

УДК 53.097

## Электронно-стимулированное окисление таллия

О.Г. Ашхотов, Д.А. Крымшюкалова, И.Б. Ашхотова

*В работе с использованием электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами исследована кинетика адсорбции кислорода на таллии для двух случаев: при непрерывном электронном облучении (100–1000 эВ) и без него в зависимости от времени выдержки в среде кислорода при парциальном давлении кислорода  $10^{-6}$  Торр и комнатной температуре. Максимальная экспозиция в кислороде  $10^{-6}$  Торр составила 5000 Л (ленгмюр), а при атмосферном давлении – 5 мин. Экспозиция таллия в среде кислорода в несколько сотен Л с одновременным облучением медленными электронами приводила к увеличению концентрации кислорода на поверхности и смещению оже-пика  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  на 1,0 эВ.*

PACS: 68.43.Mn

*Ключевые слова:* электрон, спектроскопия, плазмон, адсорбция, кинетика, таллий, оксиды, экспозиция

### Введение

Известно [1], что таллий (Tl) часто используется как эффективный катализатор различных органических реакций, а его оксиды служат промоторами. Применительно к таллию интерес еще был стимулирован открытием явления высокотемпературной сверхпроводимости в сложных слоистых таллий-содержащих оксидах [2]. Сравнительно недавно началось использование окиси таллия в качестве изолирующего диэлектрического слоя в современных технологических процессах при изготовлении микросхем.

К этому следует добавить, что для нетермической активации физико-химических процессов в технологии микро- и нанoeлектроники используются воздействия различных излучений и полей, но чаще используется метод локального воздействия коротковолнового излучения, а именно электронного [3].

Уместно также отметить, что в классификации важнейших современных проблем физики, представленной нобелевским лауреатом

академиком В.Л. Гинзбургом, процессы, происходящие на поверхности, занимают седьмую позицию.

Из изложенного следует, что проведение исследований кинетики адсорбции кислорода на металлическом таллии при одновременной бомбардировке относительно низкоэнергетическими (100–1000 эВ) электронами является важной задачей, позволяющей решить многие проблемы физики поверхности и материаловедения.

Ранее мы уже исследовали процесс электронно-стимулированного окисления индия [4]. Целью данной работы является исследование подобных процессов для похожего по электронной конфигурации элемента, а именно, таллия и сравнение полученных для этого случая результатов с уже известными (для индия).

### Методика эксперимента

В качестве спектрального метода анализа поверхности нами использовались электронная оже-спектроскопия (ЭОС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) с энергоанализатором типа «цилиндрическое зеркало» [5]. Энергоанализатор имеет встроенную электронную пушку, обеспечивающую падение электронного пучка под углом  $43^\circ$  к поверхности образца. Для СХПЭЭ использовали электроны с энергией 100 эВ и размером пятна 250 мкм при токе

---

Ашхотов Олег Газизович, профессор.

Крымшюкалова Джульетта Аbugалиевна, аспирант.

Ашхотова Ирина Борисовна, доцент.

Кабардино-Балкарский государственный университет.

Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Тел.: .8662 (773612). E-mail: oandi@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2012 г.

© Ашхотов О.Г., Крымшюкалова Д.А., Ашхотова И.Б., 2013

1 мкА, а для записи оже-спектров – электроны с энергией  $E_p = 1000$  эВ, длительностью импульса 500 мкс и током 1 мкА. Этот же электронный пучок при токе, большем в 20–30 раз, применяли и для электронной стимуляции адсорбции кислорода. Все спектры записывали в форме второй производной от кривой задержки с амплитудой модуляции для СХПЭЭ – 0,25 В и для ЭОС – 1 В при записи низкоэнергетической части спектра, используя синхронное детектирование с постоянной времени 0,5 с. Ширина оже-пики кислорода ( $KL_1L_{2,3}$  – 503 эВ) больше, чем у низкоэнергетических пиков таллия, поэтому при записи пика кислорода с целью увеличения чувствительности амплитуду модуляции увеличивали до 4 В. Энергии пиков ХПЭ оценивались на спектрах  $dN/dE$  в точке, где производная равна нулю. Выбранные методы позволили в нашем случае изучать поверхность толщиной, примерно, 0,5 нм [6].

