Влияние имплантации ионов Ba^+ на эмиссионные свойства вольфрама

З.А. Исаханов[*,1], Ф.Я. Худайкулов[2], Д.А. Ташмухамедова[2], Б.Е. Умирзаков[2]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули, 33, 100125, Ташкент,Узбекистан
[2]Ташкентский государственний технический университет им. Ислама Каримова,ул.Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан

Получена 08.08.2022, revised 08.12.2022

* Corresponding author: e-mail: za.isakhanov@gmail.com, Phone: .+998 93 565-10-89

В работе с использованием методов оже-электронной спектроскопии и спектроскопии истинно-вторичных электронов (ИВЭ) изучены состав и эмиссионные свойства W, покрытого монослоем Ba и имплантированного ионами Ba^+ и щелочных металлов Na^+, K^+, Cs^+ с энергией 0.5–8 кэВ при дозе насыщения $D=D_{нас}=(6–8)\times10^{16}$ см$^{-2}$. Установлено, что при одинаковых измененияхработы выхода$e\varphi$ значение коэффициента вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) в случае ионной имплантации ~1.5 раза больше, чем в случае адсорбции атомов Ba. Установлено, что в области малых E_p (энергия первичных электронов) при высоких концентрациях Ba уровни O_3, O_2, O дают существенный вклад в число ИВЭ. Кроме того, наличие таких уровней увеличивает эффективность неупруго отраженных электронов (НОЭ). Анализ данных коэффициентов ВЭЭ напыленных и ионно-легированных систем в случае щелочных металлов приводит к аналогичным результатам.

Ключевые слова: ионная имплантация, монослой, истинно-вторичные электроны, потери энергии, десорбция, плазмон, эмиссия, уровень.

The composition and emission properties of W coated with a monolayer of Ba and implanted with Ba^+ ions and alkali metal ions Na^+, K^+, Cs^+ with an energy of 0.5–8 keV at a saturation dose of $D=D_{sat}=(6–8)\times10^{16}$ sm^{-2} were studied using Auger electron spectroscopy and true secondary electron spectroscopy (TSEs).. It has been established that in the case of identical changes in eφ, the value of the secondary electron emission (SEE) coefficient in the case of ion implantation is ~1.5 times higher than in the case of adsorption of Ba atoms. It has been established that in the region of small primary electron energy (E_p) at high concentrations of Ba the levels of O_3, O_2, and O will make a significant contribution to the number of TSEs. In addition, the presence of such levels increases the effectiveness of inelastically reflected electrons (IRE). The analysis of data on the SEEs coefficients for spraying and ion-doped systems in the case of alkali metals leads to similar results.

Keywords: ion implantation, monolayer, true secondary electrons, energy loss, desorption, plasmon, emission, level.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i4.382

I. Введение

В настоящее время хорошо изучены состав, структура и физические свойства W с тонкослойными покрытиями Cu, Ag, а также сплавами металлов группы железа [1-6]. В случае Co-W [1] высказана гипотеза, что индуцированное соосаждение происходит через поверхностный покрывающий слой с электронной проводимостью, а состав покрытия определяется поверхностной концентрацией компонентов

смеси, находящихся в электрохимическом равновесии с компонентами покрывающего слоя. Интерес к получению и изучению свойств наноразмерных структур на основе тугоплавких металлов и их оксидов, прежде всего, связан с использованием их в создании омических контактов и барьерных слоев в больших и сверхбольших интегральных схемах, вторично-эмиссионных и термоэмиссионных катодов, зондов для сканирующих зондовых микроскопов, газовых и химических сенсоров, электрохромных материалов [7-15].

В последние годы метод низко-энергетической ионной бомбардировки широко используется для получения наноразмерных структур и модификации свойств поверхности металлов, полупроводников и диэлектрических пленок [16-18]. В частности, показано, что после ионной имплантации глубина выхода фото- и истинно вторичных электронов Mo заметно увеличивается. Такие исследования в случае W практически не проводились.

Данная работа посвящена изучению влияния осаждения атомов и имплантации ионов Ba^+ на состав и эмиссионные свойств W.

