » [94, 101, 102].

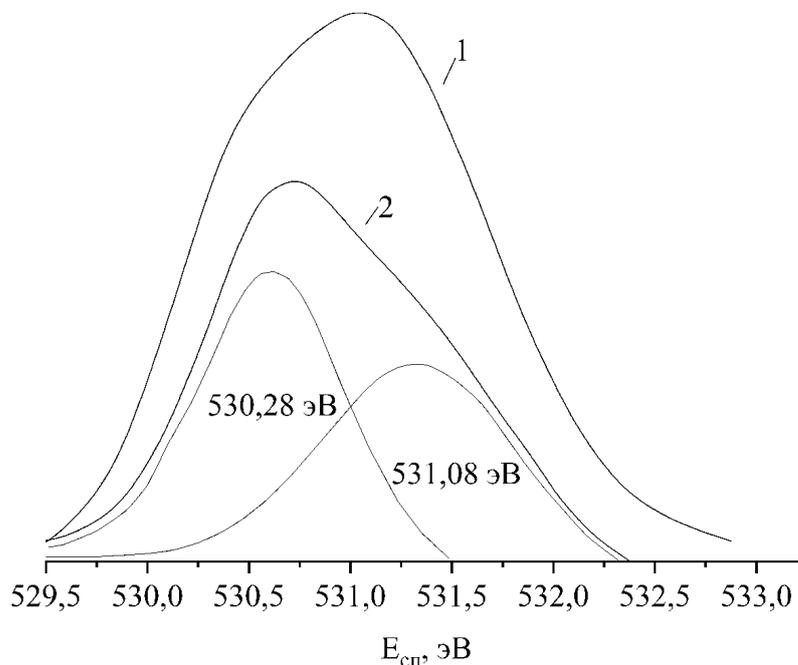


Рис. 3.7. Профиль пика $1s$ O через 10 с ионного травления (1), через 20 с ионного травления (2). Тонкими линиями показан результат компонентного анализа [101].

«Величина спин-орбитального расщепления $Ag\ 3d_{3/2,5/2}$ составила 6.2 эВ». В РФЭС при определении валентного состояния атомов в основном учитывается энергетическое положение основных линий, однако серебро – это один из элементов, «химический сдвиг основных линий которого в окисленном состоянии незначителен». Мы наблюдали энергии связи $3d$ -уровня, близкие к 368.3 эВ, что характерно для Ag_2O и некоторых других соединений серебра [98].

На РФЭ-спектрах также наблюдался дублет, обусловленный электронными оже-переходами $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$, вызванными фотоэмиссией электронов. Как правило, оже-линии более чувствительны к изменению валентного состояния атома и проявляют не только заметный химический

сдвиг, но также изменяют свою форму. В нашем случае энергетический сдвиг составил 0.2 эВ в сторону меньших энергий и наблюдался только в присутствии на поверхности углеродсодержащих соединений по сравнению с металлическим состоянием. Помимо этого, «профиль пика $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$ в присутствии углерода отличался от прочих аномалией при 346.62 эВ, как показано на рис. 3.8» [99-101].

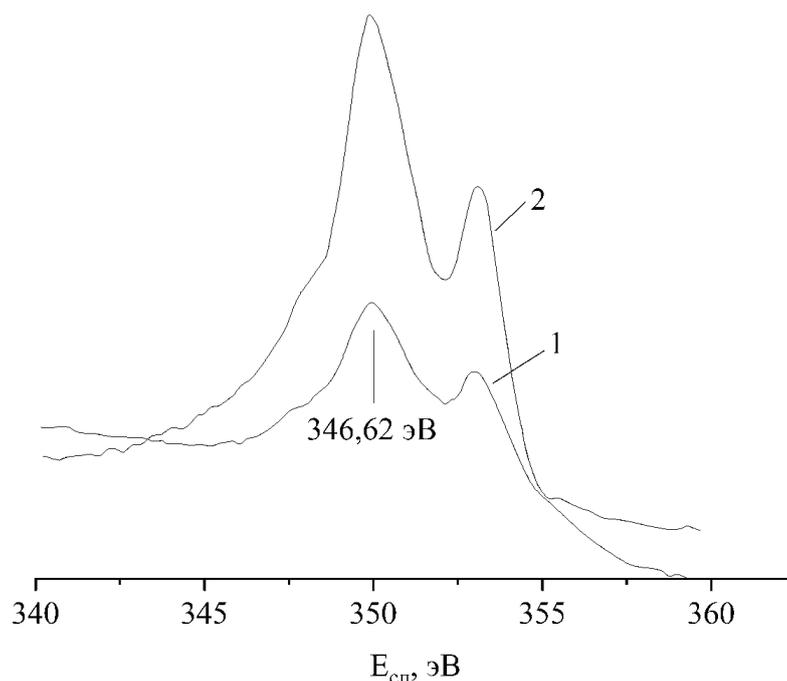


Рис. 3.8. Профили оже-пиков $Ag M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$ до ионного травления (1) и после ионного травления (2) [101].

Таким образом, окисление в парах воды при атмосферном давлении и $T = 1073$ К массивных образцов поликристаллического серебра не приводит к образованию объемных структур с высоким содержанием кислорода, близким к стехиометрии оксидов серебра. Было показано, что в наших экспериментальных условиях на поверхности образуется молекулярный адсорбированный кислород, а в приповерхностных слоях – кислород, растворенный в октаэдрических пустотах серебра, с РФЭ-спектром, типичным для атомарного кислорода в составе Ag_2O .

3.1.3. Окисление поверхности серебра ионами кислорода

После механической обработки (шлифовка, полировка пастой ГОИ и алмазной пастой АСМ12/1 ПВМХ), промывки в полярных и неполярных растворителях, воде и сушки при 473 К в течение 60 мин образец серебра загружали в камеру спектрометра.

После получения атомарно-чистой поверхности образца и ее анализа производили бомбардировку ионами кислорода с энергиями 100-300 эВ (5 мкА/см²) в течение 2 ч с последующей регистрацией оже- и РФЭ-спектров и ионным профилированием на глубину 10 нм с шагом 2 нм. Анализ глубинного профиля образца после воздействия ионами кислорода не показал особых изменений в спектрах. Также не наблюдалось каких-либо изменений в энергии бомбардирующих ионов кислорода, если не считать некоторого «уменьшения ПШПВ РФЭ-пиков серебра и кислорода с увеличением энергии ионов кислорода» [103-106].

На рис. 3.9 приведены O 1s- и Ag 3d-области РФЭ-спектров. До воздействия ионами кислорода «пики O 1s на спектрах не наблюдались» [103]. После бомбардировки поверхности образца ионами O⁺ при комнатной температуре можно было идентифицировать «три различных вида кислорода (рис. 3.9, а), в соответствии с положениями пиков O 1s при энергиях связи 532, 530.5 и 529.8 эВ. Причины появления пиков O 1s описаны в литературе и привязаны к различным компонентам». Близкий по энергии пик при 531.7 эВ, который возникает только при комнатной температуре, обычно привязывается к ОН-группам, возникающим из-за остаточной воды в рабочей камере спектрометра [107]. В нашем случае «вклад ОН-состояний должен быть незначительным», так как камеру, в которой проводили эксперименты отжигали, а эксперименты проводили после прогрева образцов при 473 К. Следует заметить, что в интервале энергий от 531 до 532 эВ наблюдаются также фотоэлектроны молекулярного кислорода [108, 109], поэтому пик 532.2 эВ мы отнесли к O₂.

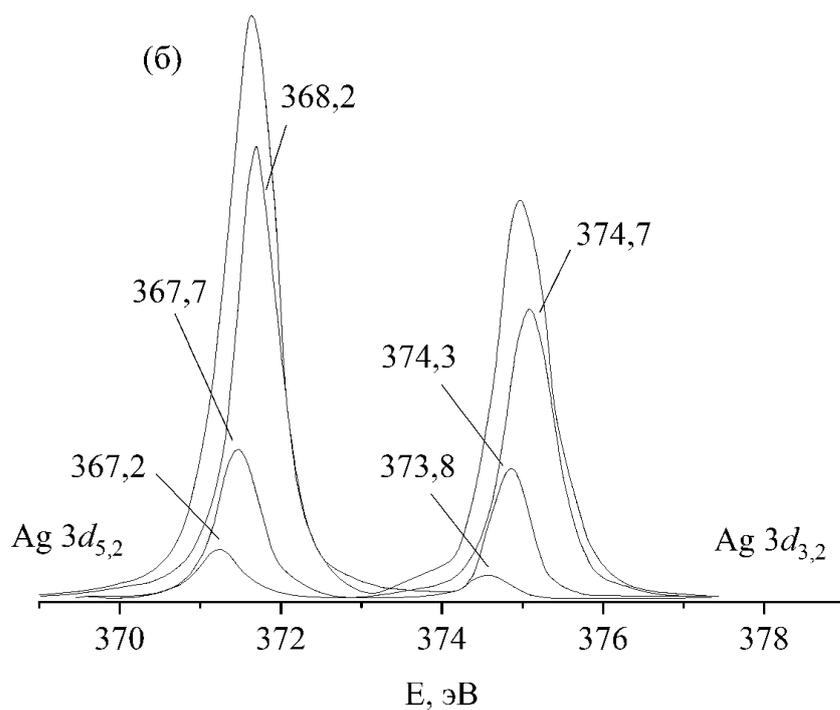
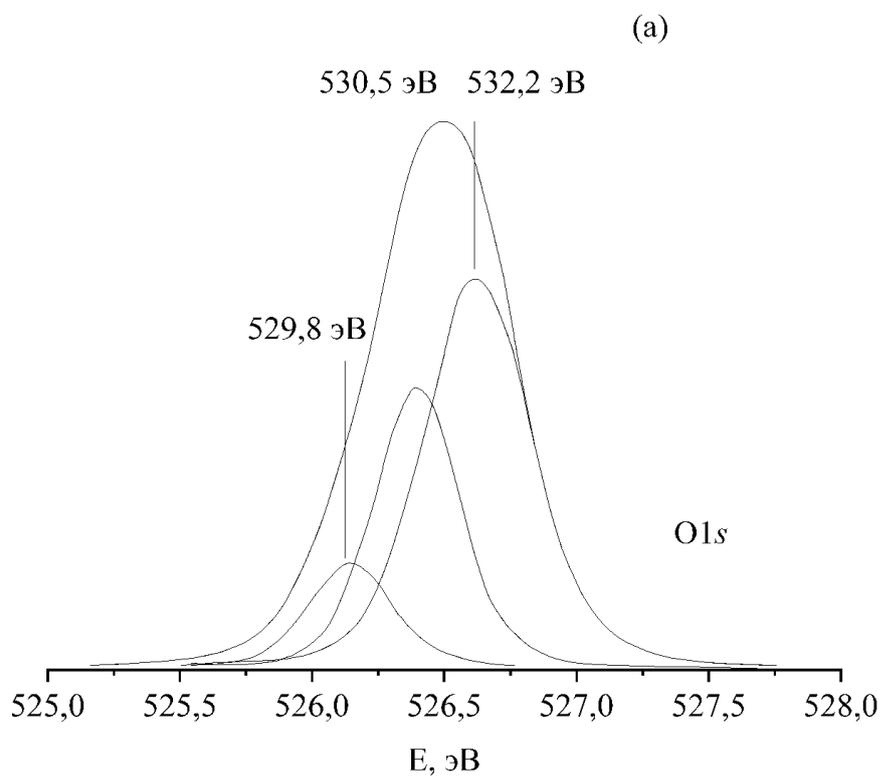


Рис. 3.9. Спектры O 1s (а) и Ag 3d (б) с компонентным разложением, полученные после бомбардировки поверхности серебра ионами кислорода (100 эВ, 5 мкА/см²) в течение 2 ч [103].

«Пик с энергией 530.5 эВ можно отнести к атомарному кислороду на поверхности и в приповерхностных слоях, а при энергии 529.8 эВ – к оксиду Ag_2O » [98].

В спектрах серебра (рис. 3.9, б) для $\text{Ag } 3d_{5/2}$ также можно «выделить три пика с энергиями связи $E_{\text{св}} = 367.2, 367.7$ и 368.2 эВ». В соответствии с литературными данными, пик с меньшим значением энергии связи был отнесен к серебру в составе оксида AgO [94, 110]. Второй пик можно приписать к Ag_2O , а третий пик соответствует нуль-валентному состоянию серебра. Выполненный нами компонентный анализ показал, что после обработки поверхности ионами кислорода энергия связи на $\text{Ag } 3d_{3/2}$ возрастает на 0.6 эВ для Ag_2O и AgO , а для $\text{O } 1s$ на 0.5 эВ (см. табл. 3.1) [104].

Таблица 3.1.

Данные РФЭС-исследований и температуры разложения оксидов для поликристаллического серебра [104]

$E_{\text{св}}, T_{\text{разл}}$	Ag	Ag_2O	AgO	Примечание
$E_{\text{св}}(\text{Ag } 3d_{3/2}), \text{эВ}$	374.2	373.8*	373.2*	Для атомарно-чистой и окисленной поверхности
$E_{\text{св}}(\text{Ag } 3d_{5/2}), \text{эВ}$	368.2	367.8*	367.2*	
$E_{\text{св}}(\text{O}1s), \text{эВ}$	-	529.2*	528.6*	
$T_{\text{разл}}, \text{К}$	-	570	400-500	После бомбардировки ионами кислорода с энергией 100-300 эВ
$E_{\text{св}}(\text{Ag } 3d_{3/2}), \text{эВ}$	374.7	374.3	373.8	
$E_{\text{св}}(\text{Ag } 3d_{5/2}), \text{эВ}$	368.2	367.7	367.2	
$E_{\text{св}}(\text{O}1s), \text{эВ}$	-	529.8	-	

*Данные [96]

Данные (рис. 3.10, а) демонстрируют валентную зону Ag на спектре для атомарно-чистой поверхности серебра (кривая 1) и после бомбардировки образца ионами кислорода (кривая 2) [105]. Участок от уровня Ферми (E_F) до 3.8 эВ обусловлен в основном эмиссией $\text{Ag } 5s$ [111, 112]. Интервал от 3.8 до 9.0 эВ в основном связан с состояниями $\text{Ag } 4d$.

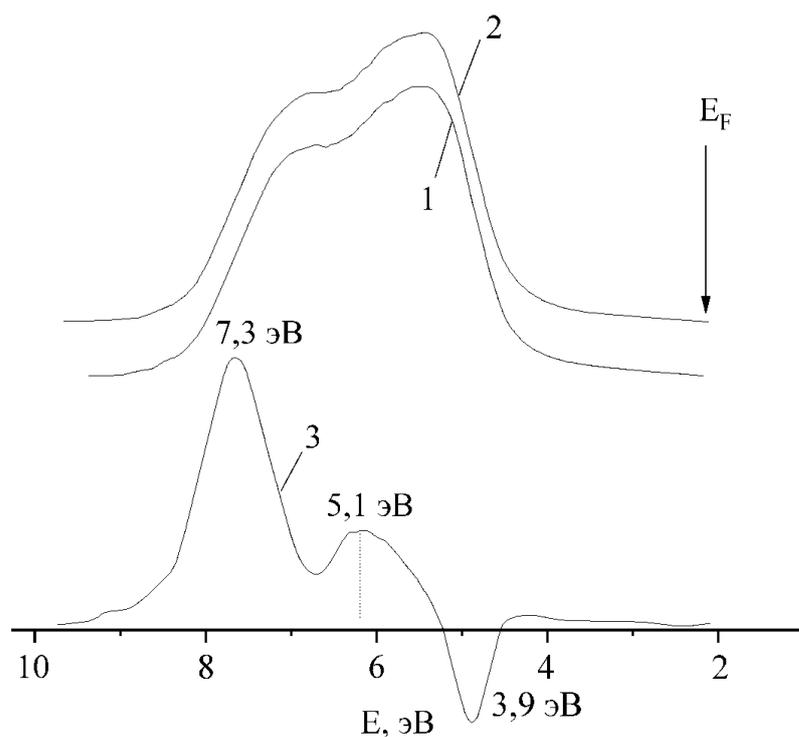


Рис. 3.10. Спектры валентной зоны серебра в диапазоне 0-10 эВ для чистого серебра (1) и после облучения ионами кислорода (2), а также разностный спектр (3) [105].

