Эмиссионные свойства Mo, Pd и Pd-Ba при имплантации ионов бария и кислорода

С.Б. Донаев[*,1],Б.Е. Умирзаков[1,2], Г.М. Ширинов[1], Б.Д. Донаев[3]

[1]Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова, Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан
[2]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан
[3]Каршинский инженерно-экономический институт,ул. Мустакилик, 225, 180100, Каршиi, Узбекистан

Получена 20.12.2021

* Corresponding author: e-mail sardor.donaev@gmail.com, Phone: +99893 575 42 22

Исследовано влияние ионного легирования на вторично-эмиссионные характеристики Mo, Pd и сплава Pd-Ba. Установлено, что в результате легирования ионами бария с низкой энергией в приповерхностном слое Pd образуется интерметаллическое соединение типа Pd-Ba. Образование химического соединения подложки с легирующей примесью способствует значительному (в 3 раза) росту коэффициента вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ). Обнаружено, что образцы Pd и Pd-Ba после легирования большой дозой ионов Ba^+ обладают почти одинаковыми вторично-эмиссионными параметрами. Легирование Pd-Ba сначала ионами бария, затем ионами кислорода с энергией $E_0 \leq 1$ кэВ приводит к существенному увеличению коэффициента вторично-электронной эмиссии (ВЭЭ). В случае имплантации ионов Ba^+ в Mo не наблюдается образования химической связи между атомами Ba и Mo. Поэтому эмиссионная эффективность в ионно-легированном слое увеличивается незначительно (~1.3 раза) и увеличение максимального значения коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_{max} объясняется в основном уменьшением значения работы выхода $e\varphi$.

Ключевые слова: работа выхода, коэффициент ВЭЭ, оже-спектр, ионное легирование, поликристаллы Mo и Pd**,** сплавы Pd-Ba.

The effect of ion doping on the secondary emission characteristics of Mo, Pd and Pd-Ba alloy has been investigated. It was found that as a result of doping with low-energy barium ions, an intermetallic compound of the Pd-Ba type is formed in the near-surface Pd layer. The formation of a chemical compound between the substrate and the dopant contributes to a significant (3 times) increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. It is found that the samples of Pd and Pd-Ba after doping with a large dose of Ba^+ ions have almost the same secondary emission parameters. Doping of Pd-Ba first with barium ions, then with oxygen ions with the energies of $E_0 \leq 1$ keV leads to a significant increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. In the case of implantation of Ba^+ ions in Mo, formation of a chemical bond between the Ba and Mo atoms was not observed. Therefore, the emission efficiency in the ion-doped layer increases insignificantly (~1.3 times) and the increase in the maximum value of the secondary electron emission coefficient σ_{max} is explained by a decrease in the work function $e\varphi$.

Keywords: work function, SEE coefficient, Auger spectrum, ion doping, Mo and Pd polycrystals, Pd-Ba alloys.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v23i2.265

I. Введение

Во многих электровакуумных СВЧ приборах (например, в импульсных магнетронах) в качестве холодных вторично-эмиссионных катодов широко используются двухкомпонентные металлические сплавы палладия или платины с барием [1, 2]. Эти образцы после термической активации в высоком вакууме обладают довольно высоким (~2.6) коэффициентом вторичной электронной эмиссии σ и низкой (~2.3 эВ) работой выхода $e\varphi$. В последние годы особый интерес представляют сплавные катоды с наноразмерными слоями, и поэтому существенно увеличились требования к размерам, однородности состава и срока службы этих катодов [1-6].

Для получения катодов с высоким значением σ при низких температурах используются различные методы: активация в среде различных газов (N_2, H_2 и NeH_2) [7, 8], легирование материалов ионами щелочных и щелочноземельных элементов [9-11]. Эффект увеличения σ будет значительно больше, если легирование проводить в атмосфере кислорода. Поэтому можно полагать, что для увеличения эмиссионной эффективности сплавных катодов необходимо получить на их поверхности нанослои оксида бария. Это можно осуществлять последовательной имплантацией ионов Ba^+ и O_2^+ в Pd или Pd-Ba [9].

