

УДК 533.537

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ba^{+} НА СОСТАВ, ЭЛЕКТРОННУЮ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ $W(111)$ И WO_2

© 2022 г. Б. Е. Умирзаков^а, Д. А. Ташмухамедова^а, *, Ф. Я. Худайкулов^а

^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: ftmet@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 21.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Показано, что при имплантации ионов Ba^{+} в W в приповерхностном слое формируется механическая смесь атомов $[Ba + W]$. При энергии ионов $E_0 = 0.5$ кэВ толщина этого слоя составляет $\sim 25\text{--}30$ Å. Вследствие уменьшения работы выхода и увеличения атомной плотности ионно-имплантированных слоев максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии σ_m и квантовый выход фотоэлектронов Y существенно увеличиваются. При нагреве системы $[Ba + W]$ до $T = 900$ К не наблюдается образование химической связи между атомами Ba и W . В случае имплантации ионов Ba^{+} в WO_2 в приповерхностном слое образуются соединения типа $W\text{--}O$, $Ba\text{--}O$ и $Ba\text{--}O\text{--}W$. В этом случае рост σ_m и Y объясняется только уменьшением работы выхода поверхности.

Ключевые слова: механическая связь, ионная имплантация, эмиссионная эффективность, оже-спектр, квантовый выход, плазменные колебания, уровень Ферми.

DOI: 10.31857/S1028096022090205

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–9]. В настоящее время хорошо изучены состав, структура и физические свойства W с тонкопленочными покрытиями Cu , Ag , а также сплавов металлов группы железа [10–15]. В случае $Co\text{--}W$ [10] 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.

В последние годы метод низкоэнергетической ионной бомбардировки широко используется для получения наноразмерных структур и модификации свойств поверхности полупроводников и диэлектрических пленок [16–18]. Получены наноразмерные фазы и пленки (слои) типа $BaSi_2$, $CoSi_2$, $GaAlAs$, $BaSiO$.

В [19] всесторонне изучены влияние имплантации ионов Ba^{+} на состав, электронную и кристаллическую структуру, эмиссионные и оптические свойства нанопленок MoO_3 . Показано, что после ионной имплантации глубина выхода фото- и истинно вторичных электронов MoO_3 увеличивается в два и более раз. В случае W и WO_2 в основном было изучено влияние ионной бомбардировки на их состав, коэффициенты вторичной электронной и ионной эмиссии [20, 21].

В настоящей работе впервые изучено влияние адсорбции атомов и имплантации ионов Ba^{+} на состав, структуру, эмиссионные и оптические свойства монокристаллического $W(111)$ и W с оксидной пленкой WO_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве мишени использованы стандартные монокристаллические, хорошо полированные шайбы $W(111)$ толщиной 1 мм с поверхностным диаметром 1.2 см, вырезанные из штабиков (брусков) W , полученных методом зонной плавки. Кристаллографическую ориентацию определяли по лауэграммам. Окисление W проводили в атмосфере кислорода при давлении $P_{O_2} = 10^{-3}$ Па при $T = 750\text{--}770$ К методом, предложенным в [22].

