

СОСТАВ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ Mo(111), ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ИОНАМИ Nb⁺

А.К. Ташатов, Х.Т. Давранов, Н.Р. Холмуминов, Ш.Э. Жуманов
Каршинский государственный университет, 180003 Карши, Узбекистан
E-mail: atashatov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Показано, что при имплантации ионов Ва в Мо в приповерхностном слое Мо формируются наноразмерные пленки толщиной $\theta = 40 \div 50 \text{ \AA}$, состоящие из механической смеси Мо + Ва. Положение пиков в спектре фотоэлектронов системы [Ва+Мо] может несколько отличаться (на $0.1 \div 0.2 \text{ эВ}$) от аналогичных пиков для «чистых» Мо и Ва, что, вероятно, связано с некоторым перераспределением электронов в валентная зона, обусловленная деформацией решетки Мо внедренными атомами Ва и разупорядочением приповерхностного слоя.

Ключевые слова: нанофаза, низкоэнергетическая, поверхность, доза ионов, нанофазы, нанопленки, твердая фаза, осаждение, морфология.

COMPOSITION AND ELECTRONIC STRUCTURE OF THE Mo(111) SURFACE IMPLANTED WITH Nb⁺ IONS

A.K. Tashatov, Kh.T. Davranov, N.R. Kholmuminov, Sh.E. Jumanov
Karshi State University, 180003 Karshi, Uzbekistan
E-mail: atashatov@mail.ru

ABSTRACT

It has been shown that during the implantation of Ba ions in Mo, nanoscale films with a thickness of $\theta = 40 \div 50 \text{ \AA}$ are formed in the near-surface layer of Mo, consisting of a mechanical mixture of Mo + Ba. The position of the peaks in the spectrum of photoelectrons of the [Ba+Mo] system may differ somewhat (by $0.1 \div 0.2 \text{ eV}$) from similar peaks for “pure” Mo and Ba, which is probably due to some redistribution of electrons in the valence band due to deformation of the Mo lattice by the introduced atoms of Ba and disordering of the near-surface layer.

Keywords: nanophase, low-energy, surface, ion dose, nanosized phases, nanofilms, solid phase, deposition, morphology.

Тугоплавкие металлы с наноразмерными фазами различных элементов широко используются во многих приборах электронной техники, в частности в вакуумной технологии и СВЧ-приборах. Немаловажный интерес представляют наноразмерные пленки полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, созданные на поверхности тугоплавких металлов. Эти пленки широко используются при получении многослойных гетероструктур, применяемых в различных оптических и электронных устройствах, в солнечных элементах и фоточувствительных приборах [1,2].

В данной работе изучен состав и электронные свойства наноразмерных структур, созданных в поверхностной области монокристаллического Мо имплантацией ионов Ba^+ и Nb^+ .

В работе [3] показано, что при имплантации низкоэнергетических ионов тугоплавких металлов легирующие атомы, в основном, распределяются в приповерхностной области металла-матрицы глубиной до десяти атомных слоев. Если до имплантации образца Мо(111) КВФ имеет место значительный рост квантового выхода фотоэмиссии в зависимости от энергии падающих фотонов, то после имплантации наблюдается слабая зависимость $Y = f(h\nu)$. Это связано, по всей видимости, с нарушением упорядоченности структуры поверхностного атомного слоя и изменением коэффициента отражения поверхности после имплантации атомов ниобия.

Во-вторых, внедряемые ионы образуют с матрицей твердый раствор замещения, что приводит к изменению структуры решетки. Фотоэлектроны, участвующие в эмиссии из поверхностного слоя, за счет образования дефектов и радиационных повреждений при ионном внедрении теряют часть своей энергии. Необходимо отметить также, что на эти процессы влияет нагрев кристалла и наличие остаточных газов в установке. На КЭРФ, снятых при $h\nu = 8,4$ эВ после нагрева при $T = 1400$ К, четко проявляются особенности электронных состояний поверхностного слоя сплава. Происхождение низкоэнергетического максимума в чистых металлах, в основном, обусловлено потерями энергии фотоэлектронов при электрон-электронном неупругом рассеянии [4]. При ионном легировании развивается каскад столкновений в твердом теле. При этом в металле-матрице образуется большое число дефектов типа вакансий и межузельных атомов. Таким образом, существенное увеличение амплитуды низкоэнергетического максимума обусловлено потерями энергии фотоэлектронов на структурных и точечных дефектах. Уменьшение амплитуды связано с некоторым упорядочением структуры после нагрева кристалла.