Ранее нами были всесторонне изучены электронные и оптические свойства нанопленочных систем, созданных ионной имплантацией на поверхности полупроводников и диэлектрических пленок [12-15]. В данной работе впервые исследованы состав, толщина слоя, электронная структура и эмиссионные свойства Pd-Ba, имплантированных сначала ионами Ba^+ с $E_0 \approx 1$ кэВ и затем ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозах насыщения.

II. Методика исследования

Эксперимент проводили в трехкамерной высоковакуумной установке с давлением остаточного газа $p \leq 10^{-6}$ Па. Измерения вторично-эмиссионных характеристик выполнены в четырехсеточном квазисферическом анализаторе, расположенном в первой камере установки. Во второй камере проводили термическую обработку и легирование мишеней ионами Ba^+. Энергию E_0 ионов Ba^+ варьировали в диапазоне 0.5–5 кэВ, дозу D в диапазоне примерно 10^{14}–10^{17} ион·см$^{-2}$. Легирование образцов ионами кислорода осуществляли в третьей камере. Ионы кислорода образуются при столкновении атомов кислорода с быстрыми электронами. Бомбардировку ионами кислорода с энергиями E_0=0.5–5 кэВ проводили перпендикулярно к поверхности образца. Плотность тока ионов O_2^+ при $D \approx 10^{13}$ ион·см$^{-2}$ составляла $(1-3)\times10^6$ А·см$^{-2}$. Энергетические зависимости коэффициентов ВЭЭ, электронные оже-спектры (ЭОС), спектры характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) и спектры упруго-отраженных медленных электронов (УОМЭ) записывали с погрешностью не более 1%. Работу выхода определяли по методу задержки первичного пучка электронов на мишень. Перед ионной имплантацией поликристаллические образцы Mo и Pd очищали длительным прогревом до температуры 2200 и 1200 К соответственно, а сплав Pd-Ba активировали прогревом при T = 1100–1300 К в течение 5–6 ч.

III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основные вторично-эмиссионные характеристики образцов Mo и Pd, легированных ионами щелочных и щелочноземельных элементов, приведены в работах [9]. Показано, что после легирования σ увеличивается во всей исследованной области значений энергии первичных электронов E_p (от 1 до 1500 эВ), значение работы выхода $e\varphi$ уменьшается, а значение первой критической энергии E_p^1 смещается в сторону меньших энергий. При этом увеличение σ в случае Pd оказалось значительно большим, чем в случае Mo. Было отмечено большее изменение параметров ВЭЭ, чем при легировании Mo.

Таблица. Значения $e\varphi$ и σ_{max} для Mo и Pd, покрытых атомами Ba толщиной θ=1 монослой и имплантированных ионами Ba^+ с E_0=0.5 кэВ при D=6×10^{16} см$^{-2}$

Параметр	Образец					
	Mo	Mo-Ba	Ba→Mo	Pd	Pd-Ba	Ba→Pd
eφ	4.3	2.2	2.3	5.1	2.1	2.2
σ_{max}	1.4	1.95	3.2	1.75	2.65	5

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

В таблице приведены вторично-эмиссионные характеристики образцов Mo и Pd с пленкой бария толщиной θ = 1 монослой и легированных ионами Ba^+ с E_0=0.5 кэВ при дозе $D \geq 6\times10^{16}$ см$^{-2}$.

Видно, что после ионной имплантации в случае Pd σ_{max} увеличивается почти в 3 раза, а в случае Mo в аналогичных условиях легирования σ_{max} увеличивается примерно в 2.3 раза. Причину различия, по-видимому, можно объяснить характером связи внедренной смеси с атомами подложки: при имплантации ионов Ba в Pd образуются интерметаллические соединения типа Pd_mBa, а при имплантации Ba в Mo химическое соединение Mo с барием при комнатной температуре не образуется [9]. Наличие такой связи нами обнаружено и при имплантации ионов Ba^+ в Pd. Расчет концентрационных соотношений атомов примеси и подложки, а также результаты ЭОС показывают, что при высоких дозах (не менее 6×10^{16} ион·см$^{-2}$) в поверхностных слоях преимущественно образуются интерметаллиды Pd_2Ba и PdBa.

Известно [9], что увеличение σ при легировании материалов ионами активных металлов обусловлено уменьшением работы выхода поверхности и изменением физико-химического состояния эмитирующей области. Из сказанного следует, что образование интерметаллического соединения палладия с барием способствует более значительному увеличению вторично-эмиссионной эффективности приповерхностных слоев мишени.