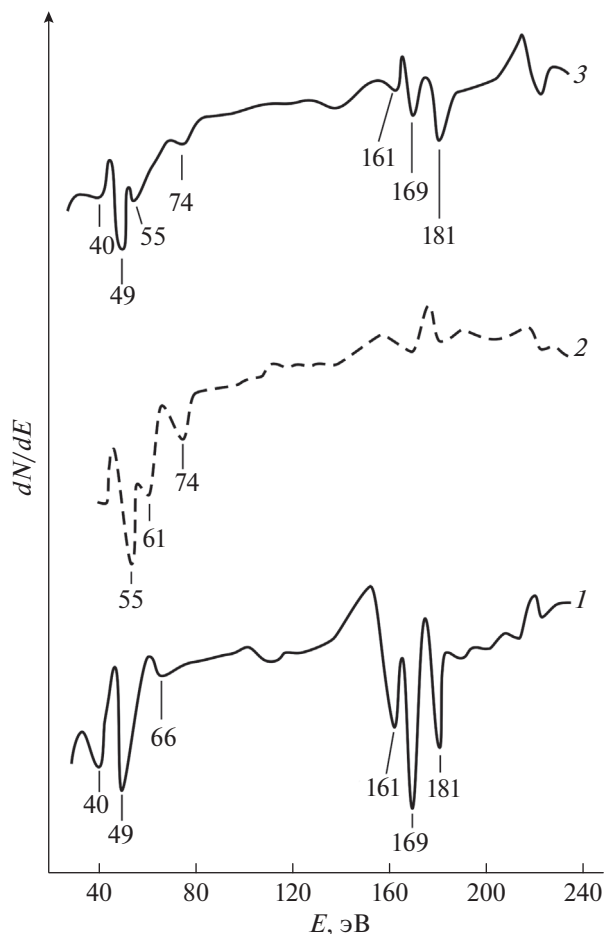


Рис. 1. Оже-спектры W(111), имплантированного ионами Ba^+ с энергией E_0 : 1 – 0 (неимплантированный W); 2 – 0.5; 3 – 5 кэВ.

Образовывались пленки WO_2 с хорошей стехиометрией. Перед ионной имплантацией W обезгаживали при $T = 2100$ К в течение 15–20 ч, WO_2 – при $T = 700$ К в течение 5–6 ч. Проводили имплантацию ионами Ba^+ с энергией 0.5–5 кэВ при дозе насыщения $D = D_{sat} = (6–8) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Доза насыщения – это доза, при которой дальнейшее увеличение не приводит к заметному изменению состава, структуры и физических свойств ионно-имплантированных слоев. Ток ионов в пучке составляет ~ 0.1 мкА, поверхностный диаметр пучка ионов $\sim 2–3$ мм. Глубина проникновения ионов с энергией 0.5–5 кэВ изменялась в интервале от 30 до 70 Å.

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 экспе-

риментальном приборе (типа УСУ-2) в вакууме $P \leq 10^{-7}$ Па.

Состав и электронные свойства поверхности материалов исследовали с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), спектроскопии упруго отраженных медленных электронов (зависимость $-\frac{dR}{dE_p}$ от энергии первичных электронов E_p), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). В работе использовали оже-спектрометр с малоугловым анализатором типа Юза–Рожанского. Чувствительность оже-спектрометра при обнаружении примесей составляет 0.05–0.1%. Суммарная погрешность определения положения оже-пику в спектре не превышает 0.8–1 эВ. Глубина анализа методами ОЭС и УФЭС составляет $\sim 5–10$ Å. Энергетическое положение пиков ХПЭЭ и упруго отраженных электронов определяли с погрешностью 2–3%. Профили распределения атомов Ba получены методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами Ar^+ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены оже-спектры W(111) до и после имплантации ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5$ и 5 кэВ. Видно, что имплантация ионов Ba^+ приводит к существенному изменению оже-спектра W. Эти изменения зависят от энергии ионов. При $E_0 = 0.5$ кэВ исчезают оже-пики W при энергии 40, 49 и 66 эВ, а интенсивности других пиков резко уменьшаются. Появляются пики бария при значениях энергии 38, 47, 55, 61 и 74 эВ, которые можно отнести к оже-переходам $N_4O_1O_3$, N_5O_1V , $N_5O_2O_2$, $N_{45}O_{23}O_{23}$ и N_4O_2V соответственно. С увеличением E_0 интенсивность оже-пику Ba уменьшается, а W – увеличивается. При $E_0 = 5.0$ кэВ в спектре присутствуют основные оже-пики W. Отметим, что пики, характеризующие атомы углерода ($E = 270$ эВ) и кислорода ($E = 506$ эВ), после ионной бомбардировки (при всех E_0) полностью исчезают. По-видимому, это связано с ионным травлением поверхности.