Видно, что различия в спектрах, обусловленные присутствием кислорода в поверхностных слоях образца, наблюдаются в интервале от E_F до 9.0 эВ. Поэтому мы приводим разностный спектр в этой области энергий (рис. 3.10, б), рассчитанный вычитанием спектра, полученного с атомарно-чистой поверхности серебра, из нормированного по максимуму пика Ag 4d, полученного после бомбардировки ионами кислорода [105].

Разностный спектр (рис. 3.10, б) обнаруживает четыре основные области с положительными и отрицательными выбросами: 7.3, 6.1, 5.1, 3.9 эВ. Наблюдаемый на разностном спектре пик при 5.1 эВ отмечался ранее в нескольких исследованиях [26, 113-115], авторы которых эту особенность приписывали энергетической деформации Ag 4d, обусловленной взаимодействием атомов серебра с атомарным кислородом [111, 112]. В [108] было показано, что интервал между 6.0 и 8.0 эВ перекрывается пиком газовой фазы, состоящей из молекулярного кислорода, поэтому различия в спектрах в

нашем случае можно объяснить присутствием на поверхности молекул кислорода в результате рекомбинационных процессов. Появление пика при 3.9 эВ может быть связано, как с состоянием $O 2p$, так и со смещенным по энергии состоянием $Ag 4d$ [26, 111, 112].

Эффект ионной обработки серебра проявлялся «также в сдвиге пика $Ag 3d_{3/2}$ в сторону больших энергий на 0.5 эВ, при неизменном энергетическом положении $Ag 3d_{5/2}$, что свидетельствует об увеличении спин-орбитального расщепления для $Ag 3d_{5/2} - Ag 3d_{3/2}$ » (рис. 3.11) [106].

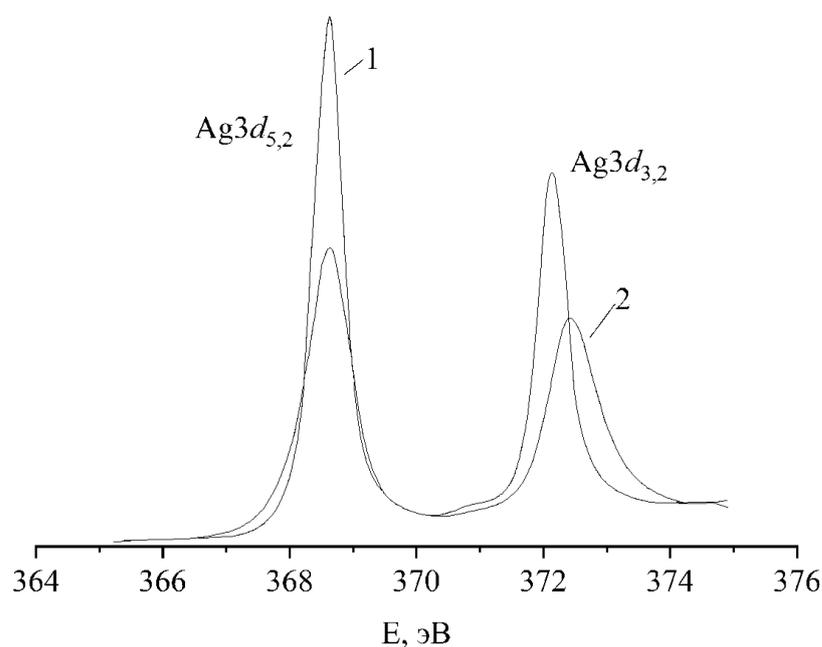


Рис. 3.11. Спектры $Ag 3d$, полученные для атомарно-чистой поверхности серебра (1) и после обработки ее ионами кислорода (100 эВ, 5 мкА/см²) в течение 2 ч (2) [106].

Таким образом, после бомбардировки ионами кислорода в анализируемых поверхностных слоях серебра присутствует атомарный кислород в составе AgO и Ag_2O , молекулярный кислород, а также серебро в нуль-валентном состоянии.

Из приведенных спектров (рис. 3.10) видно, что амплитуды пиков, отнесенных к молекулярному кислороду и AgO , преобладают над $Ag-O$.

Подобные различия интенсивностей компонент спектров серебра и кислорода «позволяют связать нуль-валентное состояние серебра с состояниями кислорода, характеризующимися энергиями связи 531-533 эВ, так как появление на спектре пиков с $E_{O1s} > 531$ эВ указывает на возможность образования ассоциативных форм кислорода на серебре» [26]. Помимо этого, наблюдалось смещение пика $Ag\ 3d_{3/2}$ в сторону больших энергий на 0.5 эВ с соответствующим увеличением спин-орбитального расщепления для $Ag\ 3d_{5/2}-Ag\ 3d_{3/2}$, не характерным для структур типа Ag-O.

Подобные энергетические сдвиги на спектрах обычно интерпретируются изменением локальной электронной плотности, вызванным двумя факторами: либо различием в химическом окружении атома, либо различием в плотности серебра вследствие внедрения в поверхностный слой атомов кислорода [103-106]. «При окислении серебра линия $Ag\ 3d$ сдвигается в сторону меньших энергий связи (около 0.5 эВ при окислении AgO до Ag^+ и Ag^+ до Ag_3^+)» [107]. В нашем же случае смещение на 0.5 эВ наблюдалось в сторону больших значений $Ag\ 3d_{3/2}$.

Похожий результат был получен в [117], где показано, что «энергия связи на 3d-уровне окисленных наночастиц серебра превосходит на 0.3-0.5 эВ значения», характерные для массивного серебра, причем подобный эффект в виде положительных сдвигов фотоэлектронных линий относительно массивного серебра начинается с размеров менее 15-20 нм.

Полученные нами результаты можно интерпретировать следующим образом. Очевидно, что активированная ионной бомбардировкой поверхность серебра кардинально отличается от регулярной наличием многочисленных дефектов. Именно в этих условиях образуется подповерхностный слой кислорода, и именно на таких образцах в [98] было зафиксировано «преобразование нуклеофильного кислорода в составе Ag-O в электрофильный кислород», т.е. связанный неполяризованный кислород, эффективный заряд которого близок к нулю.

По мере насыщения поверхности и подповерхностных слоев кислородом и окисления серебра в условиях ионной бомбардировки происходит «существенное ослабление связей Ag-O и стимулируется образование структур» [26], которые могут быть отнесены к различным ассоциированным формам кислорода в кластерных структурах AgO-O_x – пероксидным, супероксидным, озонидным [98].

Таким образом, в отличие от плазменной обработки поверхности поликристаллического серебра, после которой, в основном, образуются соединения Ag-O, бомбардировка серебра моноэнергетическими ионами кислорода приводит преимущественно к формированию кластерных структур.

3.2. Состояние поверхности индия после контакта с кислородом в различных состояниях

3.2.1. Исследование поверхности индия после экспозиции в среде кислорода

Исследования проводили на сверхвысоковакуумном оже-спектрометре [81]. В работе использовался поликристаллический индий с чистотой 99.9999 ат.%. Поверхность исследуемого образца предварительно подвергали механическому и электролитическому полированию, а затем очищали в условиях сверхвысокого вакуума травлением ионами Ag⁺ с E_к=600 эВ (3 мкА/см²) при комнатной температуре в течение 60 мин. Критерием завершения процесса очистки было отсутствие на оже-спектрах пиков углерода и кислорода. Для удаления дефектов, возникающих в процессе ионной обработки образца, «отжигали при 413 К в течение нескольких часов» [81, 117, 118].

Для возбуждения вторичной электронной эмиссии с исследуемой поверхности использовали коаксиально размещенную во внутреннем цилиндре энергоанализатора «цилиндрическое зеркало» электронную пушку,

обеспечивающую пучок электронов с $E=2000$ эВ и плотностью тока $1-10$ А/м². При записи спектров использовали плотность тока 1 А/м². Столь существенное снижение плотности первичного тока вызвано обнаруженными электронно-стимулированными явлениями в образованной оксидной пленке при использовании электронов с плотностью тока более 3 А/м².

Окисление поверхности индия производилось при комнатных температурах напуском кислорода с помощью «тонкого» натекателя. Состав остаточного газа и кислорода в предварительной и рабочей камерах контролировали масс-спектрометром ИПДО-2. Давление кислорода контролировалось манометром МИ-27 вакуумметра ВИ-14. Парциальное давление других газов не превышало $2\div 3\%$ от уровня давления кислорода во время эксперимента. Доза кислорода оценивалась в Ленгмюрах ($1 \text{ L} = 133 \cdot 10^{-6}$ Па) и максимальный флюенс составлял $5000 \text{ L} \cdot 0000000$

Оже-анализ показал, что для чистого индия характерны ярко выраженный дублет оже-пику MNN-серии – $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ (пик А – $411,0$ эВ), $M_{V}N_{4,5}N_{4,5}$ (пик В – $403,4$ эВ) обусловленный спин-орбитальным расщеплением M_4 , M_5 на величину 7.6 эВ, пики – D (391.7 эВ), 380.1 эВ и слабый пик С с энергией 395.1 эВ (рис. 3.12) [117, 118].

Пик С очень незначителен и исчезает даже при небольших выдержках в сверхвысоком вакууме. В [123] были выполнены расчеты энергии объемных плазмонов для In в приближении свободных электронов которая составила 11.7 эВ. Как известно, энергия поверхностного плазмона в $\sqrt{2}$ раз меньше энергии объемного плазмона и составляет 8.3 эВ. Сравнивая данные [123] с нашими спектрами можно утверждать, что энергетическое положение пику ниже M-линий, соответствует образованию объемного и поверхностного плазмонов. Энергетическое положение пика при 380.1 эВ (пик Е), по-видимому, обусловлено потерями, вызванными образованием двойного поверхностного плазмона. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [123].

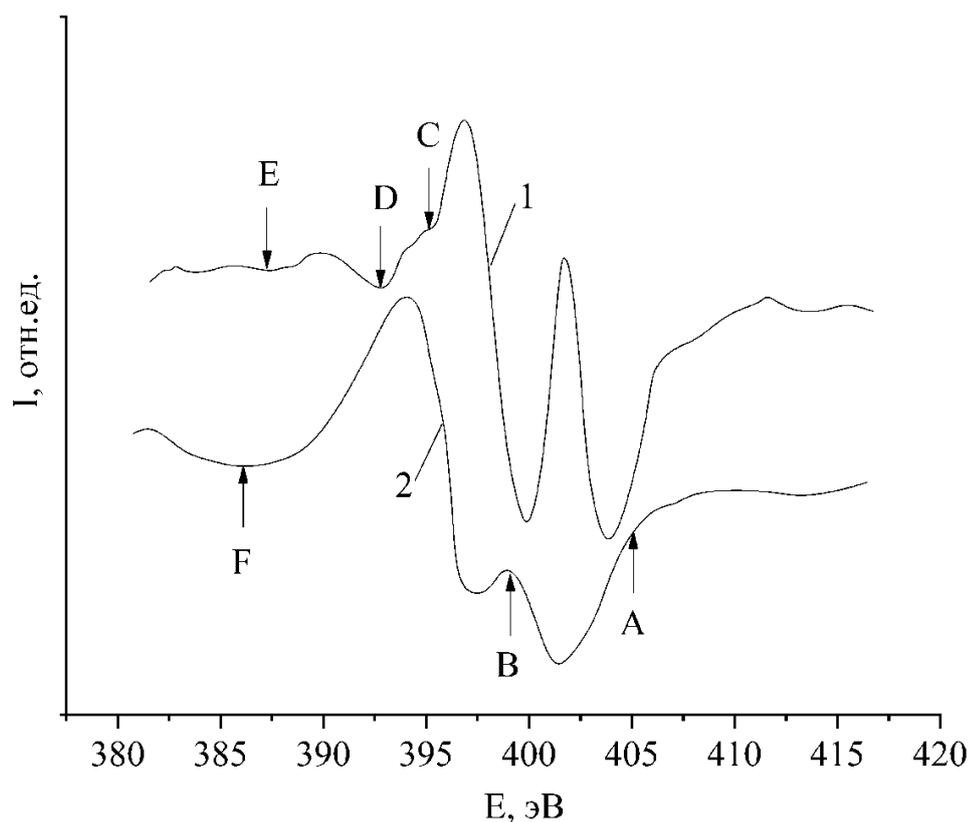


Рис. 3.12. Оже-спектры поверхности индия: 1 – атомарно-чистая поверхность, 2 – после экспозиции в среде кислорода (5000 L), Пик А – $M_{V}N_{4,5}N_{4,5}$, пик В – $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$, С – поверхностный плазмон, D – объемный плазмон, E – двойной объемный плазмон [117].

Эксперименты показали, что начальная адсорбция кислорода на поверхность In не приводит к изменению формы и энергетического положения оже-пигов М-серии и пиков плазмонных потерь. Однако для последних наблюдается резкое уменьшение амплитуды (рис. 3.13) [117, 118].

Пик С, обусловленный появлением поверхностного плазмона исчезает практически полностью при дозах кислорода 1-2 L, а пики E, D – при экспозициях кислорода 250 и 600 L соответственно (рис.3.13, кривые 1, 2).

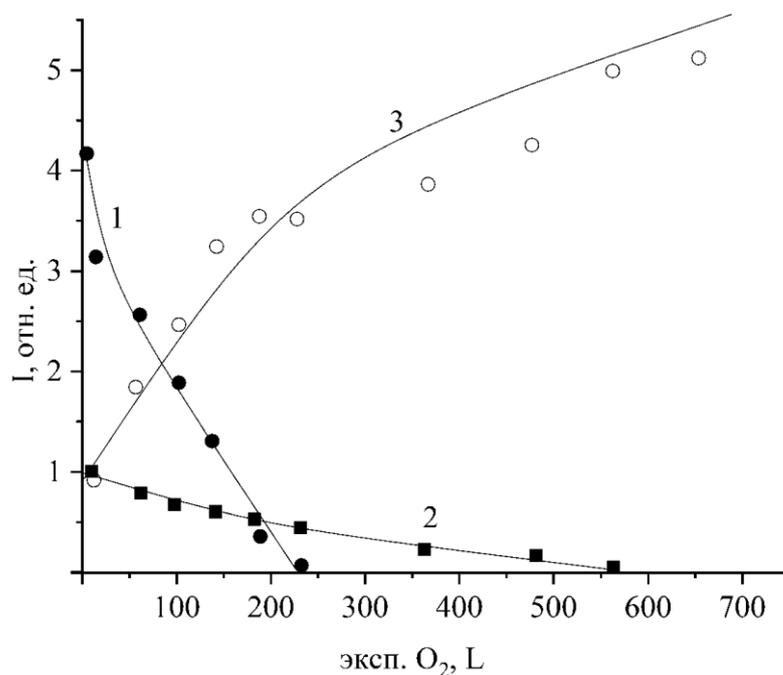


Рис. 3.13. Зависимости интенсивностей пиков объемных плазмонов (кривая 1 – пик E, кривая 2 – пик D) и оже-линии KLL кислорода (кривая 3) от времени экспозиции поверхности индия в среде кислорода (0-1000 L) [118].

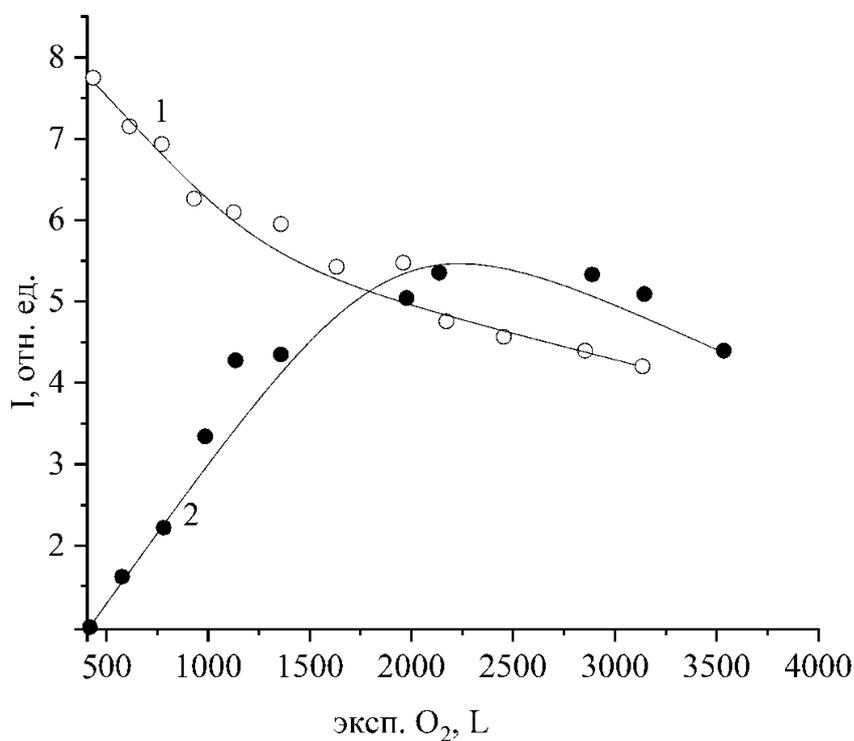


Рис. 3.14. Зависимости интенсивностей пиков индия $M_V N_{4,5} N_{4,5}$, (кривая 1) и пика F (кривая 2) от времени экспозиции поверхности индия в среде кислорода (0 – 5000 L) [117].