Перед ионной имплантацией образцы Мо обезгаживались при $T=2200\text{K}$ в течении 50 - 60 часов и кратковременным прогревом при $T=2400\text{K}$. При этом поверхностная концентрация углерода не превышала 1 -2 ат.%.
 В оже-спектрах Мо, снятых после имплантации ионов ниобия с $E_0 = 3\text{кэВ}$ при $D = 3 \cdot 10^{14}\text{см}^{-2}$, в основном, наблюдается интенсивный пик атомов углерода и слабые пики Мо-подложки. После прогрева образца при $T=1000\text{K}$ в оже – спектре обнаруживаются основные пики Мо и пики Nb с энергиями 108 и 169 эВ (рис. 1). При $T=1200\text{K}$ исчезает пик углерода, а интенсивность пиков Nb увеличивается.

Максимальная поверхностная концентрация имплантированных атомов ниобия достигается после прогрева образца до $1350\div 1400\text{K}$. Дальнейший нагрев кристалла (свыше 1400K) приводит к уменьшению поверхностной концентрации ниобия. Чтобы найти распределение атомов Nb по глубине в Мо(111), проводилось послойное травление поверхности кристалла ионами аргона. При используемой плотности тока и энергии ионов $E_p = 1\text{кэВ}$ за $\sim 6\div 7$ мин удалялся один слой атомов Мо и Nb. После удаления ~ 10 атомных слоев с поверхности кристалла концентрация атомов Nb уменьшилась до $\sim 1\text{ат.}\%$. Количественные расчеты проводились методом фактора элементной чувствительности. При таких же режимах обработки поверхности были сняты спектральные зависимости квантовый выход фотоэлектронов (КВФ) кристаллов, исследуемых до и после имплантации поверхности Мо(111) ионами ниобия, и вычислены значения фотоэмиссионной работы выхода. Если до имплантации для Мо(111) $\phi_{(111)} = 4,52 \pm 0,02\text{эВ}$, то после имплантации это значение равнялось $\phi_{(111)} = 4,42\div 4,43\text{эВ}$, т.е. наблюдается уменьшение работы выхода на $\sim 0,1\text{эВ}$.

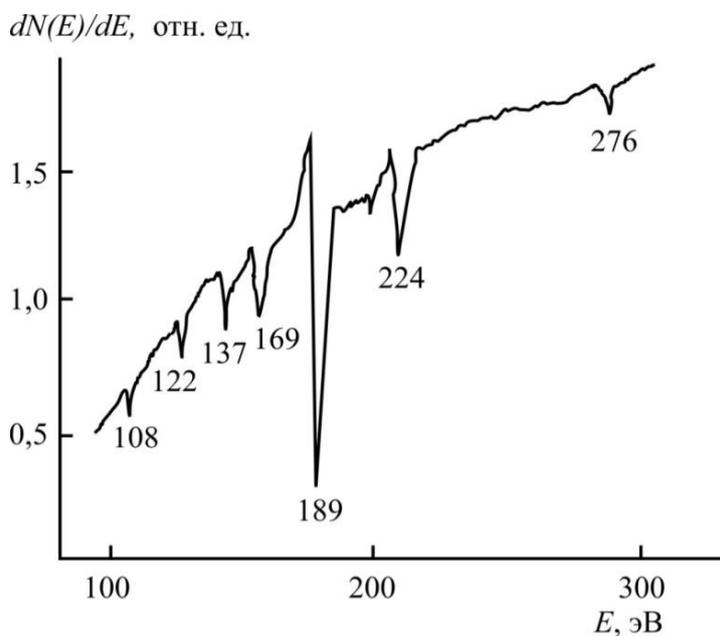


Рис. 1. Оже-спектры Мо (111) легированного ионами Nb^{+} с $E_0 = 3$ кэВ при дозе $D = 3 \cdot 10^{14}$ ион·см⁻².