Аналогичные данные получены и в случае имплантации ионов Na^+ и Cs^+ в W. Анализ данных ОЭС показывает, что при имплантации ионов активных металлов в W не происходит образование химической связи между атомами легирующей примеси и подложки, а образуется только механическая смесь. Это утверждение также подтверждается результатами, полученными методами спектроскопии упруго отраженных медленных электронов и СХПЭЭ. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры ХПЭЭ для W(111), легированного ионами Ba^+ с разной энергией при до-

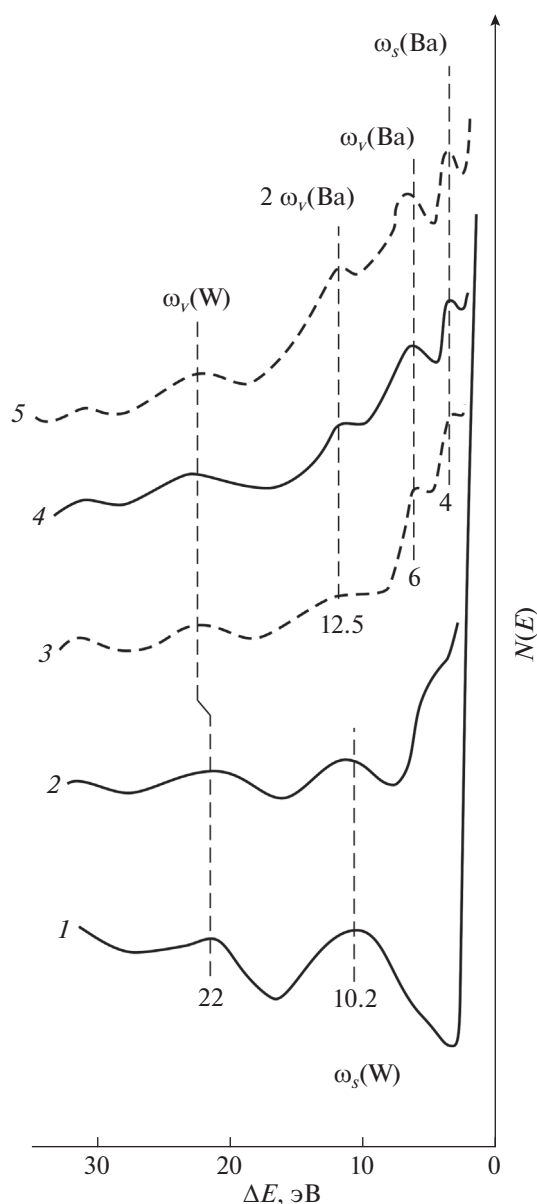


Рис. 2. Спектры ХПЭЭ W(111), имплантированного ионами Ba^{+} при дозе насыщения с энергией E_0 : 1 – 0 (неимплантированный W); 2 – 5; 3 – 3; 4 – 1; 5 – 0.5 кэВ.

зе насыщения $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Видно, что при больших E_0 пики ХПЭЭ, характерные для Ba, почти незаметны. С уменьшением E_0 появляются пики ХПЭЭ бария, и растут их амплитуды. В случае $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ в спектре исчезает пик при $\Delta E = 10.2 \text{ эВ}$, обусловленный возбуждением поверхностного плазмона W. Отметим, что при адсорбции Ba на W(111) этот пик исчезал при толщине пленки $\theta \approx 1$. Поэтому можно предполагать, что при легировании W ионами Ba^{+} с $E \approx 0.5 \text{ кэВ}$ на поверхности образца накапливается не менее одного монослоя Ba. Пик объемного плазмона W с $\Delta E = 22 \text{ эВ}$ обнаруживается при всех значениях