Одновременно на поверхности образца наблюдается монотонный рост концентрации кислорода (рис. 3.13, кривая 3). Дальнейшая экспозиция в среде кислорода приводит к смещению по энергии оже-линий MNN на 4.4 эВ в сторону меньших энергий (рис. 3.12, спектр 2). И, начиная с экспозиции в 500 Ленгмюр (рис. 3.14), на спектрах появляется широкий пик F, который, по-видимому, обусловлен суперпозицией плазмонных потерь на In и In₂O₃, амплитуда которого вначале растет, а затем снижается, начиная с 3000 L.

Полученные результаты не вызывают проблем в интерпретации. Действительно, кислород, как более электроотрицательный элемент, адсорбируясь на поверхность металла, будет заряжен отрицательно. Взаимодействуя с атомами на поверхности металла, он будет внедряться в приповерхностный слой. Очевидно, что характер и скорость процесса будет зависеть от величины теплоты испарения металла и энергии взаимодействия адатома с подложкой [124].

Уменьшение амплитуды пика F с экспозицией в среде кислорода, начиная с 3000 L, можно объяснить тем, что оксидный слой состоит из In₂O₃+In+O причем компоненты перемешаны не хаотически, а располагаются более или менее упорядоченно следующим образом: в начале слой In₂O₃+In, который завершается слоем адсорбированного кислорода. В этом случае уменьшение амплитуды пика плазмонных потерь F на конечной стадии образования окисного слоя можно связать с появлением слоев химически несвязанного кислорода, толщина которого соизмерима со средней длиной свободного пробега MNN-электронов Оже In – 0.68 нм [124].

Похожие результаты были получены нами и при окислении индия в среде кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре. В этом эксперименте окисление поверхности образца производилось *in situ* в камере предварительной подготовки после получения атомарно-чистой поверхности в сверхвысоковакуумной камере спектрометра. Полученные результаты приведены на рис. 3.15, на котором кривая 1 характеризует изменение

концентрации кислорода на поверхности со временем выдержки в среде кислорода, а кривая 2 – химический сдвиг по энергии ΔE MNN-пиков.

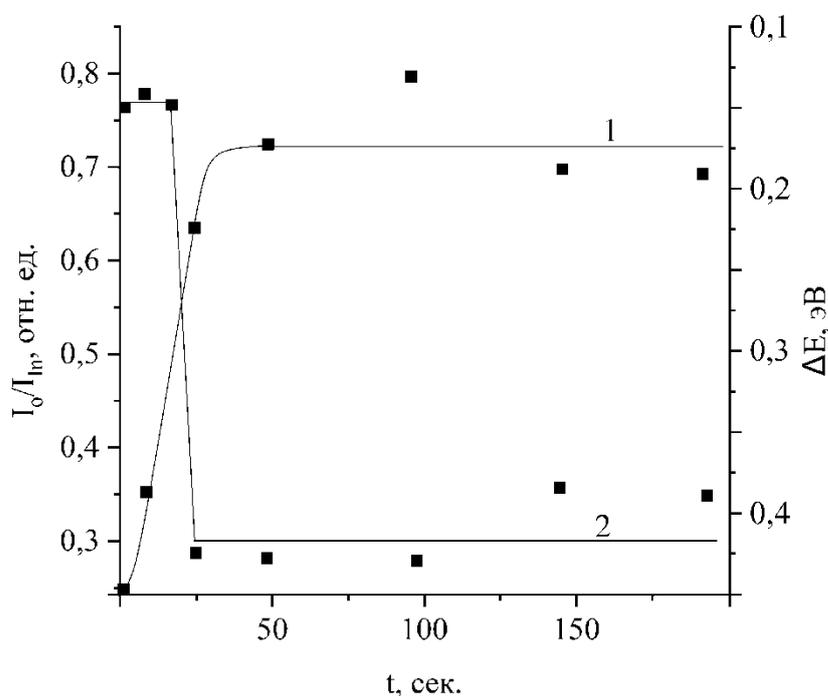


Рис. 3.15. Зависимости отношения интенсивностей оже-пиков I_O/I_{In} (кривая 1) и смещения по энергии оже-пика индия MNN (кривая 2) от времени выдержки атомарно-чистой поверхности индия в среде кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре [117, 118].

Обращает внимание, что смещение этого пика меньше на 0.4 эВ от полученного значения при флюэнсе 5000 L. Известно [81], что на энергетические положения оже-пиков влияют изменение положения уровня Ферми и зарядка поверхности образца. Поэтому для обоих случаев был рассчитан параметр Вагнера, свободный от влияния указанных величин. Для индия он равен сумме кинетической энергии самой интенсивной оже-линии In $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ и энергии связи основной линии In $3d_{5/2}$ [81]. Для свободной поверхности индия параметр составил 855.3 эВ, а для In_2O_3 – 851.3 эВ (табл.3.2). Как следует из полученных данных, при одинаковых параметрах Вагнера для двух состояний (экспозиция в 5000 L и при атмосферном давлении) положение MNN-пиков отличается на 0.4 эВ [117, 118].

Таблица 3.2.

Значения энергии связи на уровнях $3d_{5/2}$, оже-пика $M_{VI}N_{45}N_{45}$ и параметра Вагнера для разных состояний индия [117, 118]

Состояние	$M_{IV}N_{45}N_{45}$, эВ	$E, 3d_{5/2}$, эВ	параметр Вагнера, эВ
In	411.0	444.3	855.3
Окисление 5000 L	406.6	444.7	851.3
Окисление при атм. давлении	407.0	444.7	851.3

Этот результат можно связать с эффектами зарядки поверхности образца при экспозиции в кислороде 5000, то есть большей электропроводностью оксидной пленки, полученной при атмосферном давлении.

3.2.2. Окисление поверхности индия бомбардировкой ионами кислорода

В качестве мишеней использовали пластину $1.0 \times 1.0 \text{ см}^2$ толщиной 1.0 мм из поликристаллического индия (99.999 ат. %) и спрессованный на индиевой пластине тех же размеров порошок In_2O_3 , который получался прогревом металла выше 1073 К, когда он горит на воздухе с образованием оксида индия: $4\text{In} + 3\text{O}_2 = 2\text{In}_2\text{O}_3$.

Во всех случаях эксперименты начинались с атомарно-чистой поверхности индия и выполнялись в следующей последовательности. Вначале изучали поверхность чистого In, после чего анализировали спектры порошка In_2O_3 , впрессованного в пластину индия. И, наконец, подвергалась анализу атомарно-чистая поверхность In после бомбардировки ионами кислорода [125-127].

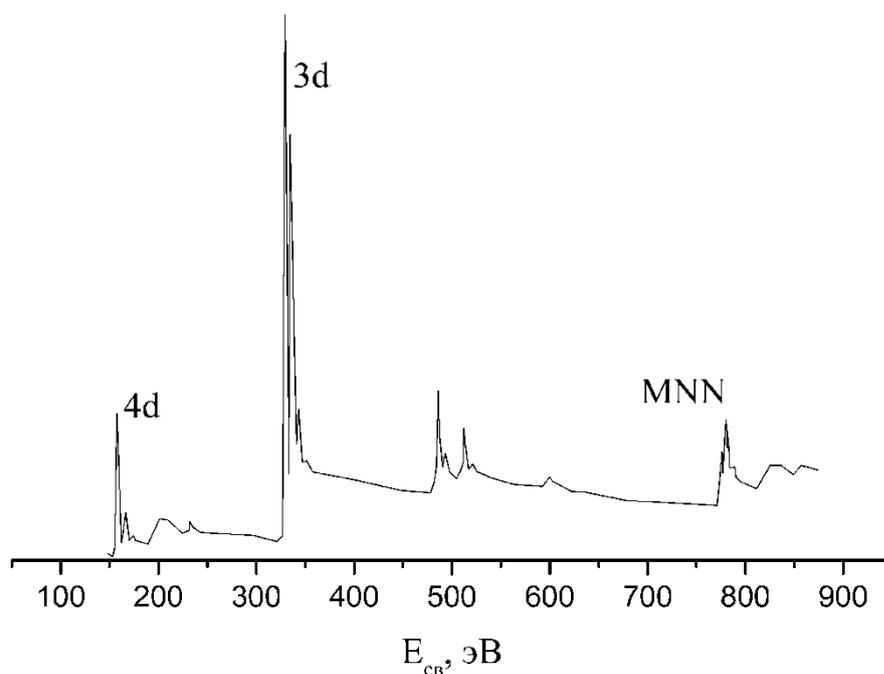


Рис. 3.16 Обзорный РФЭ-спектр атомарно-чистой поверхности индия [125].

Несмотря на то, что поверхность In изучена достаточно подробно [32-39], представлялось целесообразным провести в настоящей работе исследование свойств поверхности индия и его оксида, прежде чем приступить к изучению особенностей поверхности после взаимодействия с ионами кислорода. Обзорные РФЭ-спектры атомарно-чистой поверхности In позволили помимо прочих выявить линии In 3d, In 4d (рис. 3.16). Особенностью переходных 4d-металлов, к которым относится индий, является наличие ярко выраженного дублета оже-пиков $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ (411.0 эВ), $MVN_{4,5}N_{4,5}$ (403.4эВ), обусловленных спин-орбитальным расщеплением M_4 , M_5 на величину 7.6 эВ. Также для чистой поверхности характерно наличие тонкой структуры, обусловленной оже-переходами $M_{III}N_I N_I$ (405.3 эВ) и $L_I L_{III} O_{23}$ (406.3 эВ) [29]. Для In_2O_3 и образца после воздействия ионами кислорода на РФЭ- и оже-спектрах кроме перечисленных появлялся пик O 1s и на оже-спектрах – O KLL [125-127].

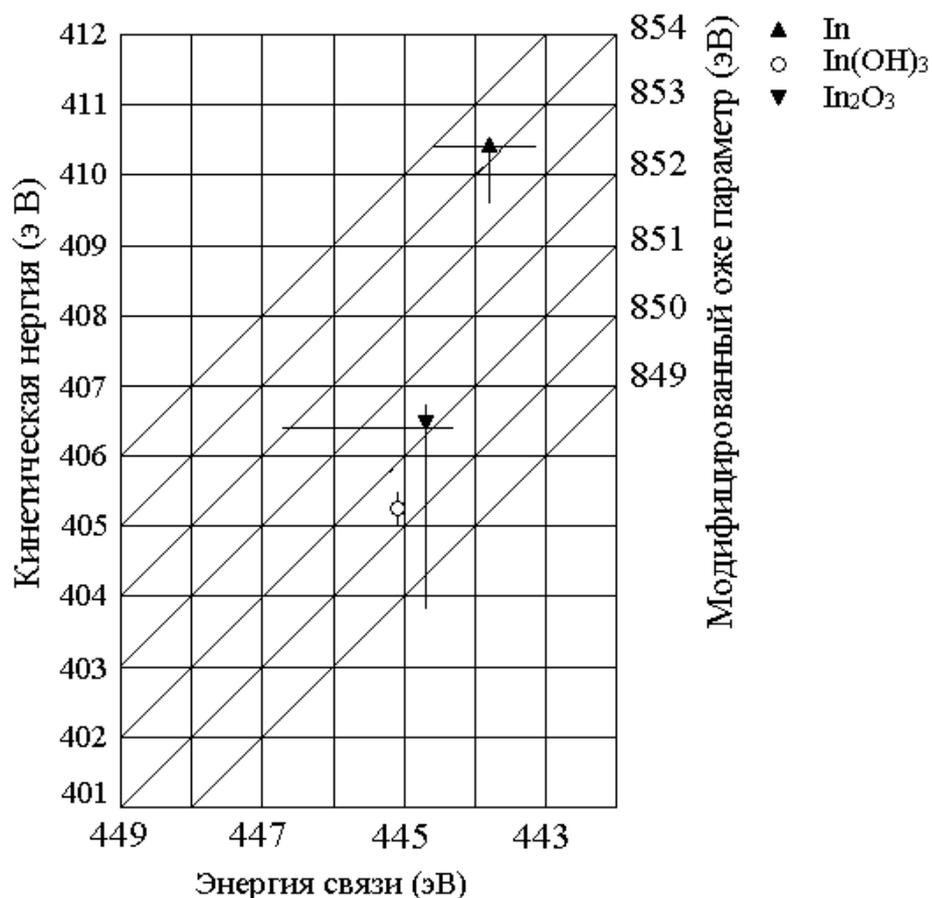


Рис. 3.17. Значения параметра Вагнера (α) для In, In₂O₃ и In(OH)₃ в зависимости от энергии связи ($E_{св}$) 3d_{5/2} и кинетической энергии ($E_{кин}$) оже-пика M_{IV}N_{4,5}N_{4,5} чистого индия [125-127].

Известно, что высокое энергетическое разрешение РФЭС (<1 эВ) позволяет определить химическое состояние по сдвигам энергии связи электронов на внутренних уровнях из-за переноса заряда, которое происходит при образовании химических состояний. В нашем случае энергия связи электрона на 3d_{5/2}-уровне для In составила 444.3 эВ, для In₂O₃ – 444.7 эВ, а для In(OH)₃ – 445.1 эВ (табл. 3.3), что хорошо согласуется со справочными данными [26]. Химическое соединение In(OH)₃ было проанализировано на образце после контакта с атмосферой до получения атомарно-чистой поверхности. На рис. 3.17 (табл. 3.3) приведены рассчитанные значения параметра Вагнера для In, In₂O₃, In(OH)₃ в зависимости от энергии связи РФЭС 3d_{5/2} и кинетической энергии электронов [125]. Диагональные линии на

рисунке – это линии параметра Вагнера, являющегося суммой энергии связи и кинетической энергии оже-пика $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$. Видно, что химические состояния, которые трудно определить из-за небольших химических сдвигов в энергии связи $3d_{5/2}$, могут быть легко идентифицированы благодаря значительным изменениям кинетической энергии оже-перехода $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ в случае преобразования In в In_2O_3 . Такие фазы, как In_2O_3 и $In(OH)_3$, имеют небольшую разницу в энергии связи $3d_{5/2}$, но значительный химический сдвиг в кинетической энергии оже-линии $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$.

Таблица 3.3

Значения энергии связи на уровнях $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, оже-пика $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ и параметра Вагнера для разных состояний индия

Состояние	$M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$, эВ	$E, 3d_{3/2}$, эВ	$E, 3d_{5/2}$, эВ	Параметр Вагнера, эВ
In	411.0	451.3	444.3	855.3
In_2O_3	406.6	452.2	444.7	851.3
$In(OH)_3$	406.0	452.6	445.1	852.1
I	406.6	452.2	444.6	851.2
II	410.6	452.2	444.6	855.2

Обозначения: I – поверхность после бомбардировки ионами кислорода, II – на глубине 1 нм после бомбардировки ионами кислорода.

В таблице 3.3, помимо значений энергии связи на уровнях $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, оже-пика $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ и параметра Вагнера для разных состояний индия, приведены указанные значения для поверхности индия после 60 мин бомбардировки ионами кислорода и после данной обработки на глубине образца 1 нм. Эти результаты позволяют констатировать, что, если энергии связи $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ в разных состояниях отличаются на 0.3-1.3 эВ, то различие в кинетической энергии оже-перехода $M_{IV}N_{4,5}N_{4,5}$ достигает уже нескольких

электронвольт. После ионной бомбардировки кислородом параметр Вагнера для поверхности образца соответствует значению параметра для In_2O_3 , в то время как стравливание верхнего слоя на глубину 1 нм дает значение, соответствующее металлическому индию [126, 127].