На рис. 1 приведены энергетические зависимости коэффициента упругого отражения электронов R для чистого и легированного ионами бария молибдена.

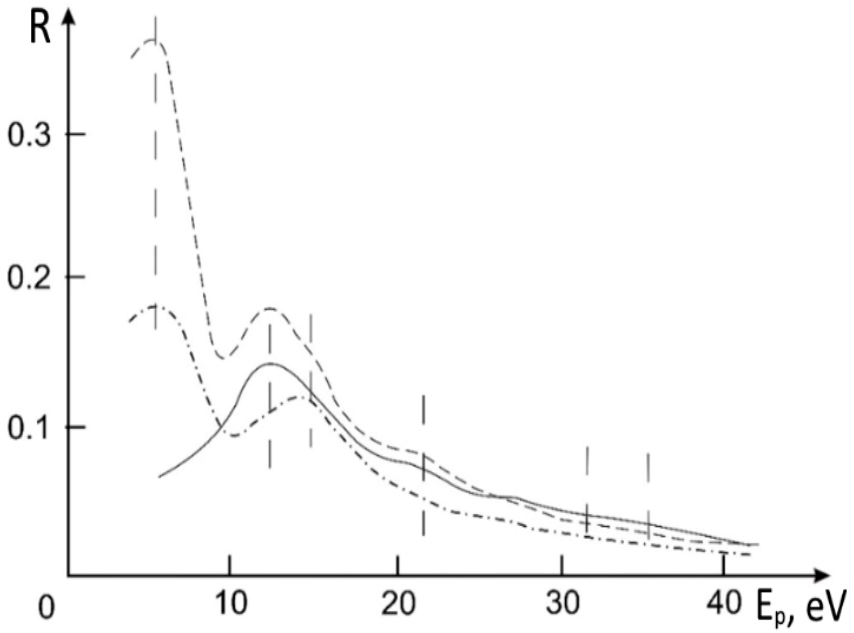


Рисунок 1. Зависимость $R(E_p)$ для чистого поликристаллического Mo (сплошная кривая) и Mo, легированного ионами Ba^+ с E_0=0.5 кэВ при $D=6\times10^{16}$ см$^{-2}$ (штриховая кривая), а также для Mo, покрытого толстой пленкой бария (штрих-пунктирная кривая).

Для сравнения там же приведены зависимости $R(E_p)$ для Mo, покрытого толстой (θ≈10 монослоев) пленкой бария. Энергия первичных электронов E_p отсчитана относительно уровня Ферми мишени. Видно, что тонкая структура спектра молибдена, легированного ионами бария, состоит из суперпозиции зависимости $R(E_p)$ для чистого Mo (сплошная кривая) и бария (пунктирная).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

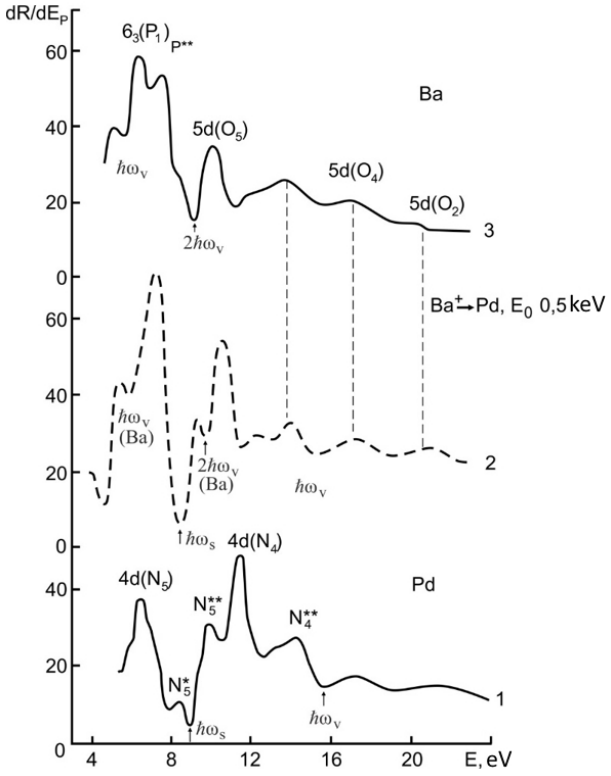


Рисунок 2. Спектры упруго отраженных медленных электронов: *1* – чистый Pd, *2* – Pd, имплантированный ионами Ba с E_0=0.5 кэВ, D=6×10^{16} см$^{-2}$, *3* – Pd, покрытый барием толщиной θ=10 монослоев.