II. Методика эксперимента

В качестве мишени использованы стандартные монокристаллические, хорошо полированные шайбы W(111) толщиной 1 мм и поверхностным диаметром 1.2 см, вырезанные из штабиков (брусков) W, полученных методом зонной плавки. Источником бария служили таблетки титаната бария. При нагревании кварцевой трубочки, заполненной таблетками BaTi, образуются пары бария, часть которых, попадая на поверхность раскаленной вольфрамовой спирали, ионизируется. Все технологические обработки и исследования поверхности проводили на одном и том же экспериментальном приборе (типа УСУ-2) в вакууме $P \le 10^{-7}$ Па.

Имплантацию проводили ионами Ba^+, Na^+, K^+, Cs^+ с энергией 0.5–8 кэВ при дозе насыщения $D = D_{нас} = (6–8)\times10^{16}$ см$^{-2}$. Доза насыщения – это доза, при которой дальнейшее увеличение не приводит к заметному изменению состава, структуры и физических свойств ионно-имплантированных слоев. Состав и электронные свойства поверхности материалов исследовали методами оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и спектроскопия истинных вторичных электронов (ИВЭ).

Энергетические положение пиков характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) и упруго отраженных электронов определяли с погрешностью 2–3%. Профили распределения атомов Ba по глубине W изучены методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами Ar^+.

III. Результаты и их обсуждение

Известно, что при низкоэнергетической имплантации ионов основная часть атомов легирующего элемента внедряется в приповерхностный слой, а часть атомов остается на поверхности и приводит к изменению работы выхода $e\varphi$. Толщину слоя Ba, образующегося на поверхности W при имплантации ионов Ba^+ экспериментально определяли по изменению работы выхода и интенсивности оже-пика Ba. Для калибровки сначала измеряли работу выхода W при напылении на его поверхность атомов бария (рис. 1) и интенсивности основных оже-пиков Ba (55 эВ, $N_5O_2O_2$) и W(169 эВ, $N_5N_6N_7$). Из рис. 1 видно, что с увеличением толщины θ пленок бария работа выхода сначала уменьшалась до минимума ($e\varphi_{мин}$=2.2 эВ), а затем несколько увеличивалась и устанавливалась при θ = 2 моно-слоя на уровне $e\varphi$ = 2.6 эВ. Толщина слоя θ, при которой $e\varphi = e\varphi_{мин}$, нами принималась за 1 монослой. Концентрацию бария на поверхности определяли по чувствительности ОЭС. При θ~1 монослой она оценивалась как ~4×10^{14} атом·см$^{-2}$.

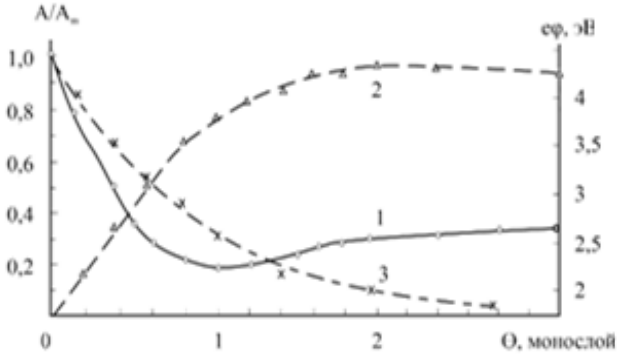


Рисунок 1. Изменение амплитуды оже-пиков и работа выхода при напылении Ba на W(111): *1*– работа выхода; *2*– пик 54 эВ бария; *3*– пик 169 эВ вольфрама.

Рост амплитуды оже-пика Ba с увеличением θ сначала происходит почти линейно (до θ~1), а затем замедляется и кривая $A/A_м = f(\theta)$ выходит

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

на плато (начиная с θ~2). Отсюда можно заключить, что глубина выхода оже-электронов, дающих вклад в оже-пик при 55 эВ составляет 1.5–2 монослоя. Интенсивность оже-пика W приближается к нулю, начиная с ~2 монослоя.