Кривые энергетического распределения фотоэлектронов снимались с поверхности Мо(111) до и после имплантации атомов ниобия дозой $(2-4) \cdot 10^{14}$ ион·см⁻² и энергией $E_p = 3$ кэВ. При этом поверхностная концентрация ниобия, вычисленная методом фактора элементной чувствительности, составляла 2–3 ат.%.
 На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры для имплантированного кристалла Мо(111), снятые при $h\nu = 8,4$ эВ. Видно, что в спектрах фотоэлектронов, снятых с поверхности Мо(111) при энергии фотонов 8,4 эВ, имеются четыре максимума при значениях энергии 0,8; 1,4; 3,1; 4,2 эВ (кривая 1).

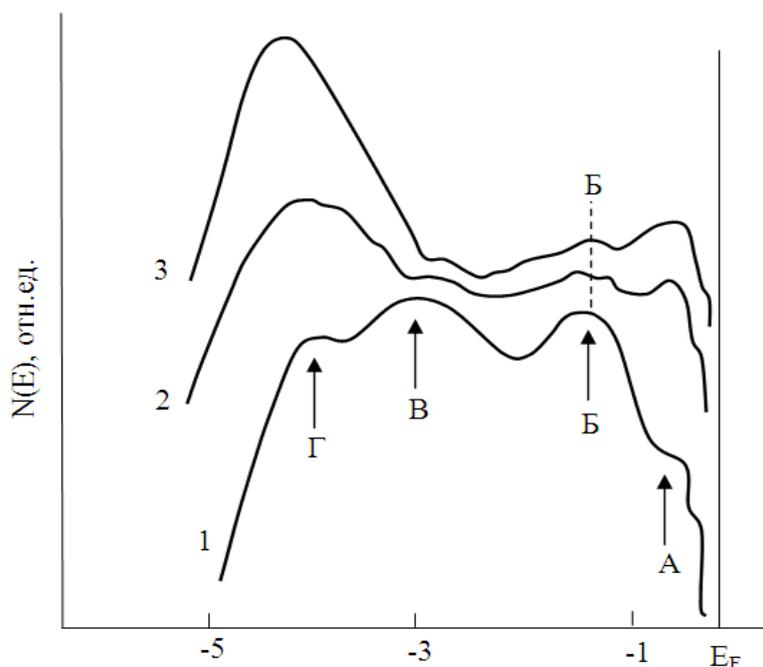


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры чистого (кривая 1) и имплантированного ионами Nb^{+} с $E_0 = 3$ кэВ при $D = 3 \cdot 10^{14}$ ион·см⁻² (2, 3) монокристалла Мо (111): 2– после прогрева при $T = 1200$ К, 3– $T = 1400$ К.

После нагрева при $T = 1200$ К (кривая 2) и $T = 1400$ К (кривая 3) наблюдается ряд особенностей в областях 0,5 эВ; 1,4 эВ; 2,5 эВ; 2,9 эВ и 4,5 эВ ниже уровня Ферми. В отличие от чистого молибдена кривая $N(E)$ имела широкий максимум в области энергии 4 – 4,5 эВ, а после нагрева при $T = 1400$ К наблюдалось уменьшение интенсивности этого максимума. На этом же рисунке

приведен фотоэлектронный спектр для чистого монокристалла Mo(111)(кривая 1).

Сопоставляя эти три кривые, можно сказать следующее. Пик Б при 1,4 эВ, по всей видимости, связан с плотностью электронных состояний ниобия, поскольку положение этого максимума не изменилось после снятия фотоэлектронных спектров при $h\nu = 10$ эВ. Пики А и В мы связываем с непрямыми оптическими переходами [5,6] для чистого монокристалла Mo(111).

Таким образом, на фотоэлектронных спектрах для чистого Mo(111) обнаруживаются максимумы, обусловленные зонной структурой молибдена, а в спектре, полученном после легирования ионами ниобия, появляется дополнительный максимум при 0,5 эВ ниже уровня Ферми.