На рис. 2 приведены зависимости dR/dE_p от E_p для чистого Pd и Pd, легированного ионами Ba^+ с E_0=0.5 кэВ, а также для пленки Ba толщиной 10 монослоев, нанесенной путем напыления на поверхность Pd. Видно, что положения максимумов и минимумов на кривой $-dR/dE_p(E_p)$ для ионно-легированного образца отличаются от таковых для Pd и Ba. Эти отличия наиболее заметны в той области энергии первичных электронов, где межзонные переходы в основном осуществляются с участием валентных электронов (значения энергии первичных электронов отсчитанная относительно уровня Ферми E_{PF}≤10–12 эВ). По-видимому, образование соединения Pd-Ba сопровождается увеличением эффективной концентрации валентных электронов, так что происходит некоторый (1–1.5 эВ) рост энергии плазменных колебаний Pd.

Дальнейшее наши исследования были направлены на изучение влияния имплантации ионов O_2^+ на состав и эмиссионные свойства Pd, легированного ионами Ba^+.

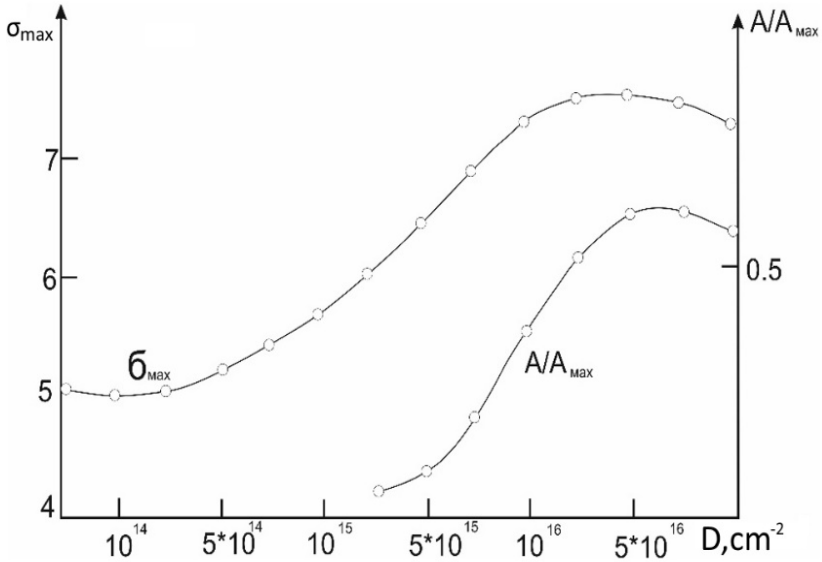


Рисунок 3. Зависимости σ_{max} и A/A_{max} от дозы ионов O_2^+ с E_0=0.5 кэВ для Pd, предварительно легированного ионами Ba^+ с E_0=0.5 кэВ при D=6×10^{16} см$^{-2}$.

На рис. 3 приведены зависимости σ_{max} и относительной амплитуды A/A_{max} пика в оже-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

спектре оксида бария с энергией примерно 73 эВ от дозы для предварительно легированного ионами Ba^+ (E_0=0.5 кэВ, D=6×10^{16} см$^{-2}$) сплава Pd-Ba при имплантации ионов O_2^+. За A_{max} принималась амплитуда пика пленки окиси бария толщиной в 20 монослоев, нанесенной на поверхность Pd-Ba

Видно, что σ_{max} начинает увеличиваться с дозы $D \approx 5\times10^{14}$ см$^{-2}$, а пик в оже-спектре, характерный для окиси бария, появляется только при $D = 5\times10^{15}$ см$^{-2}$. Это связано с тем, что в начале процесса бомбардировки максимум распределения кислорода находится на глубине, примерно равной длине проецированного пробега R_p ионов O_2^+. Предварительные расчеты, выполненные по теории Линдхарда-Шарфа-Шиотта, показали, что значение R_p в данном случае лежит в пределах 2–2.5 нм, что близко к значению зоны выхода истинно вторичных электронов для металлов [14]. Этим и объясняется увеличение σ_{max}, начиная с относительно низких доз легирования.