На рис.2 приведены значения *e*φ и амплитуды оже-пиков бария (с энергией 55 эВ) и вольфрама (169 эВ), полученных при легировании W ионами с различными энергиями (при $D = 6\times10^{16}$ ион·см$^{-2}$). Видно, что уменьшение *e*φ (кривая 1) легированной поверхности с ростом E_0 замедляется и при E_0 = 8 кэВ равно 4 эВ.Амплитуда оже-пика Ba с увеличением энергии ионов уменьшается (кривая 2), а W – увеличивается (кривая 3), что указывает на уменьшение концентрации Ba в поверхностном слое с ростом E_0. Сравнивая соответствующие кривые на рис. 1 и 2 можно оценить степень покрытия поверхности барием при разных E_0. Аналогичная оценка производилась и в случае легирования щелочными ионами.

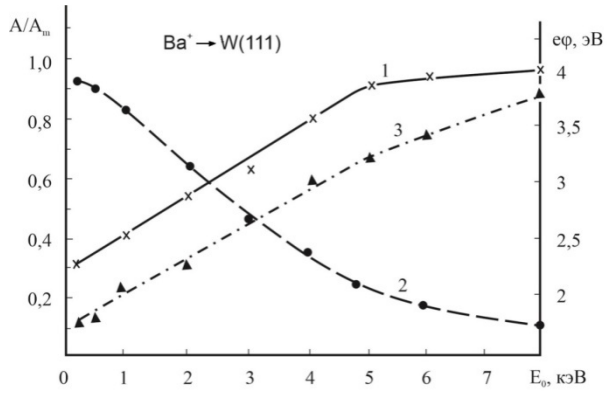


Рисунок 2.Зависимости работы выхода, амплитуды Оже-пиков от энергиибомбардирующих ионов: *1*– работа выхода; *2*–- пик 54 эВ бария;*3*– пик 169 эВ вольфрама.

Таблица 1.Оценочные величины толщины пленокθ адатомов, образованных на поверхности W при его легировании ионами Ba^+, Na^+, K^+ и Cs^+.

θ	Энергия ионов E_0, кэВ					
	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0	8.0
θ_{Ba}	1.2	1.0	0.8	0.4	0.2	0.1
θ_{Na}	1.2	1.0	0.7	0.3	0.1	-
θ_K	1.0	0.8	0.6	0.3	0.1	-
θ_{Cs}	0.7	0.6	0.5	0.3	0.1	-

Результаты представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что степень покрытия при невысоких E_0 располагается в следующем порядке: Ba, Na, K, Cs. С увеличением энергии ионовθ для легких ионов уменьшается быстрее чем тяжелых. В процессе ионной бомбардировкичасть адатомов может десорбироваться как вследствие локального разогрева (термические пики), так и вследствие распыления. Если учесть, что с ростом θ уменьшается теплота десорбции, можно показать, что при данных условиях легирования θ не может превышать некоторой предельной величины θ_{max}, зависящей от сорта иона и его энергии.

Теплота десорбции тем больше, чем больше теплота испарения данного вещества. Например, при θ≥1 теплоты испарения для Ba, Na, K и Cs на W подложке соответственно равны 151, 89, 78 и 66 кДж/моль. В этом случае Ba наиболее прочно связан с подложкой и поток десорбированных частиц растет от Ba к Cs.

При низких энергиях облучения (E_0≤0.5 кэВ) легкие ионы (Na^+, K^+) в значительно большой степени рассеиваются назад, вследствие чего их концентрация в поверхностном слое может оказаться больше, чем тяжелых (Cs). Этот факт вместе с влиянием теплоты десорбции объясняет, почему$\theta_{Na}>\theta_K>\theta_{Cs}$. С ростом E_0 глубина проникновения легких ионов, как показывают машинные расчеты, растет значительно быстрее, чем тяжелых. Вследствие этого с увеличением E_0 концентрация Na и K в поверхностной области (следовательно, и степень покрытия) уменьшается быстрее, чем концентрация Cs и Ba. Более высокое значение θ в случае легирования ионами Ba^+ связано с большой теплотой его десорбции.

Кривые распределения вторичных электронов по энергиям для W(111), легированного ионами Ba^+, при различных энергиях облучения ($D = 6\times10^{16}$ ион·см$^{-2}$), представлены на рис.3. (E_p = 30 эВ). Там же приведен энергетический спектр, полученный напылением Ba на W с θ = 1. Видно, что чем меньше E_0, тем больше площадь под кривой спектра ИВЭ. Начало спектров после облучения смещается в сторону отрицательной энергии, что связано с уменьшением работы выхода. Величина смещения (т.е. уменьшение *e*φ) для энергии ионов 5; 3; 1; 0.5; 0.2 кэВ соответственно составляет 0.45; 1.2; 1.8; 1.9; 2.0 эВ.