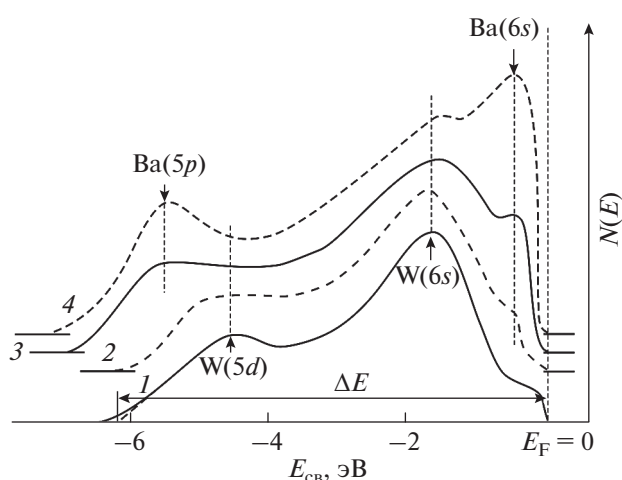


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры W, измеренные при $h\nu = 10.8 \text{ эВ}$: 1 – неимплантированного; 2 – имплантированного ионами Ba^{+} с $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

E_0 . Пики ХПЭЭ бария, обусловленные возбуждением поверхностного ($\hbar\omega_s = 4 \text{ эВ}$) и объемного ($\hbar\omega_v = 6 \text{ эВ}$) плазменных колебаний, обнаруживаются при $E_0 \leq 3.0 \text{ кэВ}$. Отметим, что образование интерметаллического соединения типа W + Ba не наблюдается даже после отжига при $T = 1300 \text{ К}$.

На рис. 3 приведены спектры УФЭ для W(111), полученные до и после имплантации ионов Ba^{+} с $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ при различных дозах. На кривых энергетического распределения фотоэлектронов легированного ионами образца наблюдаются особенности, характерные как для W, так и Ba: при низких дозах в спектре преобладают особенности матрицы, а при высоких дозах – легирующего металла. После имплантации ионов Ba^{+} дозой $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ширина кривой энергетического распределения фотоэлектронов ΔE увеличивается на $\sim 2 \text{ эВ}$, т.е. работа выхода поверхности уменьшается на 2 эВ; площадь под кривой энергетического распределения – соответственно, квантовый выход фотоэлектронов Υ увеличивается в 1.5–2 раза; резко уменьшаются интенсивности 6s- и 5d-пиков W, и появляются пики 6s и 5p, характерные для Ba. Вследствие деформации решетки W(111) и разупорядочения приповерхностных слоев пик в ионно-легированном слое немного (на 0.1–0.2 эВ) смещается относительно нелегированного W и Ba. При $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ толщина однородно легированного слоя, образованного механической смесью $[Ba + W]$, составляла $\sim 30\text{--}35 \text{ \AA}$.

На рис. 4 приведены начальные участки оже-спектров WO_2 и WO_3 , имплантированного ионами Ba^{+} с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ при $D = D_{\text{нас}} = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

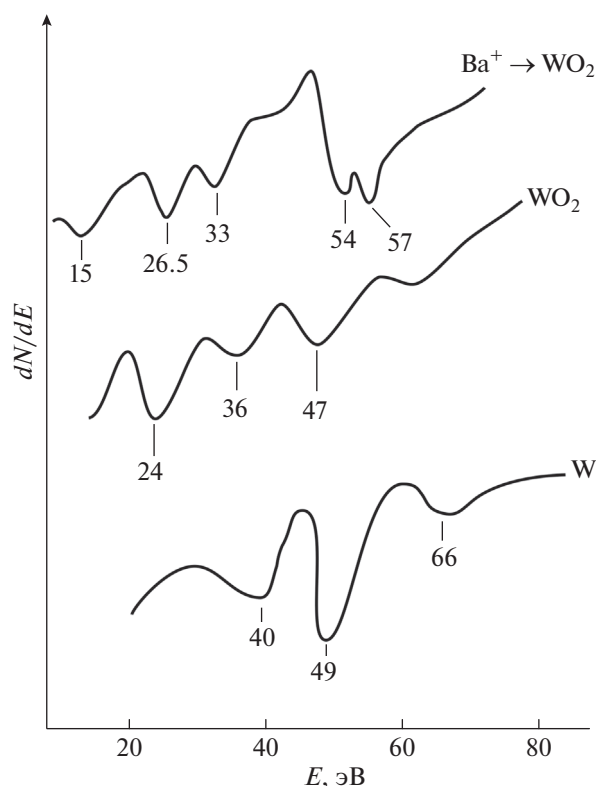


Рис. 4. Оже-спектры W, WO₂ и WO₂, имплантированного ионами Ba⁺ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 2 \times 10^{17}$ см⁻².