Что касается оже-электронов, то их глубина выхода в области энергий 50–100 эВ составляет всего лишь 0.5–1 нм. Вследствие этого при небольших дозах ионов O_2^+ в оже-спектрах отсутствуют пики, характерные для окиси бария. С увеличением дозы облучения максимум распределения примеси смещается к поверхности, и концентрация кислорода, а соответственно и вероятность образования соединения Ba-O в поверхностных слоях, увеличиваются. В области $D = 5\times10^{15}$–10^{16} см$^{-2}$ происходит интенсивный рост значений σ_{max} и амплитуды A пика в оже-спектре; с дальнейшим увеличением D скорость роста σ_{max} и A замедляется, и в области $D \approx (5-8)\times10^{16}$ см$^{-2}$ зависимости $\sigma_{max}(D)$ и $A(D)$ имеют максимум. При этом оценочная толщина окисной пленки составляет 5–6 монослоев. Таким образом, можно полагать, что существенный рост σ при имплантации ионов O_2^+ в образцы, легированные барием, в основном обусловлен образованием нескольких слоев соединений типа Ba-O или Pd-Ba-O.

IV. Заключение

Методом спектроскопии УОМЭ получены достоверные сведения об энергиях межзонных переходов и плазменных колебаниях Mo, Pd, Ba и нанопленки Pd-Ba. Показано, что образование химической связи между атомами Ba и Pd приводит заметному увеличению концентрации валентных электронов в ионно-легированном слое, следовательно, эмиссионная эффективность в этих слоях увеличивается до 3 раз относительно чистого Pd. В случае имплантации ионов Ba^+ в Mo не наблюдается образования химической связи между атомами Ba и Mo. Поэтому эмиссионная эффективность в ионно-легированном слое увеличивается незначительно (~1.3 раза) и увеличение σ_{max} объясняется в основном уменьшением $e\varphi$.

В процессе последовательной имплантации ионов Ba^+ и O_2^+ с E_0≈0.5–1 кэВ на поверхности Pd (а также сплава Pd-Ba) формируется тонкий слой (θ=5–6 монослоев) оксидов BaO и Pd-Ba-O, следовательно, значение σ_{max} увеличивается до 7–7.5.

Метаданные

Emission properties of Mo, Pd and Pd-Ba at implantation of barium and oxygen ions

S.B. Donaev[1], B.E. Umirzakov[1,2], G.M. Shirinov[1], B.D. Donaev[3]

[1]Tashkent State Technical University named by Islam Karimov, University str., 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan
[2]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[3]Karshi Engineering-Economy Institute, Mustakillik str., 225, 180100, Karshi, Uzbekistan

The effect of ion doping on the secondary emission characteristics of Mo, Pd and Pd-Ba alloy has been investigated. It was found that as a result of doping with low-energy barium ions, an intermetallic compound of the Pd-Ba type is formed in the near-surface Pd layer. The formation of a chemical compound between the substrate and the dopant contributes to a significant (3 times) increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. It is found that the samples of Pd and Pd-Ba after doping with a large dose of Ba^+ ions have almost the same secondary emission parameters. Doping of Pd-Ba first with barium ions, then with oxygen ions with the energies of E_0≤1 keV leads to a significant increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. In the case of implantation of Ba^+ ions in Mo, formation of a chemical bond between the Ba and Mo atoms was not observed. Therefore, the emission efficiency in the ion-doped layer increases insignificantly (~1.3 times)

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

and the increase in the maximum value of the secondary electron emission coefficient σ_{max} is explained by a decrease in the work function $e\varphi$.

Keywords: work function, SEE coefficient, Auger spectrum, ion doping, Mo and Pd polycrystals, Pd-Ba alloys.