Полуширина спектра ИВЭ ($\Delta E_{1/2}$) после облучения уменьшается. Это уменьшение сильнее при более низких E_0. Так, например, для нелегированного образца $\Delta E_{1/2}$~12 эВ, для W,

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

легированного с E_0=3.0 кэВ, $\Delta E_{1/2}$=9 эВ; с E_0=0.2 кэВ $\Delta E_{1/2}$=7.5 эВ. При $E_0 \leq 0.5$ кэВ полностью исчезает пик ХПЭ W с $\Delta E_{1/2}$~10 эВ, обусловленный возбуждением поверхностного плазмона. Исчезновение этого пика сопровождается появлением мало интенсивного пика с ΔE = 2.5–3 эВ, характерного для Ba. Энергетический спектр истинно вторичных электронов (ИВЭ) для вольфрама, покрытого барием с θ = 1, имеет два максимума, один из которых обусловлен электро-

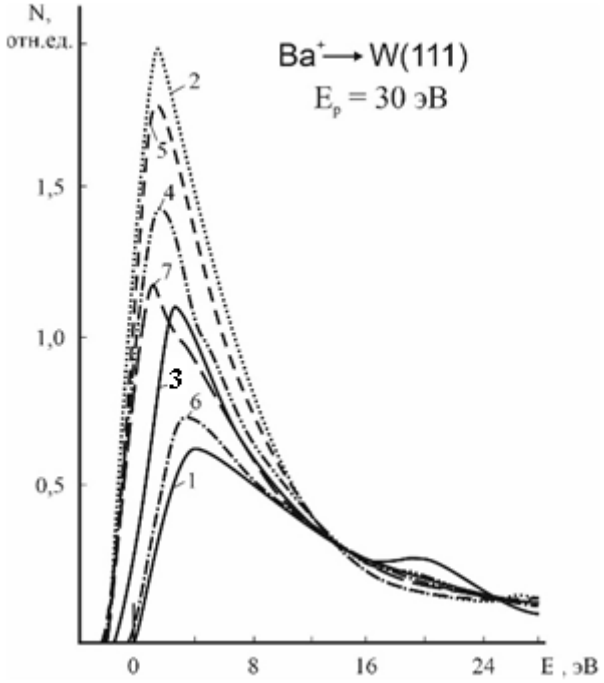


Рисунок 3. Распределение вторичных электронов по энергиям для чистого W(111) (кривая 1) и для W, легированного ионами Ba^+ с энергией E_0, кэВ: *2* – 0.2; *3* – 0.5; *4* – 1; *5* – 3; *6* – 5; *7* – W, покрытый барием с θ = 1.

нами, выходящими из W, а второй – из части мишени, покрытой адатомами Ba с соответственно измененной работой выхода. Из сравнения видно, что увеличение числа ИВЭ в случае легирования при $E_0 \leq 1.0$ кэВ значительно больше, чем число ИВЭ для W, покрытого монослоем Ba. При напылении количество ИВЭ увеличивается, в основном за счет электронов, которые до уменьшения $e\varphi$ не могли выйти в вакуум, т.е. за счет самых медленных ИВЭ. В случае ионно-имплантированного W, по-видимому, увеличивается также вероятность возбуждения вторичных электронов в эмитирующем слое.

В качестве примера в табл. 2 приведены значения энергий уровней атомов W и Ba. Из табл. 2 видно, что многие из уровней бария располагаются в запрещенной области зонной структуры W. Например, уровниBa с энергией 3, 15, 17 эВ находятся между зоной проводимости и уровня N_7W[19]. Между V и N_7 вольфрама находится зона без уровней, запрещенная область зонной структуры вольфрама, где располагаются уровни бария. Цифры при N и O означают энергии связи электронов атомов на этих оболочках.

Таблица 2. Значения энергий уровней атомов W и Ba, эВ.