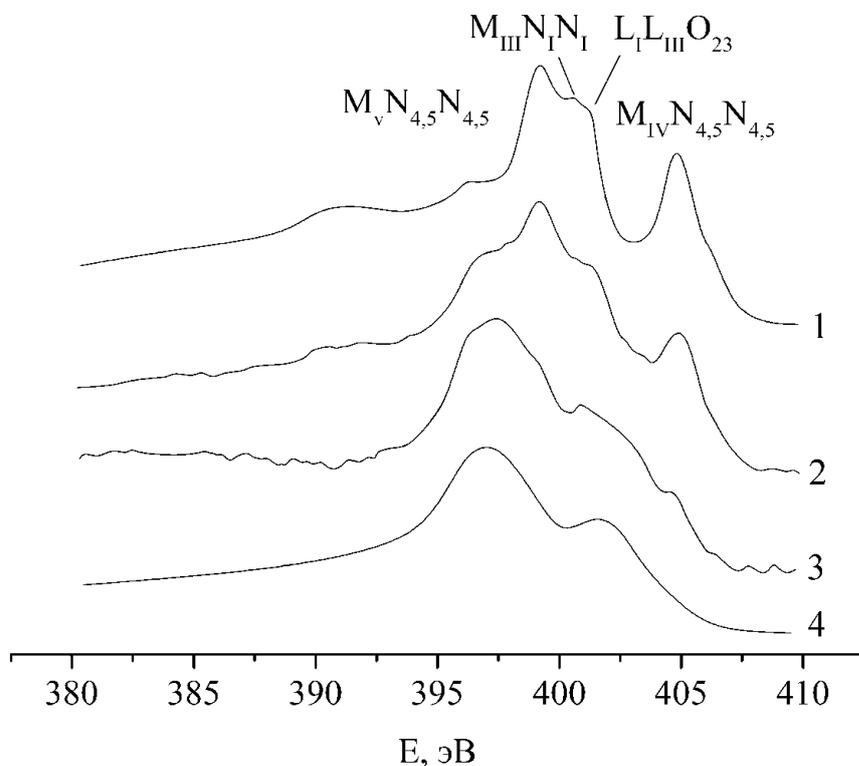


Рис. 3.18. Оже-спектры $N(E)$ индия (1), индия, после бомбардировки поверхности ионами кислорода ($E = 200$ эВ) на глубине 1 нм (2), верхнего слоя In после бомбардировки поверхности In ионами кислорода ($E = 200$ эВ) (3), поверхности In_2O_3 (4) [125-127].

На рис. 3.18 приведены оже-спектры, полученные для чистого In (1), In_2O_3 (4), поверхности In после бомбардировки поверхности In ионами кислорода (3) и после бомбардировки поверхности In ионами кислорода на глубине 1 нм (2).

Видно, что ионное воздействие кислородом приводит к образованию на поверхности оксидного слоя In_2O_3 , о чем свидетельствуют схожие спектры (3, 4), исчезновение тонкой структуры со смещением основных пиков M_{IV} , $\nu N_{4,5} N_{4,5}$ в сторону меньших энергий на 4.4 эВ. Спектр 3 на рис. 3.18 все же

отличается от спектра 4, полученного от In_2O_3 , что можно объяснить генерацией дефектов, кислородных вакансий и поливакансий, возникающих при бомбардировке ионами кислорода. Глубинный анализ образца после ионного воздействия (спектр 2) показал, что In находится в нульвалентном состоянии [125-127].

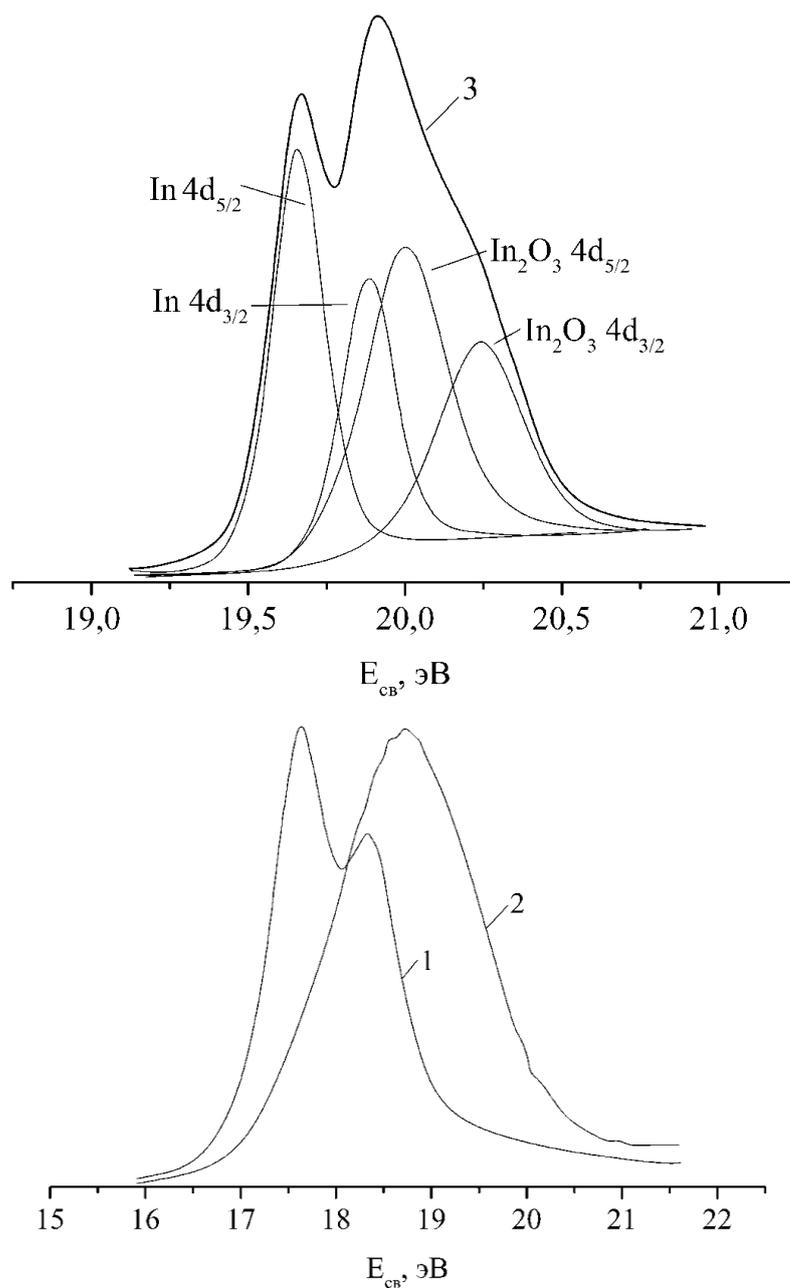


Рис. 3.19. Спектры 4d для In (1), для In_2O_3 (2) и индия, подвергнутого воздействию ионами кислорода (3) [127].

На рис. 3.19 демонстрируются спектры РФЭС 4d для In (1), для In₂O₃ (2) и индия, подвергнутого воздействию ионами кислорода (3). Для последнего спектра был выполнен компонентный анализ, который также свидетельствует о преобладании на поверхности индия в химически связанном состоянии с кислородом (около 80 ат.%).

Таким образом, исследование поверхности индия после бомбардировки ионами кислорода показало, что наблюдается смещение оже-пиков M_{IV}, $\sqrt{N_{4,5}N_{4,5}}$ в сторону меньших энергий на 4.4 эВ, в то время как энергия связи на 3d-уровне возрастает на 0.3 эВ. Указанные смещения соответствуют состоянию In₂O₃ (табл. 3.3). На всех глубинах индий регистрировался в нуль-валентном состоянии.

Отсюда следует, что атомы In на поверхности, подвергнутой воздействию ионами кислорода, после твердофазной реакции находились в химически связанном состоянии с кислородом.

В пользу этого свидетельствуют рассчитанные значения параметра Вагнера (табл. 3.3) и результаты компонентного анализа 4d (рис. 3.19, спектр 3), подтверждающие наличие на поверхности оксида индия.

3.3. Поверхностные характеристики натрия, калия, таллия, висмута и их бинарных расплавов

3.3.1. Поверхностные свойства натрия, калия и их двойных сплавов в жидком состоянии

Все основные операции по вскрытию ампулы с металлом, вырезанию исследуемых образцов из объема и взвешиванию проводились в жидком азоте с целью замедления окислительных реакций и изоляции образцов от атмосферы. Загрузка образцов проводилась с помощью шлюзовой камеры, в которой потоком очищенного и охлажденного аргона поддерживалась инертная атмосфера.

Последовательность операций в наших экспериментах была следующей: после загрузки основного металла в рабочую камеру и формирования капли, при необходимости вводился металл-добавка. При температуре эксперимента (373 К) манипулятором осуществлялось перемешивание раствора, после чего производилась юстировка капли, за которой следовала очистка поверхности. Для образца с атомарно-чистой поверхностью записывался оже-спектр и регистрировался профиль капли.

Исходя из результатов, полученных нами, можно утверждать, что очистка поверхности жидких щелочных металлов и сплавов от поверхностно-активных кислородсодержащих примесей бомбардировкой ионами аргона (500 эВ, 5 мкА/мм²) недостаточно эффективна. Лучшие результаты были достигнуты при использовании электронного пучка на основе механизма электронно-стимулированной десорбции [28, 29]. Здесь основное значение имеют электронные возбуждения, обусловленные неупругими взаимодействиями первичных электронов и адсорбированных частиц, приводящие к межатомным и внутриатомным оже-переходам, в результате которых происходит многократная ионизация анионной компоненты с последующим ее выбросом с поверхности. Десорбция за счет подобного оже-распада вакансий на основных уровнях катионов может происходить лишь для соединений с максимальной валентностью [29], что соответствует нашей ситуации на поверхности щелочного металла. Параметры электронного пучка были $E_p = 1000-2000$ эВ при плотности тока 50 мкА/мм². При таком способе очистки на поверхности жидких металлов и сплавов через 5-10 с облучения не фиксировались оже-пики углерода, а концентрация атомов кислорода составляла <1 ат. % для всех исследованных образцов (рис. 3.20) [128, 129].

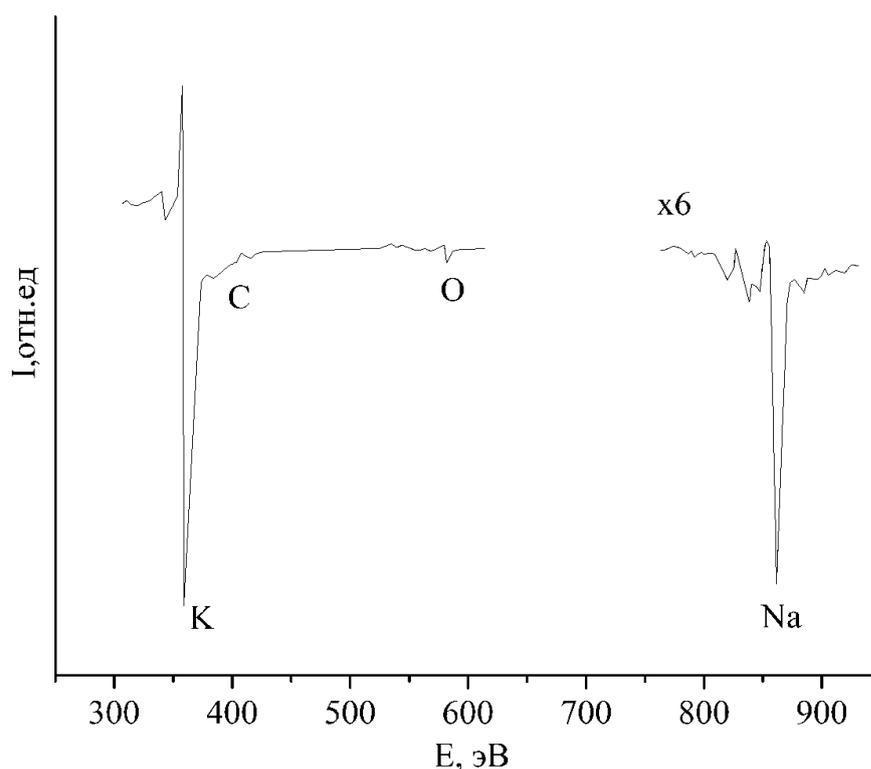


Рис. 3.20. Оже-спектры натрия и калия при 373 К после очистки поверхности электронным пучком [128].

Количественная интерпретация результатов оже-анализа, выполненная с учетом матричных эффектов по схеме, описанной в [29], предполагает знание факторов оже-чувствительности в жидком состоянии. Для чистых натрия и калия в жидком состоянии (373 К) интенсивности основных оже-линий, полученных при одинаковых экспериментальных условиях, в 1.31 и 1.14 раза соответственно выше интенсивностей оже-пиков этих элементов в твердом состоянии. При этом отношение пик-пик амплитуд $L_2M_{23}M_{23} - 253$ эВ калия и $KL_{23}L_{23} - 990$ эВ натрия составляло 14.2 (рис. 3.20). Сравнение оже-спектров чистых металлов и их сплавов показывает, что при $T = 373$ К форма и энергетическое положение выбранных оже-линий чистых металлов не меняются при переходе к сплаву. Результаты расчета поверхностной концентрации сплавов Na-K в жидком состоянии ($T = 373$ К) приведены на рис. 3.21 (кривая 1) [129].

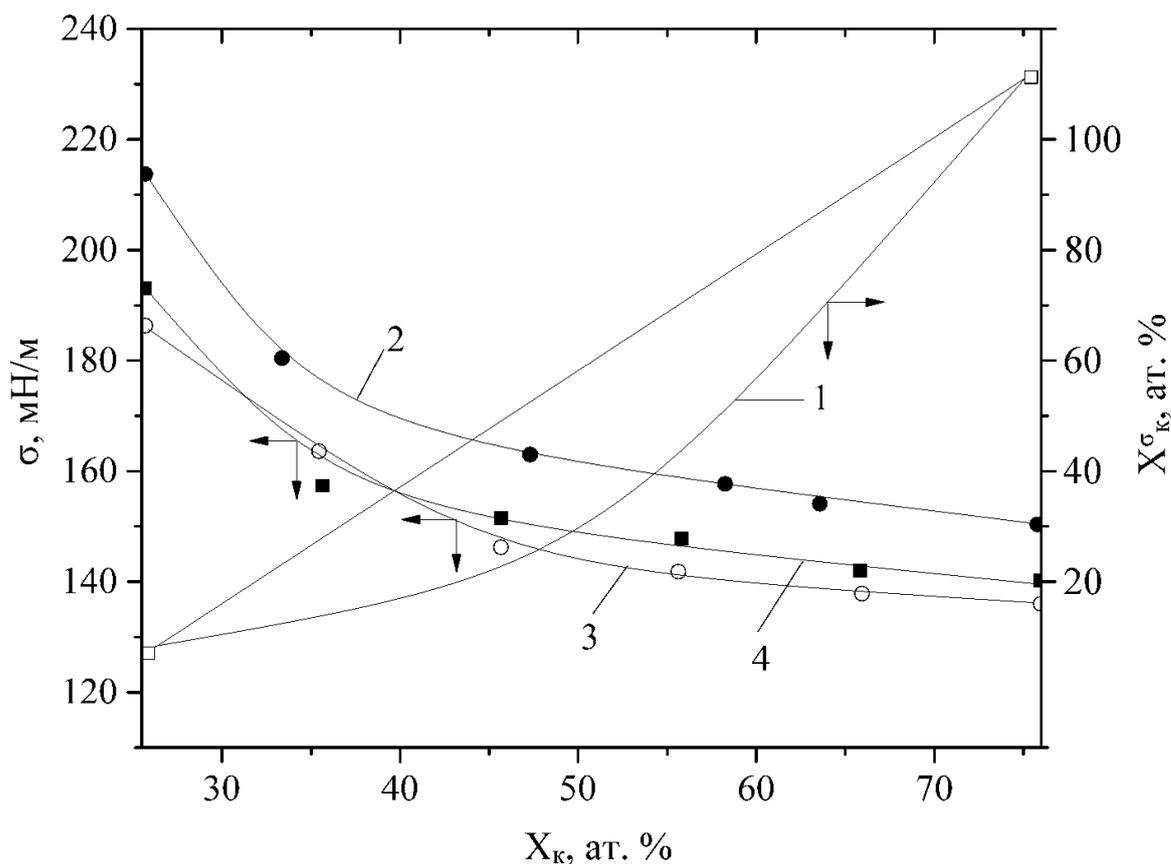


Рис. 3.21. Изотермы поверхностной концентрации (1) и поверхностного натяжения (2 – наши данные [129], 3 – [26], 4 – [30]) для натрий-калий при $T = 373$ К.