Для исследования был приготовлен образец таллия с чистотой 99,99 % и размерами 10x10x1 мм. Образец вырезался скальпелем из массивного куска. Полученный образец загружался с помощью системы шлюзования в камеру спектрометра поверхности, где подвергался предварительной ионной обработке ( $Ar^+$ , 600 эВ, 10 мкА/мм<sup>2</sup>) в течение 100 мин., до тех пор пока на спектрах оставались только пики, обусловленные оже-переходами таллия (рис. 1). После травления поверхности ионами аргона выдержка образца при остаточном давлении  $10^{-10}$  Торр со временем (1–2 час.) приводила к заметному росту концентрации кислорода (до 10 ат.%) (рис. 2).

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 часов [6]. 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.

После ионной очистки поверхности и отжига при 250 °С образец подвергался экспозиции в среде чистого сухого кислорода в камере спектрометра. Чистота кислорода контролиро-

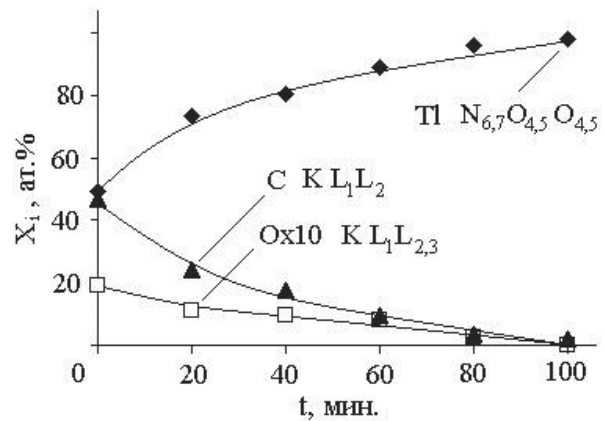


Рис. 1. Зависимость концентраций  $X_i$ , ат.% для Tl, C, O от времени  $t$  ионного травления (с параметрами  $Ar^+$ , 600 эВ, 10 мкА/мм<sup>2</sup>)

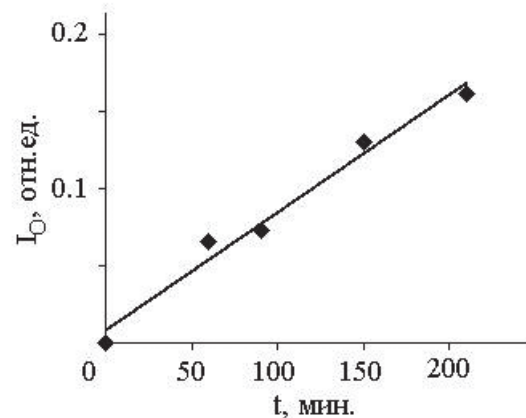


Рис. 2. Интенсивность  $I_O$  (в отн. ед.) оже-пики кислорода  $KL_1L_{2,3}$  – 503 эВ в зависимости от времени выдержки в сверхвысоком вакууме ( $10^{-10}$  Торр) после локального ионного травления

валась масс-спектрометром. Остаточное давление в рабочей камере до напуска кислорода было  $10^{-10}$  Торр. Для получения газовой среды с требуемым парциальным давлением в рабочую камеру через регулируемый цельнометаллический натекатель 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  $10^{-6}$  Торр, и варьировалась в пределах 0–5000 Л (ленгмюр\*).

Температура поверхности образца во всех экспериментах была комнатной. При ионном травлении  $Ar^+$ , а также во время записи оже-

\* Экспозиция газа является величиной, характеризующей количество газа, которое воздействует на поверхность образца, и может быть определена как произведение давления газа на время экспозиции. Один ленгмюр (1 Л) соответствует, например, экспозиции газа при давлении  $10^{-6}$  Торр в течение одной секунды, т.е.  $1 Л = 10^{-6}$  Торр·с

спектров и при электронном облучении с максимальной энергией  $E = 1000$  эВ температура образца не понималась более чем на 2 град.

### Результаты и их обсуждение

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  $10^{-6}$  Торр с включенным/выключенным стимулирующим электронным пучком.

По данным [7, 8], 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 и 84,0 эВ. Также наблюдались пики поверхностного и объемного плазмонов при энергиях 75,7 и 72,2 эВ, т.е. плазменные потери на оже-электронах составили 8,3 и 11,8 эВ, соответственно (см. рис. 3, кривая 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 Л приводила к смещению этого пика до 83,7 эВ (рис. 3, б), дальнейшая выдержка до ~1200 Лэнгмюр сдвигала пик на 83,0 эВ (рис. 3, 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, г). Аналогично смещались пики плазменных потерь (см. таблицу).