W	V	N_7	N_6	N_5	N_4	N_3	N_2
	2	34	37	246	259	426	462
Ba	V	O_3	O_2	O_1	N_5	N_4	N_3
	3	15	17	39	90	92	180

Поэтому в области малых E_p при высоких концентрациях Ba уровни O_3, O_2, O_1 дадут существенный вклад в число ИВЭ. При высокой E_p начнут играть роль и более глубокие уровни атомов введенной примеси. Кроме того, наличие таких уровней увеличивает эффективность НОЭ.

Анализ данных коэффициентов ВЭЭ напыленных и ионно-легированных систем в случае щелочных металлов приводит к аналогичным результатам. Поэтому на них не будем останавливаться подробно.

IV. Заключение

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что в процессе имплантации ионов Ba^+ и щелочных элементов в W между атомами подложки и легирующего элемента не образуется химическая связь. Несмотря на это, значение коэффициента ВЭЭ увеличивается значительно больше, чем при осаждении атомов Ba толщиной 1 монослой. Это объясняется увеличением вероятности возбуждения ИВЭ в ионно-имплантированном слое.

Метаданные

Effect of implantation of Ba^+ ions on the emission properties of W

Z.A. Isakhanov[1], F.Y. Khudaykulov[2], D.A. Tashmukhamedova[2], B.E. Umirzakov[2]

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

[1]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli str., 33, 100125,Tashkent, Uzbekistan
[2]Tashkent State Technical University, University str., 2,100095Tashkent, Uzbekistan

The composition and emission properties of W coated with a monolayer of Ba and implanted with Ba^+ ions and alkali metal ions Na^+, K^+, Cs^+ with an energy of 0.5–8 keV at a saturation dose of $D=D_{sat}=(6–8)\times10^{16}$ sm^{-2} were studied using Auger electron spectroscopy and true secondary electron spectroscopy (TSEs).. It has been established that in the case of identical changes in eφ, the value of the secondary electron emission coefficient in the case of ion implantation is ~1.5 times higher than in the case of adsorption of Ba atoms. It has been established that in the region of small E_p at high concentrations of Ba, the levels of O_3, O_2, and O will make a significant contribution to the number of TSEs. In addition, the presence of such levels increases the effectiveness of inelastically reflected electrons. The analysis of data on the SEEs coefficients for spraying and ion-doped systems in the case of alkali metals leads to similar results.

Keywords: ion implantation, monolayer, true secondary electrons, energy loss, desorption, plasmon, emission, level.

Литература (References)