Полученные значения поверхностного натяжения чистых натрия и калия при температуре плавления составили 243 и 126 мН/м соответственно, которые отличаются от справочных примерно на 15%. Одной из причин различия, очевидно, является то, что при измерениях поверхностного натяжения многими исследователями принято считать, что после вакуумной дистилляции исследуемая поверхность лишена поверхностно-активных примесей. Во всех случаях давление остаточного газа в измерительных ячейках было 10^{-6} - 10^{-7} Па, при котором время адсорбции монослоя из остаточного газа при коэффициенте аккомодации близком к единице составляет 1-2 ч, в то время как подготовка к эксперименту после откачки и измерения обычно проводятся в течение нескольких десятков часов в стеклянных ячейках, отпаянных от вакуумных постов. Отсюда следует вывод,

что методом «большой» капли исследовалась поверхность с примесными атомами из остаточной среды, которые могут сильно влиять на измеряемые характеристики [128, 129].

Изотерма поверхностного натяжения $\sigma(x)$ сплавов натрий-калий с атомарно-чистой поверхностью при температуре 373 К приведена на рис. 3.21 (кривая 2). Для сравнения на этом же рисунке представлены данные $\sigma(x)$, полученные ранее нами методом «большой» капли (кривая 3) [26] и авторами [30] (кривая 4). Видно, что значения $\sigma(x)$, полученные методом «большой» капли, лежат ниже полученных в настоящей работе.

Сравнение теоретически рассчитанных изотерм поверхностного натяжения для Na-K [49-55, 58] с нашими данными показало удовлетворительное согласие с результатами, полученными нами методом «большой» капли (рис. 3.21, кривая 3) [128, 129]. Если же использовать наши экспериментальные данные по σ с атомарно-чистой поверхностью при расчете изотермы с использованием двухпараметрического уравнения из [58], то наблюдается согласие и с изотермой, приведенной на рис. 3.21 (кривая 2).

Как и в предыдущих работах, посвященных изучению Na-K, концентрационная зависимость $\sigma(x)$ при 373 К свидетельствует о поверхностной активности калия в сплавах с натрием: добавка калия в несколько процентов приводит к снижению поверхностного натяжения на 20 мН/м, причем эвтектическая точка на диаграмме состояния системы Na-K и соединение KNa_2 не находят отражения на изотерме поверхностного натяжения в виде экстремального хода кривой.

Таким образом, разработаны методики загрузки, приготовления сплавов, получения атомарно-чистой поверхности и проведения экспериментов *in situ* по измерению поверхностных характеристик щелочных металлов. Образцы с атомарно-чистыми поверхностями Na, K и сплавов Na-K подвергались оже-анализу с одновременной регистрацией профиля жидкой капли. По полученным данным построены изотермы (373 К) поверхностных концентраций и поверхностного натяжения для бинарной системы Na-K.

Представленные экспериментальные данные $\sigma(x)$ изученных металлов выше данных других авторов.

3.3.2. Кинетика электронно-стимулированного роста концентрации кислорода и образование наноструктурных пленок оксида таллия

В этих экспериментах в качестве спектрального метода анализа поверхности нами использовались электронная оже-спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) с энергоанализатором «цилиндрическое зеркало» [130].

Для исследования был приготовлен образец таллия чистотой 99.99 ат. % размером 10x10x1мм, который вырезался скальпелем из массивного куска. Полученный образец загружался с помощью системы шлюзования в камеру спектрометра поверхности, где подвергался ионной обработке (Ar^+ , 600 эВ, 10 мкА/мм²) 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 10^{-8} Па со временем (1-2 час.) приводила к заметному росту концентрации кислорода (до 10 ат. %) (рис.3.22).

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. [131, 132], поэтому был сделан вывод, что адсорбированный кислород мигрирует из необлученных участков на чистую поверхность. Для исключения миграционных процессов во время очистки поверхности ионный луч Ar^+ сканировали по всей поверхности образца.

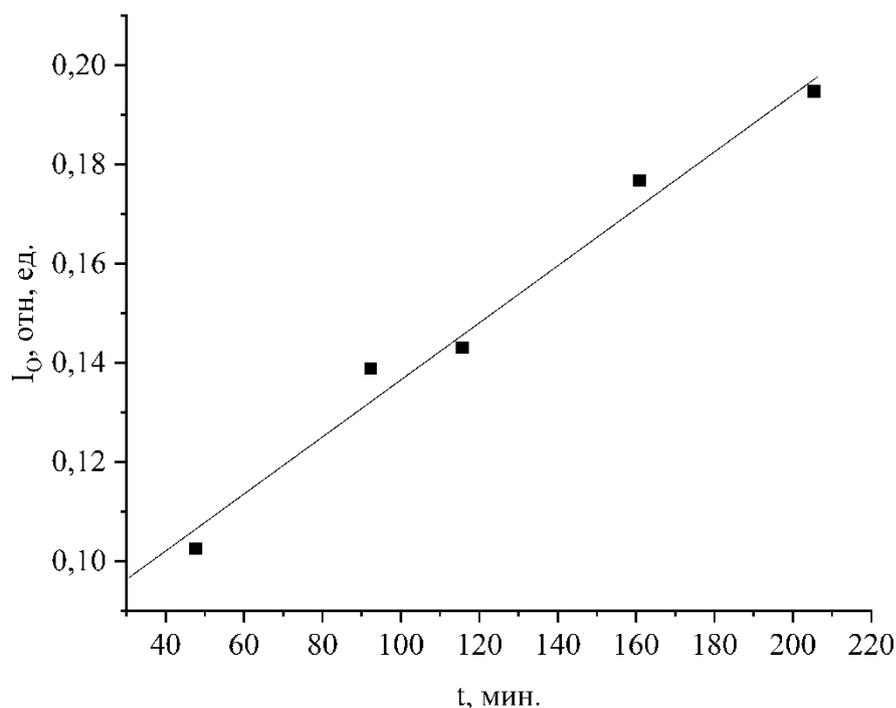


Рис.3.22. Интенсивность оже-пика кислорода $KL_1L_{2,3}$ – 503 эВ в зависимости от времени выдержки в сверхвысоком вакууме (10^{-8} Па) после локального ионного травления.

После ионной очистки поверхности и отжига при 523 К образец подвергался экспозиции в среде чистого сухого кислорода в камере спектрометра. Чистота кислорода контролировалась масс-спектрометром. Остаточное давление в рабочей камере до напуска кислорода было 10^{-8} Па. Для получения газовой среды с требуемым парциальным давлением в рабочую камеру через регулируемый цельнометаллический натекагель при работающих насосах напускался кислород, давление которого измерялось ионизационным манометром ВИ-14. Экспозиция в среде кислорода рассчитывалась, исходя из времени выдержки (в секундах) при давлении кислорода 10^{-4} Па, и варьировалась в пределах 0-5000 Лэнгмюр. Температура поверхности образца во всех экспериментах была комнатной. При ионном травлении Ar^+ , во время записи спектров Оже и при электронном облучении с максимальной энергией $E=1000$ эВ температура образца не поднималась более чем на 2 град.

Вначале 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 10^{-4} Па с включенным/выключенным стимулирующим электронным пучком [130].

По данным [133, 134] 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 (рис.3.23, а).

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 (рис.3.23, б), дальнейшая выдержка ~1200 Лэнгмюр сдвигала пик до 83.0 эВ (рис.3.23, в), 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 (рис.3.23, г). Аналогично смещались пики плазмонных потерь (табл. 3.4).

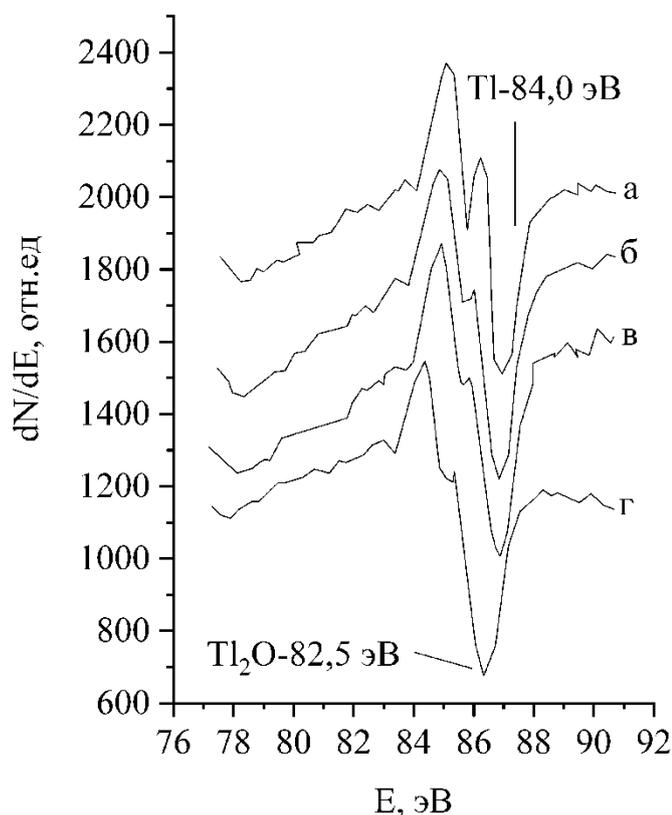


Рис. 3.23. Оже-спектры таллия при комнатной температуре: а – для атомарно-чистой поверхности; б – после экспозиции в среде кислорода 600 Л; в – после экспозиции в среде кислорода 1200 Л; г – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин.

Таблица 3.4.

Энергетическое положение оже-пикув и пикув 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 (10 ⁻⁴ Па)	70.8	74.1	80.5	83.7
20 (10 ⁻⁴ Па)	70.6	73.8	80.2	83.0
5 (10 ⁻⁵ Па)	69.4	72.4	78.5	82.5

Оже-спектры с поверхности таллия, экспонированной в среде кислорода (10^{-4} Па) с одновременным облучением медленными (100-1000 эВ) электронами, также характеризуются слабым разрешением пиков плазмонных потерь, дублета $N_{6,7}O_{4,5}$, и сдвигом последнего на 1.0 эВ. Как и при оже-анализе, на спектрах характеристических потерь энергии регистрировались пики поверхностных и объемных плазмонных потерь для атомарно-чистой и окисленной поверхности таллия (рис.3.24).

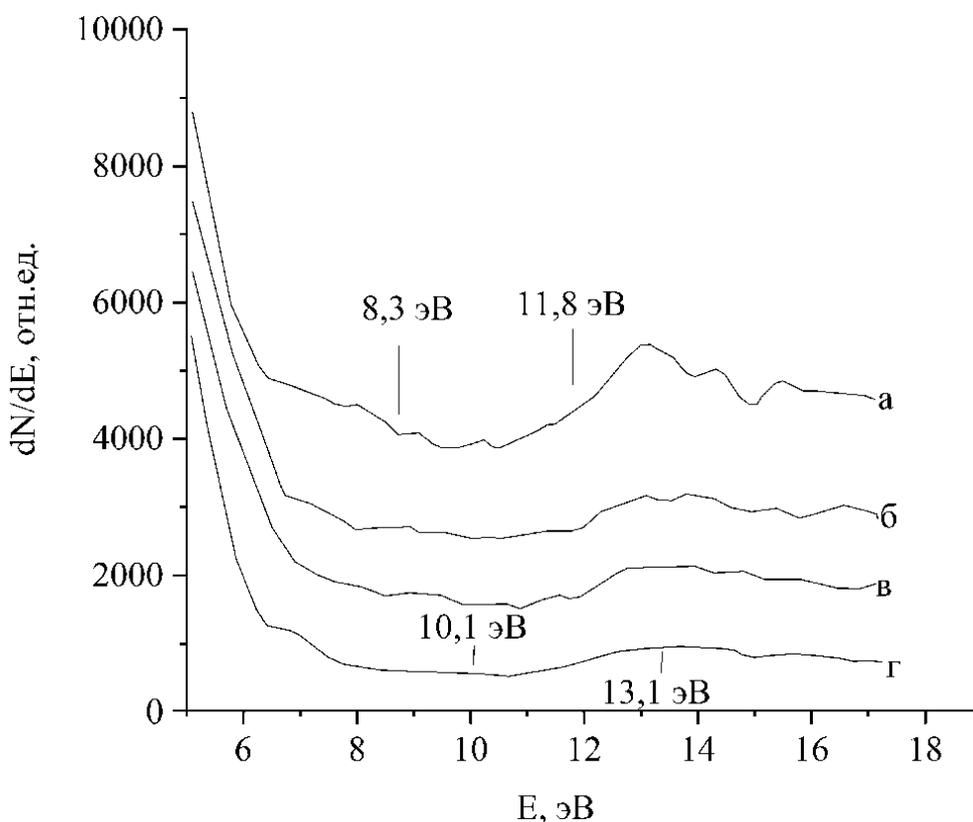


Рис. 3.24. Спектры характеристических потерь энергии первичными электронами: а – для атомарно-чистой поверхности; б – после экспозиции в среде кислорода 600 Л; в – после экспозиции в среде кислорода 1200 Л; г – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин. [130].

Остальные пики связаны с объемными межзонными переходами и переходами из заполненных поверхностных состояний.

Известно [135], 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. Это своеобразное химическое свойство Tl сродни щелочным металлам или Ag.

Контакт с кислородом при атмосферном давлении по данным [136, 137] приводит в основном к образованию низшего окисла Tl_2O с некоторым количеством Tl_2O_3 . При температуре 373 К наблюдается переход $Tl_2O_3(тв.) \rightarrow Tl_2O(тв.) + O_2$. Промежуточный окисел Tl_4O_3 , обладающий полупроводниковыми свойствами, получают, нагревая смесь окиси таллия с закисью, карбонатом и металлическим таллием. 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. Чтобы убедиться в этом мы проанализировали оже-спектры, полученные при разных экспозициях кислорода с электронным облучением и без него до 373 К 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 100-1000 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 (10^{-4} Па) без электронного облучения. В этом случае количество кислорода на поверхности не превышало 5 ат.%. Кривая 2 на рис.3.25 получена для случая, когда экспонирование проводили с электронным пучком заданной энергии. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что бомбардировка поверхности электронами стимулирует адсорбционные процессы, причем концентрация кислорода возрастала до ~15 ат.%. Анализ кинетических кривых, полученных при разных энергиях электронов в интервале 100-1000 эВ, показал, что стимулирующее влияние электронов не изменяется в указанном интервале энергий.