Оже-спектры с поверхности таллия, экспонированной в среде кислорода ( $10^{-6}$  Торр)

с одновременным облучением медленными (100–1000 эВ) электронами, также характеризуются слабым разрешением пиков плазменных потерь, дублета  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  и сдвигом последнего на 1,0 эВ. Как и при оже-анализе, на спектрах характеристических потерь энергии регистрировались пики поверхностных и объемных плазменных потерь для атомар-

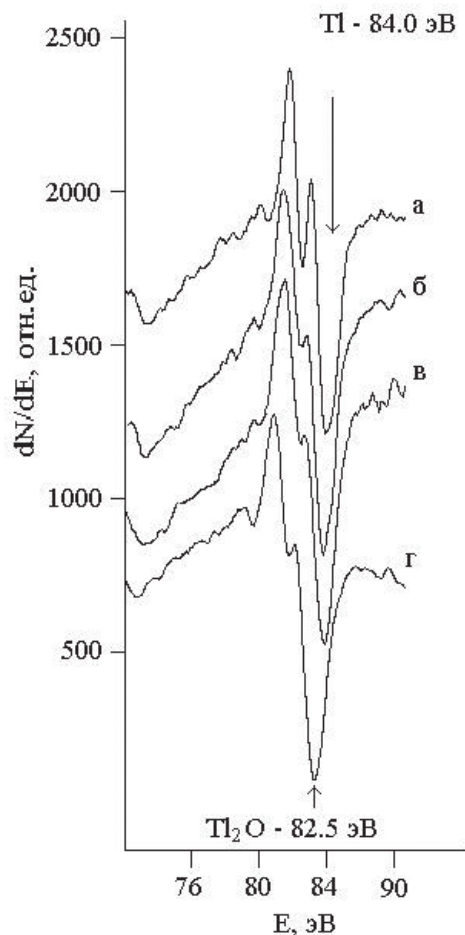


Рис. 3. Оже-спектры таллия при комнатной температуре: кривая а – для атомарно-чистой поверхности; б – после экспозиции в среде кислорода 600 Л; в – после экспозиции в среде кислорода 1200 Л; г – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин.

Таблица

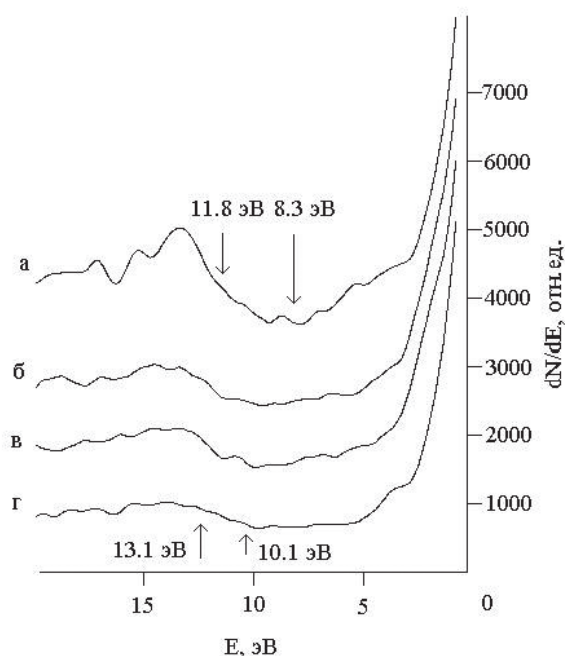
### Энергетическое положение оже- и пиков плазменных потерь таллия в зависимости от времени экспозиции в кислороде без электронной стимуляции адсорбции

Экспозиция в $O_2$ , мин.	$h\omega_p$ , эВ	$h\omega_s$ , эВ	$N_7O_{4,5}O_{4,5}$ , эВ	$N_6O_{4,5}O_{4,5}$ , эВ
0	72,2	75,7	80,6	84,0
10 ( $10^{-6}$ Торр)	70,8	74,1	80,5	83,7
20 ( $10^{-6}$ Торр)	70,6	73,8	80,2	83,0
5 (760 Торр)	69,4	72,4	78,5	82,5

но-чистой и окисленной поверхности таллия (рис. 4). Остальные пики связаны с объемными межзонными переходами и переходами из заполненных поверхностных состояний.