[1] A.I. Shul'man, S.S. Belevskiy, S.P. Yush'enko, A.I. Dikusar. Electronnaya obrabotka materialov **50**, No.1, 8 (2014).
[2] N.V. Bogush, A.A. Khmyl', L.K. Kushner. Doklady BGUIR No.5 (107), 54(2017).
[3] G.K. Shurdumov, Yu.L. Kardanova, K.A. Buzdov, B.K. Shurdumov. Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya **23**, 291 (2015). Doi: 10.15372/KhUR20150313.
[4] K. Prashant, N.S. Bhave, R.B. Kharat. Mater. Lett. **59**, No.24–25, 3149 (2005).
[5] S.S. Belevskii, A.V. Gotelyak, S.A. Silkin, A.I. Dikusar. Electronnaya obrabotka materialov **54**, No.2, 9 (2018). Doi: 10.5281/zenodo.1228850
[6] S.S. Belevskii, Zh.I. Bobanova, V.A. Buravets, et al. Russ. J. Appl. Chem. **89**, No.9, 1427 (2016). Doi: 10.1134/S107042721609007X.
[7] Y.A. Yang, Y.W. Cao, B.N. Loo, J.N. Yao. J. Phys. Chem. **102**, 9392 (1998). Doi: 10.1021/jp9825922.
[8] E.P. Surovoi, N.V. Borisova. Jurnal Phizicheskoi khimii **82**, 2120 (2008). Doi: 10.1134/S0036024408110198.
[9] A.A. Minnekhanov, E.V. Vakhrina, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov. Pis'ma v ZhETF **107**, No.4, 270 (2018). Doi: 10.1134/S0021364018040100.
[10] Kh.A. Abdullin, A.A. Azatkaliev, M.T. Gabdullin, Zh.K. Kalkozova, B.N. Mukashev, A.S. Serikkanov. FTT **61**, No.1, 163 (2019). Doi: 10.21883/FTT.2019.01.46907.158.
[11] Patrick T. Moseley. Meas. Sci. Technol. **28**, No.8, 082001 (2017). Doi: 10.1088/1361-6501/aa7443.
[12] Cho Minkyu, Park Inkyu. J. Sensor Sci. Technol. **25**, 103 (2016). Doi: 10.5369/JSST.2016.25.2.103.
[13] V.V. Zuev, R.I. Romanov, V.Yu. Fominskii, M.V. Demin, V.V. Grigor'ev, V.N. Nevolin. FTP **49**, No.9, 1262 (2015).
[14] Alice Lee-Sie Eh, Alvin Wei Ming Tan, Xing Cheng, Shlomo Magdassi, Pooi See Lee. En. Technol. **6**, 33 (2018). Doi: 10.1002/ente.201700705.
[15] S.S. Belevskii, N.I. Tsyntsaru, A.I. Dikusar. Electronnaya obrabotka materialov **46**, No.2, .9 (2010).
[16] E.S. Ergashov, D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov. Poverkhnost'. Rentgrenovskie, sinkhrotronnie i neitronnie issledovaniya No.4, 104 (2017). Doi: 10.7868/S0207352817040084.
[17] E.S. Ergashov, D.A. Tashmukhamedova, E. Rabbimov. Poverkhnost'. Rentgrenovskie, sinkhrotronnie i neitronnie issledovaniya No.1, 38 (2015). Doi: 10.7868/S0207352815040083.
[18] Kh.Kh. Boltaev, Zh.Sh. Sodikjanov, D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov. ZhTF **87**, No.12, 1884 (2017). Doi: 10.21883/JTF.2017.12.45214.2233.
[19] L. Feldman, D. Maier. Osnovi analiza poverkhnosti i tonkikh plenok. Pod redaktsiei d.ph.-m.n. V.V. Beloshistkiy (Moskow, Mir, 1989).

Ba^+ ионлари имплантациясининг вольфрамни эмиссия хусусиятларига таъсири

З.А. Исаханов[1], Ф.Я. Худайкулов[2], Д.А. Ташмухамедова[2],Б.Е. Умирзаков[2]

[1]ЎзФА У.А Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўч., 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети, Университет кўч. 2, 100095, Тошкент, Ўзбекистон

Ва моноқатлами билан қопланган ва тўйинганлик дозасида 0.5–8 keV энергияга эга Ba^+ ва ишқорий металлар ионлари Na^+, K^+, Cs^+ билан имплантация қилинган W нинг таркиби ва эмиссия хоссалари ожеэлектрон спектроскопияси ва ҳақиқий иккиламчи электрон спектроскопияси (ҲИЭС) ёрдамида ўрганилди. $D=D_{тўйин}=(6–8)\times10^{16}$ sm^{-2} ионлар билан имплантацияланганда чиқиш иши *e*φ нинг бир хил ўзгаришларида иккиламчи электронлар эмиссияси коэффициенти (ИЭЭ) қиймати Ва атомларининг адсорбсияси ҳолатига қараганда ~1.5 баравар юқори эканлиги аниқланди. E_p нинг (бирламчи электронлар энергияси) кичик соҳасида Ва нинг юқори концентрациясида O_3, O_2 ва O сатҳлар ҳақиқий иккиламчи электронлар (ҲИЭ) сонига катта ҳисса қўшиши аниқланди. Бундан ташқари, бундай сатҳларнинг мавжудлиги ноэластик қайтган электронларнинг (НҚЭ) самарадорлигини оширади. Чанглантирилган ва ионлар билан легирланган тизимларнинг иккиламчи электронлар эмиссияси коэффициентларини таҳлил қилиш ишқорий металлар ҳолатида ҳам шунга ўхшаш натижаларга олиб келади.

Калит сўзлар: ион имплантацияси, моноқатлам, ҳақиқий иккиламчи электронлар, енергия йўқотиш, десорбсия, плазмон, эмиссия, даража.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.