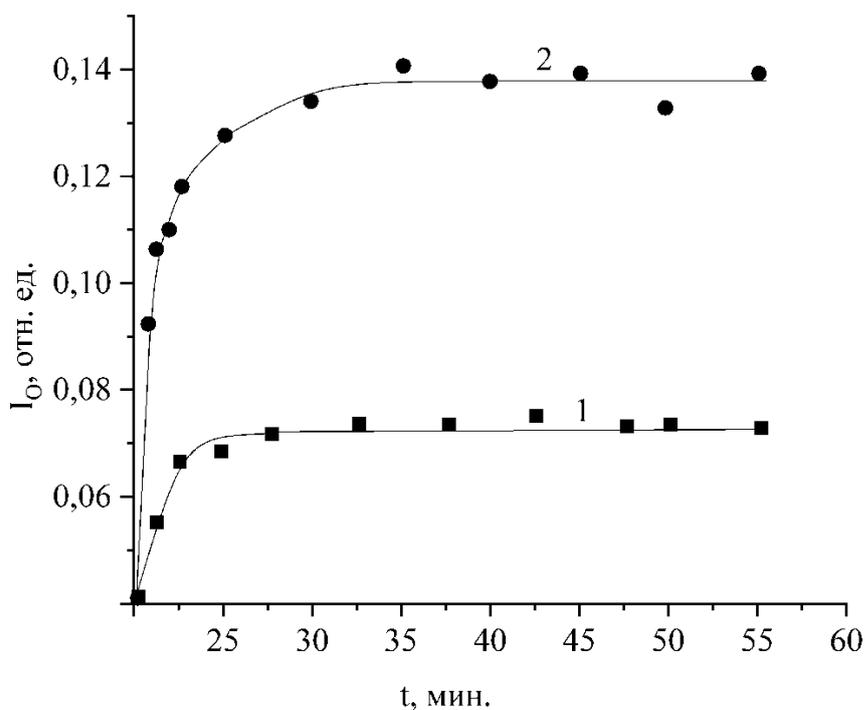


Рис. 3.25. Приведенные интенсивности (кривые 1,2) оже-пиков кислорода (KL_1 , $L_{2,3}$ – 503 эВ) в зависимости от экспозиции в кислороде: кривая 1 – без электронной стимуляции; кривая 2 – при стимуляции адсорбции электронами с $E=800$ эВ, 80 мкА.

Кривые на рис. 3.25, характеризующие адсорбцию кислорода со стимуляцией и без электронной стимуляции, имеют три участка – линейного роста, переходной области и насыщения. Наблюдаемые изломы можно связать

с этапами окисления, так как положению изломов соответствуют различные энергетические сдвиги пика $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ таллия. Если первый излом для обоих случаев (кривые 1, 2) наблюдается при 200-300 Л (смещение пика $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ на 0.2-0.5 эВ), то второй – при экспозиции в среде кислорода 1200 Л (смещение пика $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ на 1.0 эВ), а с электронной стимуляцией ($E=800$ эВ) при 600 Л (пик $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ смещался на 1.0 эВ). Очевидно, что подобные сдвиги обусловлены химическим окружением на поверхности. Первый излом можно объяснить завершением хемосорбции монослоя кислорода, а второй соответствует верхнему пределу промежуточного нестехиометрического слоя окиси таллия. За вторым изломом начинается образование тонкого Tl_2O , отличного, однако, от объемного оксида таллия. По нашим данным, и при облучении, и в «беспучковом» образце, рост окисного слоя останавливается на этом этапе, если экспонировать таллий в среде кислорода с парциальным давлением в изученном интервале 10^{-4} - 10^{-1} Па. Объемноподобный 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 [138, 139] на примере оксидов кремния. В частности, оже-анализ в [139] ясно показывает, что на каждом этапе окисления наблюдается смещение пиков в оже-спектрах в сторону меньших энергий. Существование нестехиометрического слоя окиси, также как тонкого слоя SiO_2 отличного от объемного SiO_2 , подтверждается в [140-143].

Весь процесс ЭСА на таллии, рассмотренный в настоящей работе, очень близок к таковому при окислении индия [144], однако существуют отличия, связанные с тем, что образование объемноподобного 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.

3.3.3. Поверхностные характеристики двойных расплавов таллий-висмут

Сплавы готовились в рабочей камере оже-спектрометра из металлов с содержанием основного компонента 99.99 ат. %. Кроме чистых металлов были исследованы поверхности пяти расплавов таллий-висмут с концентрациями 9.8, 23.6, 45.9, 61.7, 92.0 ат. % Bi от температур ликвидуса до 623 К. От поверхностно-активных загрязнений наиболее эффективно удавалось освободиться прогревом при 673 К с одновременной ионной бомбардировкой поверхности (Ar^+ , 600 эВ, 10 мкА) в течение нескольких часов.

Измерения *in-situ* поверхностных концентраций и поверхностного натяжения проводились как при наличии углеродсодержащих (СН, СО) примесей (~30 ат. %) так и без них, т.е. для поверхности, лишенной примесей на пределе чувствительности спектрометра ($\sim 10^{10}$ ат. / cm^2). В последнем случае, при скорости нагрева/охлаждения 1 К/мин и после выдержки образца при температуре эксперимента в течение 30-40 мин, проводился оже-анализ исследуемой поверхности на наличие загрязнений. Если последние отсутствовали (или были на минимальном уровне) регистрировался оже-спектр, используемый для качественной и количественной интерпретации, а также проводилось фотографирование профиля капли на мелкозернистые фотопластинки. Температурное равновесие образца обеспечивалось прогревом до температуры эксперимента всех конструктивных элементов сверхвысоковакуумной камеры.

Время записи одной политермы для чистого металла, как правило, составляло несколько часов. За это время происходило загрязнение поверхности исследуемого образца вследствие адсорбции из остаточного газа, поэтому практиковалась периодическая flash-обработка – ионная бомбардировка при 623 К. Изученные нами металлы и сплавы в заданном интервале температур обладали достаточно малой упругостью паров, что гарантировало от искажающего влияния ионных токов, возникающих при

ионизации паров электронным ударом и исключало перекачку легколетучих компонентов в вакуум.

Все оже-спектры регистрировались в виде первой производной кривой энергетического распределения вторичной электронной эмиссии. Оже-спектры таллия характеризуются пиками серии $N_7O_5O_5$ – 84 эВ, а чистого жидкого висмута – достаточно интенсивным пиком $N_7O_4O_5$ – 101 эВ [28]. Для этих металлов длина свободного пробега указанных оже-электронов составляет $\lambda_{Tl} = 6.10 \text{ \AA}$, $\lambda_{Bi} = 5.57 \text{ \AA}$ [29]. Если учесть, что средняя толщина монослоев таллия и висмута 2.2 \AA и 2.8 \AA соответственно, то анализируемая глубина в наших экспериментах была ~ 2 монослоя. Для жидких металлов отношение интенсивностей оже-линий Tl/Bi составило 1.1, в то время как для твердого состояния по данным [26] – 0.97. Указанные пики использовались при расчете поверхностных концентраций двойных сплавов, процедура которого подробно описана в [145, 146].

Вначале было изучено влияние поверхностно-активных примесей на поверхностное натяжение висмута. На рис. 3.26 (3) представлены значения σ висмута для такого образца. Наши данные выше результатов, приведенных в [31-41] (рис. 3.26, 5). Следует отметить, что в этих работах поверхностные свойства и плотность расплавов таллий–висмут были изучены недостаточно полно.

Очевидно поэтому, позднее авторы [42] привели в своей работе температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения, которые достаточно хорошо согласуются с результатами [31-33]. В литературе имеются публикации, в которых предлагались более высокие значения σ . В качестве примера может служить работа Эдисона и Рейнора [43], в которой измерялось σ висмута методом веса капель в различных газовых средах (водород, кислород, аргон и др.).

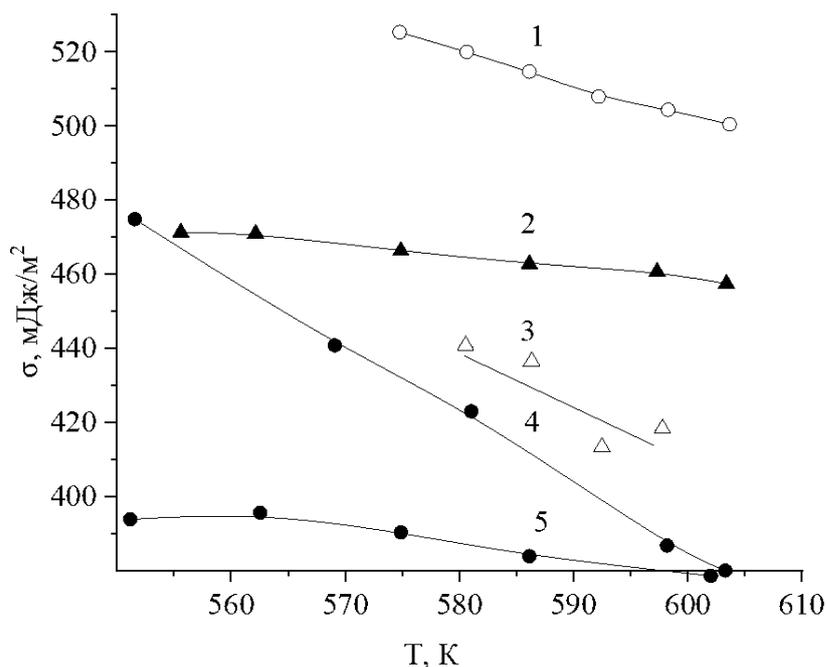
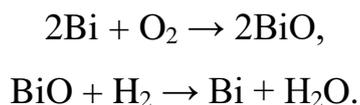


Рис. 3.26. Температурные зависимости поверхностного натяжения жидких таллия (1) и висмута (2) с атомарно-чистой поверхностью, после загрузки и формирования капли висмута (3), висмута, полученных методом веса капель в остаточных средах с водородом и кислородом (4), а также с аргоном, углекислым газом, азотом (5) по данным [145, 146].

По данным [43] поверхностное натяжение висмута на границе с азотом, аргоном и углекислым газом такое же как в [31-33], т.е. σ при температуре плавления было 378 мДж/м^2 с температурным коэффициентом $-0.069 \text{ мДж/(м}^2 \text{ град)}$. Примеси на поверхности висмута в нашем случае и в работе [43] различные, но объединяет их то, что они поверхностно-активные и поэтому значительно влияющие на поверхностное натяжение. По этой причине мы сравниваем на рис. 2 политермы σ из [43] с нашими данными. Введение малых доз кислорода и водорода в состав остаточного газа заметно влияло на σ (рис. 3.26, кривая 4) [43]. При температурах ниже 623 К кислород и водород приводил к росту σ висмута до 480 мДж/м^2 в точке плавления металла. Это явление авторы объяснили зависимостью от температуры скорости двух реакций:



Эдисон и Рейнор полагали, что при более высоких температурах вторая реакция идет быстрее, чем первая, в результате чего поверхность освобождается от окисных слоев, что приводит к росту σ .

Наши значения σ без примесей на поверхности, тоже заметно выше, приведенных в [31-33]. Для Вi и Тl после получения атомарно-чистой поверхности при $T = 623 \text{ K}$ получены значения σ , приведенные на рис. 3.26 (кривые 1, 2 соответственно).

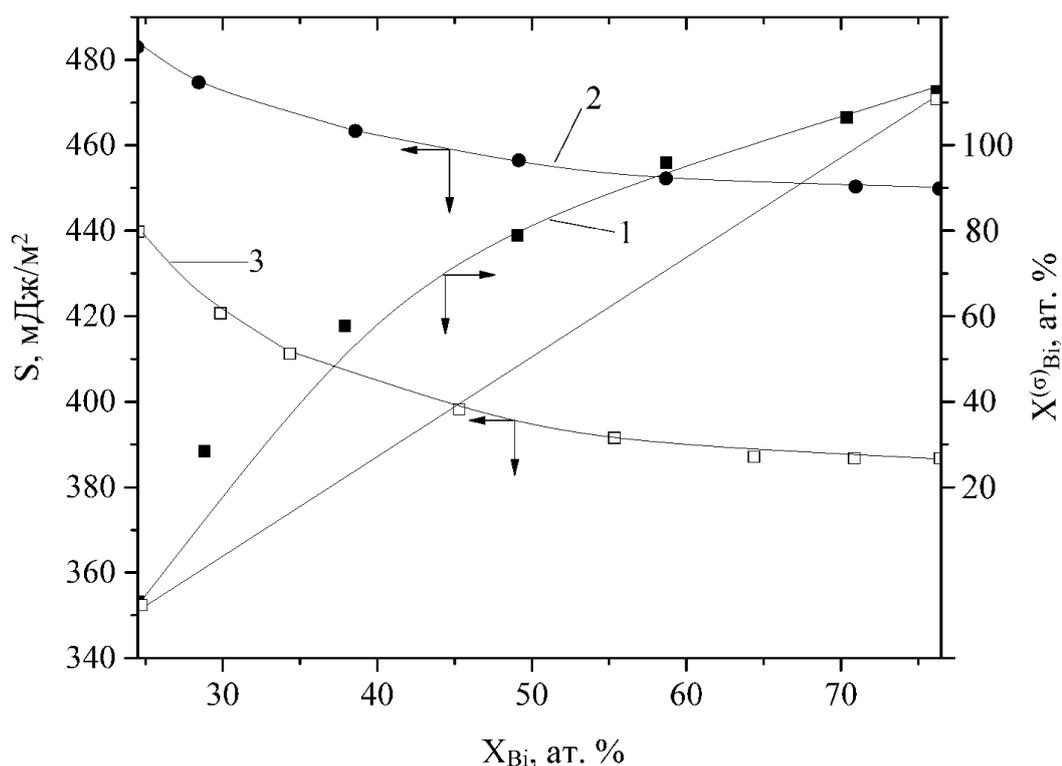


Рис. 3.27. Поверхностная сегрегация ($T = 623 \text{ K}$) в расплавах Тl-Вi, рассчитанная с учетом матричных эффектов (1) (x_{Bi} , x^{σ}_{Bi} – объемная и поверхностная концентрация Вi). Поверхностное натяжение (623 К) расплавов Тl-Вi: 2 – наши данные [145], 3 – данные из [42]

Результаты измерения поверхностного натяжения чистых таллия и висмута хорошо передаются уравнениями:

$$\sigma_{\text{Tl}} = 565 - 0.14(T - T_{\text{пл.}}),$$

$$\sigma_{\text{Bi}} = 473 - 0.15(T - T_{\text{пл.}}),$$

где $T_{\text{пл.}}$ – температура плавления металла. Каждое значение определено с точностью 3%. Для сравнения можно привести значение σ_{Tl} , полученное в [44] $\sigma_{\text{Tl}} = 513 \text{ мДж/м}^2$.

На рис. 3.27 (1) представлена изотерма поверхностных концентраций, из которой следует, что для указанной системы на поверхность сплавов сегрегирует висмут на всем интервале объемных концентраций. На изотермах поверхностной концентрации и поверхностного натяжения расплавов Tl-Bi отсутствуют какие-либо особые точки (рис. 3.27, 2). Висмут поверхностно-активен по отношению к таллию на всем интервале объемных концентраций. Изотермы имеют «гладкий» вид, но наша изотерма лежит выше, полученной в [42] (рис. 3.27, 3). Политермы поверхностного натяжения для системы Tl-Bi нам получить не удалось из-за резкого возрастания давления паров при температурах выше 623 К.

Полученные нами значения поверхностного натяжения изученных металлов и двойных сплавов выше аналогичных величин других авторов. Причиной различия, очевидно, является то, что при измерениях поверхностного натяжения многими исследователями принято считать, что использование вакуума порядка 10^{-5} – 10^{-8} Па создает оптимальные условия для измерения поверхностного натяжения расплавов. Между тем известно, что при указанных остаточных давлениях в единице объема содержится достаточно большое количество молекул, которые весьма активно ведут себя по отношению к исследуемой поверхности. Необходимо также заметить, что наши значения для изученных металлов были получены при полном отсутствии кислорода в остаточной среде рабочей камеры.

ВЫВОДЫ

1. В научно-исследовательской лаборатории создана локальная сеть, позволяющая проводить и контролировать эксперименты по физике поверхности в удаленном режиме.
2. Разработаны схемы и программное обеспечение на языке DELPHI, обеспечивающие накопление и эффективную математическую обработку первичной экспериментальной информации, регистрируемой модернизированным приемным трактом оже-спектрометра.
3. Реализованы методики приготовления образцов химически активных металлов с атомарно-чистой поверхностью и измерения их поверхностных характеристик.
4. Для индия и таллия определена максимальная доза электронного облучения, при которой не наблюдается ЭСА, а также изучены миграционные процессы кислорода с неочищенных участков поверхности металлов. Для таллия эффект электронной стимуляции процесса окисления наблюдается, начиная с низких энергий около 100 эВ.
5. Выдержка образцов поликристаллического серебра в парах воды при атмосферном давлении не приводит к образованию объемных структур со стехиометрией оксидов серебра. В это случае на поверхности образуется слой молекулярного адсорбированного кислорода, а в приповерхностных слоях - кислород, растворенный в октаэдрических пустотах серебра, с РФЭ-спектром, типичным для атомарного кислорода в составе Ag_2O .
6. По мере насыщения поверхности и подповерхностных слоев Ag кислородом при бомбардировке ионами O^+ происходит существенное ослабление связей Ag-O и стимулируется образование структур, которые могут быть отнесены к различным ассоциированным формам

кислорода в кластерных структурах Ag^0-O_x - пероксидным, супероксидным, озонидным.