Была исследована направленная фотоэмиссия с поверхности молибдена (100) и (110). Наши данные для чистой поверхности Mo(111) хорошо согласуются с результатами [5-16]. Положение пиков А и В с энергией на 0,5 и 1,4 эВ ниже уровня Ферми не зависит от энергии фотонов. Подобные особенности для кривых $N(E)$ в модели не прямых переходов соответствуют максимумам плотности электронных состояний валентной зоны. Необходимо отметить, что пик, расположенный непосредственно вблизи уровня ($\sim 0,5$ эВ) Ферми, очень чувствителен к загрязнению поверхности адсорбированными газами. По всей видимости, этот пик связан с поверхностным резонансным уровнем. Анализ кривых $N(E)$, снятых при энергии фотонов 10 и 8,4 эВ с поверхности ионно-легированного молибдена, показывает, что дополнительные максимумы при энергии 1,25–1,3 эВ ниже уровня Ферми обусловлены имплантированными атомами ниобия [6]. Имплантированные атомы ниобия создают свои энергетические подзоны, связанные с 4d-электронами ниобия [7,17-19]. По всей видимости, эти электронные подзоны расположены в запрещенной зоне в направлении симметрии ГР зонной структуры молибдена. Пики в КЭРФ при 0,5 эВ можно еще связать с поверхностными состояниями. В зонной структуре ниобия в направлении ГН при энергии на 1,3–1,4 эВ ниже уровня Ферми отсутствуют участки с большой плотностью состояний (пологие участки). Поэтому пик Б, который хорошо воспроизводится в спектре при 8,4 эВ и 10 эВ, по всей видимости, является результатом эмиссии из поверхностных состояний.

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры, полученные после прогрева при разных температурах Mo (111), имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $6 \cdot 10^{16}$ см⁻² (доза насыщения).

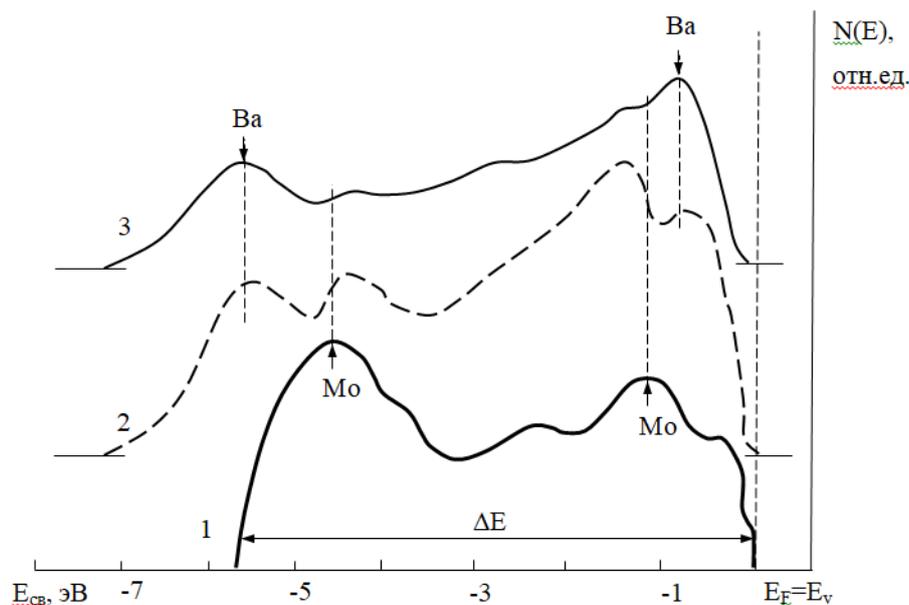


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры полученные при $h\nu = 10$ эВ. 1 – Мо (111), 2 – Мо (111) имплантированный ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ и $D = 6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, 3 – после прогрева при $T = 1000$ К ионно-имплантированного Мо.

Прогрев при каждой T проводился в течении 30 минут. Видно, что после ионной имплантации площадь под кривой энергетического распределения (КЭР), то есть квантовый выход фотоэлектронов увеличивается почти в два раза (кривая 2). При этом ширина спектра ΔE увеличивается на $1.5 \div 2$ эВ, резко уменьшаются интенсивности пиков Мо и появляются новые пики, характерные для Ва. Результаты ОЭС показали, что после ионной имплантации, хотя концентрация Ва на поверхности и приповерхностном слое до глубины $40 \div 50$ Å составляет $45 \div 50$ ат.%, но не имеет место образование химической связи (интерметаллического соединения) между атомами Мо и Ва. Такая связь не образовалась и при прогреве до $T \approx 1300$ К, соответствующего полному испарению атомов Ва.