Известно [9], 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 сходно щелочным металлам или Ag.

Контакт с кислородом при атмосферном давлении, по данным [1], приводит в основном к образованию низшего окисла  $Tl_2O$  с некоторым количеством  $Tl_2O_3$ . При температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается переход  $Tl_2O_3(\text{тв.}) \rightarrow Tl_2O(\text{тв.}) + O_2$ . Промежуточный окисел  $Tl_4O_3$ , обладающий полупроводниковыми свойствами, получают, нагревая смесь окиси таллия с закисью, карбонатом и металлическим таллием. Из этого следует, что в ва-



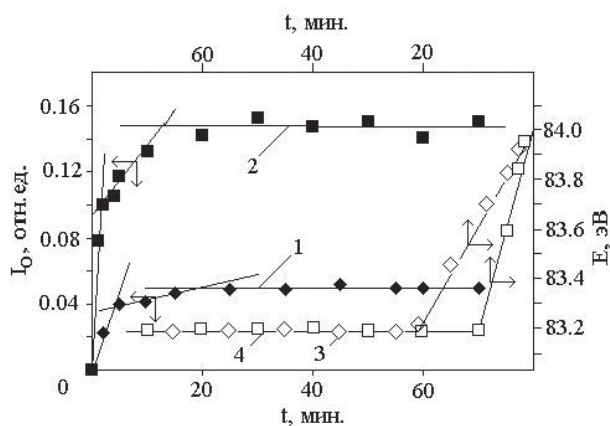
**Рис. 4. Спектры характеристических потерь энергии первичными электронами:**  
 кривая *а* – для атомарно-чистой поверхности;  
*б* – после экспозиции в среде кислорода 600 Л;  
*в* – после экспозиции в среде кислорода 1200 Л;  
*г* – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин.

кууме 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  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и выше, когда  $Tl_2O_3$  преобразуется в  $Tl_2O$ , предполагая, что подобный переход должен повлиять на оже- или ХПЭЭ-спектры.

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

При изучении кинетики основное внимание было сосредоточено на измерении амплитуды и энергии основных пиков Tl и кислорода на оже-спектрах. Эти эксперименты всегда начинали с атомарно-чистой поверхности таллия. В первую очередь, мы изучили кинетику адсорбции ( $10^{-6}$  Торр) без электронного облучения. В этом случае количество кислорода на поверхности не превышало 5 ат.%. Кривая 2 на рис. 5 получена для случая, когда экспонирование проводили с электронным пучком заданной энергии. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что бомбардировка поверхности электронами стимулирует адсорбционные процессы, причем концентрация кислорода возрастала до  $\sim 15$  ат.%. Анализ кинетических кривых, полученных при разных энергиях электронов в интервале  $100\text{--}1000\text{ эВ}$ , показал, что стимулирующее влияние электронов не изменяется в указанном интервале энергий.

Кривые на рис. 5, 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 энергетиче-



**Рис. 5.** Приведенные интенсивности (кривые 1, 2) оже-пики кислорода (KL1L2,3 – 503 эВ) и энергетическое положение (кривые 3, 4) оже-пики таллия (N<sub>6,7</sub>O<sub>4,5</sub>O<sub>4,5</sub>) в зависимости от экспозиции в кислороде: кривые 1, 3 – без электронной стимуляции; кривые 2, 4 – при стимуляции адсорбции электронами с энергией  $E = 800$  эВ и током 80 мкА

ские сдвиги пика N<sub>6,7</sub>O<sub>4,5</sub>O<sub>4,5</sub> таллия. Если первый излом для обоих случаев (кривые 1, 2) наблюдается при 200–300 Л (смещение пика N<sub>6,7</sub>O<sub>4,5</sub>O<sub>4,5</sub> на 0,2–0,5 эВ), то второй – при экспозиции в среде кислорода 1200 Л (смещение пика N<sub>6,7</sub>O<sub>4,5</sub>O<sub>4,5</sub> на 1,0 эВ), а с электронной стимуляцией ( $E = 800$  эВ) при 600 Л (пик N<sub>6,7</sub>O<sub>4,5</sub>O<sub>4,5</sub> 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<sub>2</sub>O, 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  $10^{-6} - 10^{-3}$  Торр. Объемно-подобный же окисный слой образуется только на воздухе или кислородной среде при атмосферном давлении, когда химический сдвиг дублета таллия достигает 1,5 эВ. Более подробное обсуждение для различных состояний окисления имеется в работах [10, 11] на примере оксидов кремния. В частности, оже-анализ в [11] ясно показывает, что на каждом этапе окисления наблюдается смещение пиков в оже-спектрах в сторону меньших энер-

гий. Существование нестехиометрического слоя окиси [12–15], также как тонкого слоя SiO<sub>2</sub>, отличного от объемного SiO<sub>2</sub>, подтверждается в [13, 14, 17].