7. Рассчитанные значения параметра Вагнера и результаты компонентного анализа 4d-пика, подтверждают наличие на поверхности оксида индия, возникающего после бомбардировки ее ионами кислорода.
8. В условиях сверхвысокого вакуума при полном отсутствии примесей на исследуемых поверхностях методом «большой» капли измерено поверхностное натяжение Na, K, Tl, Bi и двойных сплавов Na-K и Tl-Bi на всем концентрационном интервале.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЭСА - электронно-стимулированная адсорбция
- ЭОС – электронная оже - спектроскопия
- СХПЭЭ - спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
- УФЭС - ультрафиолетовую электронную спектроскопию
- РФЭС - рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию
- СВВ – сверхвысокий вакуум
- ХПЭ – характеристические потери энергии
- ЭВМ – электронно-вычислительная машина
- АЦП - аналого-цифровой преобразователь
- ЦАП - цифро-аналоговый преобразователь
- ПЭВМ – персональная электронно-вычислительная машина
- ШПВ - ширина пика на половине высоты
- ПШПВ - половина ширины на половине высоты пика
- АФВ - аналоговый фазовращатель
- СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- DFT - функционал плотности

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы): справочник / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. - М.: Металлургия, 1981.
2. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.Г. Фролов. - М.: Химия, 1989. –С. 25-29, 45-52, 184-188.
3. Карбаинова, С.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы / С.Н. Карбаинова, Н.П. Пикула, Л.С. Анисимова, В.Е. Катюхин, С.В. Романенко. -Томск: Изд. ТПУ. -2000. - С. 17-27, 51-56.
4. Калажоков, Х. Х. Влияние температуры и адсорбции компонентов на поверхностные свойства простых металлов и их бинарных систем: диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 \ Калажоков, Хамидби Хажисмелович. - Нальчик, - 2009.
5. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности: научное издание / Д. Вудраф, Т. Делчар. - М.: Мир. -1989. - 564 с.
6. Праттон М. Введение в физику поверхности: научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», Удмуртский гос. Университет / М. Праттон. - 2000. -253 с.
7. Zharin, A.L. Contact Potential Difference Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping / A.L. Zharin. - Applied Scanning Probe Methods. -2010. - V. 14 - P. 687-720.
8. Моррисон, С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Р. Моррисон. -М.: Мир. - 1980. - 488 с.
9. Ибрагимов, Х.И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях / Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. - М.: Интермет Инжиниринг, 2002. - 526 с.
10. Зенгуил Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил. - М.: Мир, 1990. - 536 с.

11. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. - М.: Наука, 2006. - 490 с.
12. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности: 2-е изд., исправл. / В.И. Ролдугин. - Долгопрудный: Интеллект, 2011. - 564 с.
13. Bouman, R. Surface enrichment in Ag-Au alloys / R. Bouman, L. Toneman, M.A.M. Boersma // Surface Science. - 1976. - V.59. - P. 72-82.
14. Fain, S.C. Work function variation with alloy composition: Ag-Au / S.C. Fain, J.M. McDavid // Physical Review B. - 1974. - V.9. - P. 5099-5102.
15. Kumar, V. Free energy of segregation at alloy surfaces / V. Kumar. - Solid State Communications // -1979. - V.32. - P. 1159-1161.
16. Nelson, G.C. Determination of the surface versus bulk composition of Ag-Au alloys by low energy ion scattering spectroscopy / G.C. Nelson // Surface Science. - 1976. - V.59. - P. 310-314.
17. Overburg, S.H. The surface composition of the silver - gold system by AES / S.H. Overburg, G.A. Somorjai // Surface Science. - 1976. - V.55. - P. 209-226.
18. Biloen, P. Surface segregation in metal system / P. Biloen, R. Bouman, R.A. Van Santen, H.H. Brongersma // Applied Surface Science. - 1979. - V.2. - P. 532-538.
19. Nefedov, V.J. Surface composition of native gold and Ag/Au alloys / V.J. Nefedov, Y.V. Salyn, V.A. Makeev, V.I. Zelenov // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 1981. - V.24. - P. 11-17.
20. Bood, B.J. Surface composition of Pd-Au and Pd-Ag catalysist by AES / B.J. Bood, H. Bise // Surface Science. - 1975. - V.52. - P. 151-160.
21. Garbassi, F. Surface composition and oxygen chemisorption on Ag-Pd alloys / F. Garbassi, G. Parravano // Surface Science. - 1978. - V.71. - P. 42-50.
22. Slusser, G.I. Surface segregation of Pd-Ag alloys indused by ion bombardment / G.I. Slusser, N. Winogran // Surface Science. - 1979. - V.84. - P. 211-221.
23. Jablonski, A.J. Surface segregation in metal system / A.J. Jablonski, S.H. Overbury, G.A. Somorjai // Surface Science. - 1977. - V.65. - P. 578-583.
24. Williams, G.P. Surface enrichment and electronic structure of liquid Ag and Ag-

- Cu alloys / Williams G.P., Norris C. // *Philosophical Magazine*. -1976. - V.34. - P. 851-860.
25. Braun, P. AES study of surface composition of Ag-Cu alloys / P. Braun, W. Farber // *Surface Science*. - 1975. - V.47. - P.57-63.
26. Авдеев, В. И. Свойства адсорбированных форм кислорода на дефектной поверхности Ag (111). теоретический анализ методом DFT / В.И. Авдеев, А.И. Боронин, Г.М. Жидомиров // *Журнал структурной химии*. - 2002. - Т. 43. - № 1. - С. 28 - 35.
27. Хасин, А. В. Реакционная способность кислорода, адсорбированного на серебре, в отношении этилена и модифицирующее действие диоксида углерода. I. Характеристика реакционной способности адсорбированного слоя кислорода на серебре / А. В. Хасин, Г. К. Боресков, Д. А. Булушев // *Журнал Кинетика и катализ*. - 1985. - Т. 26. - № 5. - С. 1159-1166.
28. Хасин, А. В. Механизм и кинетика окисления этилена на серебре / А. В. Хасин // *Журнал Кинетика и катализ*. - 1993. - Т. 34. - № 1. - С. 42-53.
29. Van Santen, R.A. The Mechanism of Ethylene Epoxidation / R.A. Van Santen, H.P.C.E. Kuipers // *Advances in catalysis*. - 1987. - V. 35. - P. 265-321.
30. Кабалкина, С. С. О новой модификации Ag₂O со слоистой структурой / С. С. Кабалкина, С. В. Попова, Н. Р. Серебряная // *Доклады Академии наук СССР*. - 1963. - Т. - 152. - № 4. - С. 853-854.
31. Goikoetxea, I. Non-adiabatic effects during the dissociative adsorption of O₂ at Ag (111)? A first-principles divide and conquer study / I. Goikoetxea, J. Beltran, J. Meyer, J.I. Juaristi, M. Alducin, K. Reuter // *New Journal of Physics*. - 2012. - V14. - P. 013050.
32. Большов, В.Г. Вторичная электронная эмиссия индия и свинца в твердом и жидком состояниях / Большов В.Г., Зарубин В.В. // *Физика твердого тела*. - 1959. - Т.1. - №3. - С. 462-466.
33. Арифов А.В. Исследование полного энергетического спектра вторичных электронов олова и индия в твердом и жидком состояниях / А.В. Арифов, А. Х. Касымов // *Доклады АН СССР*. - 1964. - Т.158. - №1. - С. 82-84.

34. Gettings, M. Precipitation and re-resolution of impurities at the surface indium on traversing the melting point / M. Gettings, I.S. Riviere // Surface Science. - 1977. - V.68. - P. 64-70.
35. Ашхотов, О. Г. Исследование поведения малых примесей серы на поверхности чистого индия при фазовых превращениях: тезисы докладов I Всесоюзной конференции по физике, химии и механике поверхности / О. Г. Ашхотов, А. А. Шебзухов, А. М. Кармоков. - Черногловка, 1981. - С.124.
36. Менабде, Н. Е. Анализ содержания серы на поверхности металлов / Н. Е. Менабде, И. М. Овчинников // Поверхность. - 1982. - №4. - С. 90-92.
37. Ашхотов, О. Г. Исследование состава поверхности жидких растворов индий-свинец и олово-свинец методом ЭОС / О. Г. Ашхотов, А. А. Шебзухов, А. М. Кармоков // Поверхность. - 1982. - №10. - С. 101-106.
38. Ашхотов, О. Г. ОЖЕ-электронная спектроскопия поверхности растворов индий-галлий: тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению / О. Г. Ашхотов, А. А. Шебзухов. - Черногловка, 1982. - С. 292-295.
39. Тамбасов, И. А. Влияние фотонной обработки и температуры на проводимость In_2O_3 пленок, полученных автоволновым окислением / И. А. Тамбасов, И. В. Немев, Д. С. Савранский, А. А. Мацынин, Е. В. Ежикова // Вестник сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. - 2014. - Т. - 48. - № 2. - С. 103-106.
40. Henrich, V. E. The surface science of metal oxides / V. E. Henrich, P. A. Cox // Cambridge University Press: Cambridge. -1994. - P. 464.
41. Miagkov, V. G. Autowave oxidation of Dy-Co films / V. G. Miagkov, L. I. Kveglis, G. I. Frolov, V. S. Zpigalov // Journal of Materials Science Letters. - 1994. - Т. 13. - № 17. - С. 1284-1286.
42. Мягков, В. Г. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах: монография / В. Г. Мягков, В. С. Жигалов. - Новосибирск. - 2011.

43. Тамбасов, И. А. Влияние фотооблучения и температуры на электрические и оптические свойства пленок In_2O_3 , полученных автоволновым окислением / И. А. Тамбасов, В. Г. Мягков, А. А. Иваненко, Л. Е. Быкова, Е. В. Ежикова, И. А. Максимов, В. В. Иванов // Физика и техника полупроводников. - 2014. - Т. - 48. - № 2. - С. 220-224.
44. Тамбасов, И. А. Структурные и оптические свойства тонких пленок In_2O_3 , полученных автоволновым окислением / И. А. Тамбасов, В. Г. Мягков, А. А. Иваненко, И. В. Немцев, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, Ю. Л. Михлин, И. А. Максимов, В. В. Иванов, С. В. Балашов, Д. С. Карпенко // Физика и техника полупроводников. - 2013. - Т. - 47. - № 4. - С. 546-550.
45. Tambasov, I. A. Temperature-dependent Photoconductance and Optical Properties of In_2O_3 Thin Films Prepared by Autowave Oxidation / I. A. Tambasov, V. G. Maygkov, A. A. Ivanenko, M. N. Volochaev, A. S. Voronin, F. S. Ivanchenko, E. V. Tambasova // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. -2017. - V.10. - № 4. - P. 399-409.
46. <http://xps-cmmp.blogspot.com/2011/06/chemical-shifts-auox.html>.
47. www.xpsdata.com.
48. Malashchonak, M. V. Photoelectrochemical and Raman characterization of In_2O_3 mesoporous films sensitized by CdS nanoparticles / M. V. Malashchonak, S. K. Poznyak, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, O. V. Korolik, A. V. Mazanik // Beilstein J. Nanotechnol. - 2013. - №4. - P. 255-261.
49. Хоконов, Х. Б. Поверхностные свойства щелочных металлов и сплавов их двойных и тройных систем / Х. Б. Хоконов, Б. С. Карамурзов, Б. Б. Алчагиров, Т. М. Таова, Ф. М. Мальсургунова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2010. - № 1. - С. 3-16.
50. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение сплавов системы натрий-калий / Б. Б. Алчагиров, Л. Х. Афаунова, З. А. Кегадиева, Р. Х. Архестов, Т. М. Таова, Х. Б. Хоконов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2010. - №1. - С. 59-65.

51. Осико, Т. П. Поверхностное натяжение бинарных расплавов щелочных металлов. Сплавы натрий-калий / Т. П. Осико, Б. Б. Алчагиров // Теплофизика высоких температур. - 1987. - Т. - 25. - № 4. - С. 809-812.
52. Лебедев, Р. В. Поверхностное натяжение и адсорбция в растворах щелочных металлов / Р. В. Лебедев, П. П. Пугачевич // Журнал физической химии. - 1969. - Т. 43. - № 5. - С. 1286-1287.
53. Лебедев, Р. В. Измерение межфазного натяжения сплавов натрия с калием / Р. В. Лебедев // Известия Вузов. Физика. - 1972. - № 12. - С. 155-158.
54. Лебедев, Р. В. Поверхностное натяжение в расплавах щелочных металлов и их растворах / Р. В. Лебедев, П. П. Пугачевич, С. Н. Задумкин // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. - Киев: Наукова думка. - 1971. - С. 157-159.
55. Шебзухов, А. А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов / А. А. Шебзухов, Т. П. Осико, Ф. М. Кожокова, А. Г. Мозговой // Журнал Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. - 1981. - № 5. - С.141.
56. Шебзухов, А. А. К электронно-статистической теории поверхностной энергии бинарных металлических сплавов / А. А. Шебзухов, Т. П. Осико // Физика межфазных явлений. - Нальчик: КБГУ. - 1977. - № 2. - С. 17-24.
57. Задумкин, С. Н. Статистические и электронные теории поверхностной энергии сплавов простых металлов / С. Н. Задумкин, А. А. Шебзухов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. - Киев: Наукова думка. - 1976. - С. 3-9.
58. Калажоков, З. Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения, адсорбций и поверхностных концентраций компонентов сплавов системы литий-натрий в твердом состоянии / З. Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Р. И. Хацукова, Э. Х. Шериева, Х. Х. Калажоков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2014. - №6. - С. 133 - 137.

59. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Архестов, Ф. Ф. Дышекова, Т. М. Таова // Теплофизика высоких температур. - 2013. - Т. - 51. - № 2. - С. 210-223.
60. Алчагиров, Б. Б. Плотность и поверхностное натяжение жидкого лития при температуре плавления / Б. Б. Алчагиров, Л. Х. Афаунова, Ф. Ф. Дышекова, А. Г. Мозговой, Т. М. Таова, Р. Х. Архестов // Теплофизика высоких температур. - 2009. - Т. - 47. - № 2. - С. 307-311.
61. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и сплавов с их участием / Б. Б. Алчагиров // Журнал Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. - 1991. - № 3. - С.1.
62. Попель, С. И. Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель. - М.: Металлургия, 1994. - 432 с.
63. Станкус, С. В. Плотность природного лития в конденсированном состоянии / С. В. Станкус, Р. А. Хайрулин // Теплофизика высоких температур. - 1999. - Т. - 37. - № 2. - С. 216-219
64. Панфилович, К. Б. Поверхностное натяжение жидких металлов / К. Б. Панфилович, Э. Э. Валеева // Вестник Казанского технологического университета. - 2006. - №1. - С. 131-139.
65. Калажоков, З. Х. К расчету адсорбций компонентов бинарных расплавов металлических систем / З. Х. Калажоков, К. В. Зихова, З. Х. Калажоков, З. В. Барагунова, Х. Х. Калажоков // Теплофизика высоких температур. - 2016. - Т. - 54. - № 4. - С. 636-639.
66. Калажоков, З. Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем / З. Х. Калажоков, К. В. Зихова, З. Х. Калажоков, Х. Х. Калажоков, Т. М. Таова // Теплофизика высоких температур. - 2012. - Т. - 50. - №3. - С. 469-472.
67. Глазов, В. М. Энтропия плавления металлов и полупроводников / В. М. Глазов, А. А. Айвазов. - М.: Металлургия, 1980. - С.172.
68. Глушко, В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1982. 623с.

69. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ: Справочное издание / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. - Л.: Химия, 1977. -392 с.
70. Алчагиров, Б. Б. Плотность и поверхностные свойства жидких щелочных и легкоплавких металлов и сплавов: монография / Б. Б. Алчагиров, Б. С. Карамурзов, Т. М. Таова, Х. Б. Хоконов. - Нальчик: КБГУ, 2011. - С. 213.
71. Архестов, Р. Х. Поверхностные свойства растворов тройной системы натрий-калий-цезий. дис. кан. физ.-матем. наук: 01.04.07 / Архестов, Руслан Хусенович. - Нальчик: КБГУ. - 2001. - С. 140.
72. Таова, Т.М. К расчету поверхностного натяжения системы Na-K-Cs с использованием данных для сплавов, лежащих на линиях разрезов, идущих к одной из вершин треугольника составов / Т.М. Таова // Журнал Расплавы. -2007. - № 1. -С. 68-75.
73. Бриггс, Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Д. Бриггс, М.П. Сих. - М.: Мир, 1987. - 600 с.
74. Нефедов, В. И. Электронная структура химических соединений / В. И. Нефедов, В. И. Вовна. - М.: Наука, 1987. - 347 с.
75. Зигбан, К. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман. - М.: Мир, 1971. -324 с.
76. Карлсон, Т. А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Т. А. Карлсон. - Л.: Машиностроение: Ленингр. отд-ние, 1981. - 431 с.
77. Осьмушко, И. С. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: Учебное пособие / И. С. Осьмушко, В. И. Вовна, В. В. Короченцев. - Владивосток: Изд-во: Дальневост. ун-та, 2010. - 42 с.
78. www.squid-cashe.org
79. www.samba.org
80. www.k-max.name
81. Ашхотов, О. Г. Поверхностные характеристики р-металлов и их двойных сплавов: дис. доктора физ.-мат. наук: 01.04.14 / Ашхотов Олег Газизович. Н., 1997.

82. Алероев, М. А. Приемный тракт электронного спектрометра поверхности с цифровым синхронным детектированием полезного сигнала / О. Г. Ашхотов, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова // Приборы и техника эксперимента. - 2018. - № 4. - С. 154-155.
83. Ашхотов, О. Г. Система цифрового синхронного детектирования полезного сигнала электронного спектрометра поверхности. / О. Г. Ашхотов, Т. Т. Магкоев, Г. С. Григоркина, Д. Д. Кибизов, А. Г. Рамонова, М. А. Алероев, А. А. Кетенчиев, М. Ю. Ашибокова // Архивариус. - 2017. - №1(16). - С.78-81.
84. Задков, В. Н. Компьютер в эксперименте. Архитектура и программные средства систем автоматизации / В. Н. Задков, Ю. В. Пономарев. М.: Наука, 1988.
85. Ашхотов, О. Г. Поверхность. Физика, химия, механика. / О. Г. Ашхотов, А. А. Шебзухов. - 1982. - № 10. - С. 101.
86. Ашхотов О. Г. Селективный предусилитель с кварцевым фильтром / О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова, М. А. Алероев, Т. Т. Магкоев, А. П. Блиев, Г. С. Григоркина, И. О. Максименко, А. Ю. Бегиев // Научный взгляд в будущее. - 2016. -Т. 2. - № 1. - С. 331-334.
87. Ашхотов, О. Г. Формирователь импульсов модуляции с прецизионной установкой частоты / О. Г. Ашхотов, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова // Приборы и техника эксперимента. - 2018. - № 4. - С. 156-157.
88. Шафоростов, А. К-Alpha - система рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) / А. Шафоростов. -Наноиндустрия, 2009. - №4. - С.60-63.
89. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. - 3-е изд., испр. / Р. А. Лидин. - М.: Химия, 2000. - 480 с.
90. Ашхотов, О. Г. О проблемах подготовки образцов высокоактивных металлов для спектроскопического анализа поверхности / О. Г. Ашхотов, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова // Труды 22-го Международного

симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», пос. Шепси, сентябрь, 2019. - С. 20-24.

91. Способ хранения проб и устройство для его осуществления: патент СССР № 1786383 А1; заявл. 4809150, 1990.04.04; опубл: 01.07.1993, Бюл. № 1.
92. Waterhouse, G. I. N. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone / G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson // *Applied Surface Science*. - 2001. - V. 183. - № 3-4. - P. 191-204.
93. Bukhtiyarov, V. I. Features of the interaction of a CO + O₂ mixture with silver under high pressure / V. I. Bukhtiyarov, V. A. Kondratenko, A. I. Boronin // *Surface Science Letters*. -1993. - V. 293. - № 1-2. - P. L826.
94. Zemlyanov, D. Y. XPS observation of OH groups incorporated in an Ag (111) electrode / D. Zemlyanov, E. Savinova, A. Scheybal, K. Doblhofer, R. Schlögl // *Surface Science*. - 1998. - V. 418. - № 2. - P. 441-456.
95. Boronin, A. I. Associative oxygen species on the oxidized silver surface formed under O₂ microwave excitation / A. I. Boronin, S. V. Koscheev, K. T. Murzakhmetov, V. I. Avdeev, G. M. Zhidomirov // *Applied Surface Science*. - 2000. - V. 165. - № 1. - P. 9-14.
96. Кибис, Л. С. Исследование методом фотоэлектронной спектроскопии металлических и окисленных наночастиц серебра и палладия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Кибис Лидия Сергеевна. - Новосибирск. Институт катализа им. Г.К. Борескова. -2011. - 147 с.
97. Hoflund, G. B. Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag₂O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy / G. B. Hoflund, Z. F. Hazos, G. N. Salaita // *Physical Review B*. - 2000. - V. 62. - № 16. - P. 11126-11133.
98. Tjeng, L. H. Electronic structure of Ag₂O / L. H. Tjeng, M. J. Meinders, J. Van Elp, A. George, L. Robert // *Physical Review B*. - 1990. - V. 41. - № 5. - P. 3190-3199.
99. Ашхотов, О. Г. Состояние кислорода в приповерхностных слоях поликристаллического серебра после воздействия парами воды / О. Г.

- Ашхотов, С. А. Хубежов, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова, Т. Т. Магкоев, Е. Н. Козырев // в сборнике: физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы «Труды международного междисциплинарного симпозиума». - 2017. - С. 27-30.
100. Ашхотов, О. Г. Химический состав поверхности поликристаллического серебра, выдержанного в парах воды / О. Г. Ашхотов, С. А. Хубежов, М. А. Алероев, Г. С. Григоркина, И. Б. Ашхотова, Т. Т. Магкоев, А. П. Блиев, А. Г. Рамонова, Д. Д. Кризов // Журнал физической химии. - 2018. - Т. 92. - № 1. - С. 143-146.
101. Ashkhotov, O. G. Chemical composition of surfaces of polycrystalline silver held in water vapor / O. G. Ashkhotov, M. A. Aleroev, I. B. Ashkhotova, S. A. Khubezhov, G. S. Grigorkina, T. T. Magkoev, A. P. Bliev, A. G. Ramonova, D. D. Kibizov / Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2018. - Т. 92. - № 1. - P. 160-163.
102. Heine, C. A study of the O/Ag (111) system with scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy at ambient pressures / C. Heine, B. Eren, B. A. Lechner, M. Salmeron // Surface Science. - 2016. - № 652. - P. 51-57.
103. Ашхотов, О. Г. Влияние бомбардировки ионами кислорода на состав поверхности поликристаллического серебра / О. Г. Ашхотов, С. А. Хубежов, М. А. Алероев, Т. Т. Магкоев, Г. С. Григоркина. - Журнал физической химии. - 2018. - Т. 92. - № 7. - С. 1139-1143.
104. Ashkhotov, O. G. Effect of bombardment with oxygen ions on the surface composition of polycrystalline silver / O. G. Ashkhotov, M. A. Aleroev, S. A. Khubezhov, T. T. Magkoev, G. S. Grigorkina // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2018. - Т. 92. - № 7. - С. 1382-1385.
105. Ашхотов, О. Г. Электронно-стимулированная адсорбция кислорода на поверхности металлов и полупроводников / О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова, М. А. Алероев, Д. А. Крымшોકалова // Физико-химические

аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2019. - № 11. - С. 26-39.

106. Ашхотов, О. Г. Влияние внешнего воздействия на состояние поверхности поликристаллического серебра / О. Г. Ашхотов, С. А. Хубежов, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова, Т. Т. Магкоев // В сборнике: Интеллектуальные системы и микросистемная техника «Труды международной научно-практической конференции». - 2018. - С. 107-111.
107. Ашхотов, О. Г. Исследование поверхности жидких металлов и сплавов методом электронной оже-спектроскопии / О. Г. Ашхотов, А. А. Шебзухов, Х. Б. Хоконов // Докл. АН СССР. - 1984. - Т 274. - № 6. - С. 1349-1352.
108. Bowker, M. Plasma-induced oxidation of Ag (110) / M. Bowker // Surface Science. - 1985. - V. 155. - № 2-3. - P. 276-280.
109. Li, W.-X. Subsurface oxygen and surface oxide formation at Ag (111): A density-functional theory investigation / W.-X. Li, C. Stampfl, M. Scheffler // Physical Review B. - 2003. - V. 67. - № 4. - P. 045408.
110. Li, W.-X. Insights into the function of silver as an oxidation catalyst by ab initio, atomistic thermodynamics / W.-X. Li, C. Stampfl, M. Scheffler // Physical Review B. - 2003. - V. 68. - P. 165412.
111. Bukhtiyarov, V.I. Oxygen adsorption on Ag (111): X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), angular dependent x-ray photoelectron spectroscopy (ADXPS) and temperature-programmed desorption (TPD) studies / V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin // Chemical Physics. - 1999. - № 111. - P. 2169-2175.
112. Jones, T. E. Insights into the electronic structure of the oxygen species active in alkene epoxidation on silver / T. E. Jones, T. C. R. Rocha, A. Knop-Gericke, C. Stampfl, R. Schlögl, S. Piccinin // ACS Catalysis. - 2015. - V. 5. - № 10. - P. 5846-5850.
113. Boronin, A. I. XPS and UPS study of oxygen states on silver / A. I. Boronin, S. V. Koscheev, G. M. Zhidomirov // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 1998. - V. 96.- № 1-3. - P. 43-51.

114. Бриггс, Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Д. Бриггс, М. П. Сих. - М.: Мир, 1987. - 600 с.
115. Бухтияров, В. И. Металлические наносистемы в катализе / В. И. Бухтияров, М. Г. Слинько // Успехи химии. - 2001. - Т. 70. - № 2. - С. 167-181.
116. Ашхотов, О. Г. Исследование состава поверхности жидких растворов индий-свинец и олово-свинец методом ЭОС / О. Г. Ашхотов, А. А. Шебзухов, А. М. Кармоков // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1982. - № 10. - С. 101-106.
117. Алероев, М. А. Кинетика электронных спектров поверхности индия с адсорбированным кислородом / М. А. Алероев, О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2018. - № 10. - С. 6-12.
118. Алероев, М. А. Исследование поверхности индия после экспозиции в среде кислорода / М. А. Алероев, О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова // в сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовых переходы «Труды международного междисциплинарного симпозиума». 2018. С. 41-44.
119. Калажоков З. Х. Кинетика адсорбции кислорода на металлической поверхности индия и олова / З. Х. Калажоков, Н. С. Пономаренко, Х. Х. Калажоков, Х. Б. Хоконов // 7-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: тезисы докладов. - СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2001. - С. 237-238.
120. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма. - М.: Наука, 2006. - 490 с.
121. Маан, Дж. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Дж. Маан, В. М. Спайсер. - М.: Мир, 1981. - С. 247.
122. Глушко, В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / В. П. Глушко. - М.: Наука, 1982. - 623с.

123. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ: Справочное издание / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. - Химия, 1977. - 392с.
124. www.dvo.ru/fire/info.htm.
125. Ашхотов, О. Г. Окисление поверхности индия бомбардировкой ионами кислорода / О. Г. Ашхотов, С. А. Хубежов, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова, Т. Т. Магкоев // Журнал физической химии. -2019. - Т. 93. - № 3. - С. 438-441.
126. Ashkhotov, O. G. Surface oxidation of indium via oxygen ion bombardment / O. G. Ashkhotov, M. A. Aleroev, I. B. Ashkhotova, S. A. Khubezhov, T. T. Magkoev / Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2019. - Т. 93. - № 3. - С. 551-554.
127. Ашхотов, О. Г. Влияние бомбардировки ионами кислорода на состояние поверхности индия / О. Г. Ашхотов, С. А. Хубежов, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова, Т. Т. Магкоев // В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовых переходы «Труды международного междисциплинарного симпозиума». - 2018. - С. 133-136.
128. Ашхотов, О. Г. Поверхностные свойства натрия, калия и их двойных сплавов в жидком состоянии / О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова, М. А. Алероев, Т. Т. Магкоев, А. П. Блиев // Журнал физической химии. - 2017. - Т. 91. - № 7. - С. 1171-1173.
129. Ashkhotov, O. G. Surface properties of sodium, potassium, and their binary alloys in the liquid state / O. G. Ashkhotov, I. B. Ashkhotova, M. A. Aleroev, T. T. Magkoev, A. P. Bliev // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2017. - Т. 91. - № 7. - С. 1270-1272.
130. Крымшોકалова, Д. А. Кинетика электронно-стимулированного роста концентрации кислорода и образование наноструктурных пленок оксида таллия / Д. А. Крымшોકалова, М. А. Алероев, И. Б. Ашхотова, О. Г. Ашхотов // В сборнике: Школа, вуз: современные проблемы математики, информатики и физики материалы «Всероссийская научно-практическая конференция». - 2013. - С. 237-243.

131. Чистяков, Ю. Д. Физико-химические основы технологии микроэлектроники/ Ю. Д. Чистяков, Ю. П. Райнова. - М.: Металлургия, 1979.
132. Davis, L. E. Handbook of Auger electron spectroscopy / L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg - Minnesota: Physical Electronics Industries, 1976.
133. Castellarin-Cudia, C. Surface structures of thallium on Ge (111) / C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer // Surface Science. - 2001. - V. 491.- № 1-2. - P. 29-38.
134. McGilp, J. F. The $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ 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. - № 17. - P. 3445.
135. Большаков, К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. № 1 / К. А. Большаков. - М.: Высшая школа, 1976.
136. Рыбаков, Б. Н. Защита металлов / Б. Н. Рыбаков, Г. В. Маслова, Д. И. Залкинд. - 1970. № 6. - 444 с.
137. Morris, D. E. Synthesis of high quality thallium superconductors at elevated oxygen pressure / D. E. Morris, M. R. Chandrachood, A. P. Sinha // Physica C Superconductivity. - 1991. - V. 175. - P.156-164.
138. Binns, C. The epitaxial growth of thallium on copper (100): A study by LEED, AES, UPS and EELS / C. Binns, C. Norris // Surface Science. - 1982. - V.115. - P. 395 - 416.
139. Lang, B. AES study of silicon bonding states during oxidation of Si (111) / B. Lang, P. Schooller, B. Carriere // Surface Science. - 1980. -V. 99. - P. 103 - 111.
140. Lang, B. High resolution AES study of the oxidation of Si (111) / B. Lang, A. Mosser // J. Microsc. Spectrosc. Electron. - 1981. - V.6. - P.131 - 140.
141. Carriere, B. The early stages of oxygen adsorption on silicon surfaces as seen by electron spectroscopy / B. Carriere, J. P. Deville // Surface Science. - 1979. - V. 80. P. 278-286.
142. Meyer, F. The adsorption of oxygen on a clean silicon surface / F. Meyer, J.J. Vrakking // Surface Science. - 1973. - V.38. № 1. - P. 275 - 281.

143. Bauer, R. S. Summary Abstract: Intermediate oxidation state of Si (111): Core photoelectron absorption versus chemical shifts / R. S. Bauer, R. Z. Bachrach // *Journal of Vacuum Science and Technology*. - 1980. - V.17. - № 1. - P. 509.
144. Чистяков, Ю. Д. Физико-химические основы технологии микроэлектроники / Ю. Д. Чистяков, Ю. П. Райнова. - М.: Металлургия, 1979.
145. Ашхотов, О. Г. Поверхностные характеристики двойных расплавов таллий-висмут / О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова, М. А. Алероев, А. П. Блиев, Т. Т. Магкоев // *Журнал физической химии*. - 2017. - Т. 91. - № 2. - С. 368-371.
146. Ashkhotov, O. G. Surface characteristics of two-component thallium–bismuth melts / O. G. Ashkhotov, I. B. Ashkhotova, M. A. Aleroev, A. P. Bliev, T. T. Magkoev // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. - 2017. - Т. 91. - № 2. - С. 386-389.