Видно, что после ионной имплантации положения и формы оже-пиков WO₂ существенно изменяются и появляются новые. Анализ спектров оже-, ХПЭЭ и фотоэлектронов показал, что эти изменения связаны с образованием соединений типа W–O, Ba–O–W, Ba–O и наличием несвязанных атомов Ba.

В табл. 1 приведены зонно-энергетические параметры, максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_m и квантовый выход фотоэлектронов Y (при $h\nu = 6$ эВ) для W и WO₂, имплантированных ионами Ba⁺ с $E_0 = 1$ кэВ

при $D = D_{\text{нас}}$. Положение E_v соответствует фотоэлектронной работе выхода Φ , а E_F – термоэлектронной работе выхода $e\phi$. Из табл. 1 видно, что после ионной имплантации все исследуемые характеристики W и WO₂ резко изменяются. Результаты ОЭС показали, что эти изменения в случае WO₂ в основном обусловлены образованием в приповерхностном слое нестехиометрических оксидов W–O, Ba–W–O и Ba–O, оценочные концентрации которых составляют ~25–30, 40–45 и 30–35 ат. % соответственно.

Такой состав до глубины 30–40 Å существенно не изменяется. В этих оксидах содержатся различного рода дефекты, обусловленные наличием несвязанных атомов O, Ba и W. Поэтому среднее значение E_g и эмиссионная эффективность ионно-имплантированного слоя WO₂ будут несколько ниже, чем у не имплантированного WO₂. Рост σ_m и Y в основном объясняется уменьшением работы выхода $e\phi$, которое обусловлено покрытием поверхности WO₂ слоем оксида бария толщиной ~0.3–0.4 монослоя.

ВЫВОДЫ

Имплантация ионов Ba⁺ в W с $E_0 = 0.5$ –5 кэВ приводит к обогащению приповерхностных слоев W атомами Ba, и в этих слоях не наблюдается образование интерметаллического соединения типа [Ba + W] вплоть до дозы насыщения. Однако коэффициент вторичной электронной эмиссии σ_m и квантовый выход фотоэлектронов Y увеличиваются, что объясняется уменьшением работы выхода $e\phi$ поверхности и изменением электронной плотности ионно-имплантированных слоев. При имплантации ионов Ba⁺ в WO₂ наблюдается образование химических соединений типа W–O, Ba–W–O и Ba–O. Установлено, что образование этих соединений приводит к уменьшению эмиссионной эффективности приповерхностных слоев WO₂, и увеличение значений σ_m и Y объясняется уменьшением работы выхода поверхности.

Таблица 1. Зонно-энергетические параметры для W и WO₂, имплантированных ионами Ba⁺ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = D_{\text{нас}}$

Объекты исследования	E_v , эВ	E_F , эВ	χ , эВ	E_g , эВ	σ_m	Y
W(111)	4.3	4.3	4.3	0	1.4	2.1×10^{-5}
Ba ⁺ → W(111)	2.3	2.3	2.3	0	2.9	13.6×10^{-5}
WO ₂	5.9	3.8	2.7	3.2	3.15	4×10^{-3}
Ba ⁺ → WO ₂	5.6	3.1	2.9	2.7	4.8	21×10^{-3}