Литература (References)

[1] I.P. Li, N.E. Ledenstova, V.S. Polyakov, A.D. Silayev. Naukoyemkiye Tekhnologii **15**, No.11, 32 (2014).
[2] B.CH. Dyubua, O.K. Kultashev. Elektronnaya Tekhnika. Ser.1. SVCH-Tekhnika **497**, No.4, 3 (2008).
[3] B.CH. Dyubua, A.N. Korolyev. Elektronnaya Tekhnika. Ser.1, SVCH-tekhnika **508**, No.5 (2011).
[4] V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalyenko, A.A. Bush, Yu.Yu. Lebedinskiy. Jurnal Tekhnicheskoy Fiziki **89**, No.5, 771 (2019).
[5] V.I. Kapustin, I.P. Li, S.O. Moskalyenko, A.V. Shumanov. Jurnal Tekhnicheskoy Fiziki **90**, 2, 330 (2020).
[6] V.I.Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov. Jurnal Tekhnicheskoy Fiziki **88**, No.3, 472 (2018).
[7] B.CH. Dyubua, A.Ya. Sitnik. Elektronnaya Tekhnika. Ser.1, Elektronika No.6, 68 (1976).
[8] A.M. Belkin. Elektronika No.5, 288 (1975).
[9] M.T. Normurodov, G.I. Syergyeyev, X.D. Djuraqulov, B.Ye. Umirzakov. Elektronnaya Tekhnika. Ser.1, Elektronika No.1, 49 (1985).
[10] S.B. Donaev, J.A. Normuminov, A.M. Rakhimov, D. Muminova, L.H. Nishonova. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science **614**, Issue 1, 012045 (2020).
[11] S.B. Donaev, B.E. Umirzakov, N.M. Mustafaeva. Tekhnical Physics **64**, Issue 10, 1541 (2019).
[12] B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, E.U. Boltaev, A.A. Dzhurakhalov. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology **101**, Issue 1-3, 124 (2003).
[13] B.E. Umirzakov, T.S. Pugacheva, A.T. Tashatov, D.A. Tashmukhamedova. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **166**, 572 (2000).
[14] B.E. Umirzakov, S.B. Donaev. Journal of Surface Investigation **11**, Issue 4, 746 (2017).
[15] B.E. Umirzakov, S.B. Donaev, N.M. Mustafaeva. Tekhnical Physics **64**, Issue 10, 1506 (2019).

Барий ва кислород ионларини имплантация қилишда Mo, Pd ва Pd-Ba нинг эмиссион хусусиятлари

С.Б. Донаев[1], Б.Е. Умирзаков[1,2], Г.М. Ширинов[1], Б.Д. Донаев[3]

[1]Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети, Университет кўчаси, 2, 100095, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Убай Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дурмон йўли кўчаси, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[3]Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти, Мустакиллик кўчаси, 225, 180100, Қарши, Ўзбекистон

Ион легирлашнинг Mo, Pd ва Pd-Ba қотишмалари иккиламчи эмиссия хусусиятларига таъсири ўрганилди Аниқланишича, кам энергияли барий ионлари билан легирлаш натижасида Pd сирт қатламида Pd-Ba типидаги интерметаллик бирикма ҳосил бўлади. Субстрат ва допант ўртасида кимёвий бирикма ҳосил бўлиши иккиламчи электрон эмиссия (ИЭЭ) коэффициентининг сезиларли (3 бараваргача) ошишига олиб келади. Pd ва Pd-Ba намуналари катта дозада Ba^+ ионлари билан легирланганидан кейин деярли бир хил иккиламчи эмиссия параметрларига эга эканлиги аниқланди. Pd-Ba ни аввал барий ионлари билан, сўнгра энергияси $E_0 \leq 1$ кэВ бўлган кислород ионлари билан легирланганда иккиламчи электрон эмиссия коэффициентининг сезиларли даражада ошишига олиб келади. Mo га Ba^+ ионлари билан имплантация қилинганда Ba ва Mo атомлари орасида кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлиши кузатилмайди Шунинг учун ион легирланган қатламда эмиссия самарадорлиги сезилмас даражада ошади (~1.3 марта) ва иккиламчи электрон эмиссия коэффициенти максимал қийматининг σ_{max} ошиши асосан чиқиш ишининг $e\varphi$ пасайиши билан изоҳланади.

Калит сўзлар: чиқиш иши, ИЭЭ коэффициенти, ожеспектр, ион легирлаш, Mo ва Pd поликристаллари, Pd-Ba қотишмаси.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.