Таким образом, при имплантации ионов Ва в Мо в приповерхностном слое Мо формируются наноразмерные пленки с толщиной $\theta = 40 \div 50$ Å состоящие из механической смеси Мо+Ва. Положение пиков в спектре фотоэлектронов системы [Ва+Мо] могут несколько (на $0.1 \div 0.2$ эВ) отличаться от аналогичных пиков для “чистого” Мо и Ва, что вероятно, связано с некоторым перераспределением электронов валентной зоны вследствие деформации решетки Мо внедренными атомами Ва и разупорядочением приповерхностного слоя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ: (REFERENCES)

1. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов (Москва, Энергоатомиздат, 1991).
2. Томошев Н.Д., Гусева Н.И., Федосеева Г.А. Техническая физика 265, 1129 (1981).
3. Бурибаев И., Нурматов Н.А., Эргашов Ё.С., Талипов Н., Холов А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - Россия, 2012, №9, -С.55-58.
4. Cinti R.S., Khoury E.AI., Chakraverty V.K., Christensen N.E. // Phys. Rev. B. 1976. V.14. № 8. P. 3296.
5. Buribaev I., Nurmatov N.A. //Journal of Elect. Spect. and Relat Phenom. – 1994, - V-68, -P.547-551.
6. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983.
7. Berglund C.N., Spicer W.E. // Phys. Rev. A. 1964. V. 136. № 4. P. 1030.
8. Umirzakov, B.E., Tashmukhamedova, D.A., Tashatov, A.K., Mustafоеva, N.M. Technical Physics, 2019, 64(5), 708–710
9. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Tashatov A.K., Mustafоеva N.M., Muradkabilov D.M. // Effect of the Disordering of Thin Surface Layers on the Electronic and Optical Properties of Si(111) // Semiconductors, 2020, 54(11), стр. 1424–1429
10. Н. М. Мустафоева, Н. М. Мустафаева // Исследование Физические Свойства Нанопленок Nisi₂/Si // Таълим ва ривожланиш таҳлили онлайн илмий журнали, 2022 йил октябр, Vol. 2 No. 10 (2022)
11. N. M. Mustafоеva, A. K. Tashatov, N. M. Mustafaeva, X. J. Mavlonova //Investigation of Physical Properties of Nisi 2/Si Nanofilm // Pioneer: Journal of Advanced Research and Scientific Progress (JARSP) Volume: 01 Issue: 04 | 2022 ISSN: 2751-7551
12. N. M. Mustafоеva, A. K. Tashatov, N. M. Mustafaeva, X. J. Mavlonova //Surface Morphology of Nisi 2 /Si Films Produced By Solid-Phase Epitaxy// Pioneer: Journal of Advanced Research and Scientific Progress (JARSP) Volume: 01 Issue: 04 | 2022 ISSN: 2751-7551
13. А. К. Ташатов , Н. М. Мустафоева //Нанопленок CoSi₂ На Поверхности Si При Твердофазном Осаждении // Miasto Przyszłości Kielce, Vol. 25 (2022):
14. Donaev S.B. Umirzakov B.E. Mustafоеva N.M. // Emissivity of Laser-Activated Pd-Ba Alloy // Technical Phusics, 2019, Vol.64, Issue 10 (2019), pp. 1541-1543
15. Donaev S.B. Tashatov A.K. Mustafоеva N.M. // Electronic and Optical Properties

of GaAlAs/GaAs thin films // Technical Physics, Vol.64, Issue 10(2019), pp.1506-1508

16. Tashatov A.K. Mustafоеva N.M. // Surface Morphology of NiSi₂/Si Films Obtained by the Method of Solid-Phase Deposition // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2020, Vol.14, No 1, pp. 81-84.

17. Ташатов А.К. Мустафоева Н.М. // Морфология поверхности пленок NiSi₂/Si полученных методом твердофазной эпитаксии // Тенденции развития современной физики полупроводников: проблемы, достижения и перспективы; Сборник материалов международной онлайн конференции (www.e-science.uz); Ташкент. 2020. 92-97. с.

18. Ташатов А.К. Мустафоева Н.М. // Морфология, состав и структура поверхности пленок NiSi₂/Si полученных методом твердофазной эпитаксии // Узбекский физический журнал, 23(2), 2021. С.55-60

19. А.К. Ташатов, Н.М. Мустафоева, Б.Е. Умирзаков // Формирование нанопленок CoSi₂ на поверхности Si при твердофазном осаждении // 51-й международной Тулиновской конференции «По физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами» Москва 24 мая – 26 мая 2022. С.152