Примечание. E_v – потолок валентной зоны, E_F – уровень Ферми, E_g – ширина запрещенной зоны, χ – сродство к электрону, σ_m – максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии, Y – квантовый выход фотоэлектронов (при $h\nu = 6$ эВ).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Y.A., Cao Y.W., Loo B.N., Yao J.N. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 9392. <https://doi.org/10.1021/jp9825922>
2. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 2120. <https://doi.org/10.1134/S0036024408110198>
3. Миннеханов А.А., Вахрина Е.В., Константинова Е.А., Кашкаров П.К. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 4. С. 270. <https://doi.org/10.1134/S0021364018040100>
4. Абдуллин Х.А., Азаткалиев А.А., Габдуллин М.Т., Калкозова Ж.К., Мукашев Б.Н., Серикканов А.С. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 1. С. 163. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46907.158>
5. Patrick T. Moseley // Meas. Sci. Technol. 2017. V. 28. № 8. P. 082001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa7443>
6. Minkyu Cho, Inkyu Park // J. Sensor Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 103. <https://doi.org/10.5369/JSST.2016.25.2.103>
7. Зуев В.В., Романов Р.И., Фоминский В.Ю., Демин М.В., Григорьев В.В., Неволин В.Н. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 9. С. 1262.
8. Alice Lee-Sie Eh, Alvin Wei Ming Tan, Xing Cheng, Shlomo Magdassi, Pooi See Lee // En. Technol. 2018. V. 6. P. 33. <https://doi.org/10.1002/ente.201700705>
9. Белявский С.С., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов. 2010. № 2. С. 9.
10. Шульман А.И., Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 8.
11. Богдаш Н.В., Хмыль А.А., Кушнер Л.К. // Докл. БГУИР. 2017. № 5(107). С. 54.
12. Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л., Буздов К.А., Шурдумов Б.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. 23. С. 291. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150313>
13. Prashant K., Bhav N.S., Kharat R.B. // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 24–25. P. 3149.
14. Белевский С.С., Готеляк А.В., Силкин С.А., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 9. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1228850>
15. Belevskii S.S., Bobanova Zh.I., Buravets V.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 9. P. 1427. <https://doi.org/10.1134/S107042721609007X>
16. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040084>
17. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <https://doi.org/10.7868/S0207352815040083>
18. Болтаев Х.Х., Содикжанов Ж.Ш., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 12. С. 1884. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.12.45214.2233>
19. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Гулямова С.Т., Аллаярова Г.Х. // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 5. С. 831. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.05.49186.338-19>
20. Мухторов З.Э., Исаханов З.А., Умирзаков Б.Е. // Электронная техника. Сер. 1. Вып. 2(529). С. 81.
21. Алиев А.А., Ахроров С.К. // Поверхность. 1991. № 9. С. 31.
22. Аллаярова Г.Х., Ташмухамедова Д.А., Джаббарганов Р., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 1. С. 93. <https://doi.org/10.31857/S1028096021010040>

Effect of Implantation of Ba^+ Ions on the Composition, Electronic and Crystal Structure of W(111) and WO_2 Surfaces

B. E. Umirzakov¹, D. A. Tashmukhamedova^{1,*}, F. Ya. Khudayqulov¹

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

*e-mail: fmet@mail.ru

It is shown that upon implantation of Ba^+ ions in W, a mechanical mixture of $[Ba + W]$ atoms is formed in the surface layer. At an ion energy $E_0 = 0.5$ keV, the thickness of this layer is $\sim 25\text{--}30$ Å. Due to a decrease in the work function and an increase in the atomic density of ion-implanted layers, the maximum coefficient of secondary electron emission $\sigma_{\max}$ and the photoelectron quantum yield Y increase significantly. When the $[Ba + W]$ system is heated to $T = 900$ K, the formation of a chemical bond between the Ba and W atoms is not observed. In the case of implantation of Ba^+ ions in WO_2 , compounds of the W–O, Ba–O, and Ba–O–W types are formed in the surface layer. In this case, the growth of σ_m and Y is explained only by a decrease in the work function of the surface.

Keywords: mechanical coupling, ion implantation, emission efficiency, Auger spectrum, quantum yield, plasma oscillations, Fermi level.