Весь процесс ЭСА на таллии, рассмотренный в настоящей работе, очень близок к таковому при окислении индия [4], однако существуют отличия, связанные с тем, что образование объемно-подобного Tl<sub>2</sub>O в сверхвысоком вакууме вообще не наблюдается, а насыщение по сигналу закиси Tl<sub>2</sub>O наблюдается при значениях доз выдержки в два раза больших. В отличие от индия, для таллия эффект электронной стимуляции наблюдается, начиная с низких энергий, а именно, около 100 эВ.

### Заключение

Исследован эффект электронно-стимулированного окисления таллия. Показано, что экспозиция таллия в среде кислорода с непрерывным электронным облучением вначале приводит к хемосорбции, за которой следует образование нестехиометрического слоя оксида таллия, после чего наблюдается рост тонкого слоя Tl<sub>2</sub>O, отличного, однако, от объемного.

### Литература

1. Рыбаков Б.Н., Маслова Г.В., Залкинд Д.И.//Защита металлов. 1970. № 6. С. 444.
2. Morris D.E., Chandrachud M.R., Sinha A.P.// Physica C. 1991. V. 175. P.156.
3. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. – М.: Металлургия, 1979.
4. Аухотов О.Г., Крымшохалова Д.А., Аухотова И.Б.//ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 103.
5. Заиквара В.В.// Известия АН Каз.ССР. 1979. № 6. С. 89.
6. Бриггс Д., Сух М. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Мир, 1987.
7. Castellarin-Cudia C.//Surface Sci. 2001. No. 491. P. 29.
8. McGilp J.F., Weightman P., McGuire E.//J. J.Phys. 1977. V. 10. P. 3445.
9. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч.1. – М.: Высшая школа, 1976.
10. Binns C., Norris C.//Surface Sci. 1982. V. 15. P. 395.
11. Lang B., Schoeller P., Carriere B.//Surface Sci. 1980. V. 99. P. 103.
12. Lang B., Mosser A.//J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1981. No. 6. P. 131.
13. Carriere B., Deville J. P.//Surface Sci. 1979. V. 80. P. 278.

14. Meyer F., Vracking J. J.//Surface Sci. 1973. V. 38. P. 275.

15. Bauer R. S., Bachrach R. Z.//J. Vacuum Sci. Technol. 1980. V. 17. P. 509.

16. Grunthaner F. J., Maserjan J. The Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces. – Ed. S. T. Pantelides: Pergamon, 1978.

17. Williams R., A, Goodman M.//Appl. Phys. Letters. 1974. V. 25. P. 531.

## Electron stimulated oxidation of thallium

*O.G. Ashkhotov, D.A. Krimshokalova, and I.B. Ashkhotova*

Kabardini-Balkarian State University,  
173 Chernishevsky str., Nalchik, 360004, Russia  
E-mail: oandi@rambler.ru

*With use of electron Auger spectroscopy and spectroscopy of characteristic losses of energy electrons, the kinetic of oxygen adsorptions on thallium has been investigated for two cases – at a continuous electron irradiation (100 – 1000 eV) and without it depending on an exposition in the environment of oxygen at pressure of oxygen 10<sup>-6</sup> Torr and a room temperature. The maximum exposition in oxygen 10<sup>-6</sup> Torr has made 5000 L and at atmospheric pressure – 5 minutes. The exposition of thallium in the environment of oxygen in few hundred L with a simultaneous irradiation slow electrons led to increase in concentration of oxygen at surfaces and displacement of peak of thallium N<sub>6,7</sub>O<sub>4,5</sub>O<sub>4,5</sub> on 1.0 eV.*

PACS: 68.43.Mn

Keywords: electron, spectroscopy, plasmon, adsorption, kinetic, thallium, oxide, exposition.

Bibliography – 17 references

Received September 23, 2012