

06

Влияние имплантации ионов Va^+ на состав и электронные свойства пленок $MoO_3/Mo(111)$

© Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, С.Т. Гулямова, Г.Х. Аллаярова

Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
100095 Ташкент, Узбекистан
e-mail: ftmet@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2019 г.

В окончательной редакции 11 октября 2019 г.

Принято к публикации 11 ноября 2019 г.

Представленные данные показывают, что при имплантации MoO_3 ионами Va^+ в ионно-легированном слое формируется пленка, состоящая из соединений типа $Mo-O$, $Mo-Va-O$ и $Va-O$. Это приводит к резкому изменению плотности состояния валентных электронов, уменьшению работы выхода $e\phi$ до 2.7 eV, уменьшению ширины запрещенной зоны E_g в ~ 1.5 раза и увеличению максимального значения коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_m в 1.5 раза. Установлено, что эмиссионная эффективность вторичных электронов приповерхностного слоя чистого Mo заметно больше, чем эмиссионная эффективность ионно-имплантированных слоев Mo . Поэтому увеличение σ_m после ионной имплантации в основном объясняется уменьшением $e\phi$ поверхности. При прогреве ионно-имплантированного MoO_3 до 900 К значение $e\phi$ уменьшается до 2 eV, а значение σ_m увеличивается до $T = 1000$ К.

Ключевые слова: ионная имплантация, эмиссионная эффективность, прогрев, термоэлектронная работа выхода, ширина запрещенной зоны, фотоэлектроны.

DOI: 10.21883/JTF.2020.05.49186.338-19

Пленки оксида молибдена и системы на их основе широко используются в различных областях электронной и химической промышленности, в частности, при получении чистого Mo и его сплавов, при получении катализаторов для переработки нефти и нефтепродуктов, имеют перспективы в создании OLED-дисплеев, световых резонаторов и фильтров, сенсоров и солнечных элементов [1–5]. На физические и химические свойства MoO_3 существенно влияет действие различных факторов (электронная и ионная бомбардировка, облучение светом, адсорбция и диффузия инородных атомов и молекул). В настоящее время хорошо изучены воздействия температуры [6,7], ионного травления [8,9], облучения [1], мощного ионного пучка [10,11] и др. на фазовые переходы металл–изолятор, магнитные свойства и переключения памяти, оптические и электрические свойства оксидов молибдена. В работе [12] были изучены состав и электронные свойства Mo , имплантированного ионами Va^+ в атмосфере кислорода. Обнаружено увеличение коэффициента вторично-электронной эмиссии в 3–4 раза. Нами ранее [13–15] имплантацией ионов активных металлов на поверхность и приповерхностную область Si , $GaAs$, $CdTe$, SiO_2 и CaF_2 получены наноразмерные фазы и пленки двух- и трехкомпонентных соединений, и изучены их состав и электронные свойства. Однако до сих пор не проводились исследования по влиянию имплантации ионов активных металлов на физические и другие свойства оксидов Mo .

Настоящая работа посвящена изучению состава, кристаллической структуры, электронных и эмиссионных свойств MoO_3 , имплантированных низкоэнергетическими ионами Va^+ в сочетании с отжигом.

1. Методика эксперимента

Мишенью являлись поликристаллические пленки MoO_3 с толщиной ~ 600 Å, полученные окислением монокристаллического $Mo(111)$ в атмосфере кислорода при температуре 850 К. Имплантация проводилась ионами Va^+ с энергиями от 0.5 до 5 keV при дозе насыщения $D = D_{sat} = (6-8) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Источником бария служили таблетки титаната бария ($VaTi$). При нагревании кварцевой трубочки, заполненной таблетками $VaTi$, образуются пары бария, часть которых, попадая на поверхность раскаленной вольфрамовой спирали, ионизируется.

Состав и электронные свойства поверхности материалов исследовались с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, спектроскопии упругоотраженных медленных электронов (зависимость $-dR/dE_p$ от энергии первичных электронов E_p), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), измерения энергетических зависимостей коэффициентов упруго отраженных (R) и истинно-вторичных электронов (δ).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены начальные части оже-спектров $Mo(111)$ и MoO_3 , снятых до и после имплантации ионов Va^+ с энергией $E_0 = 1$ keV при дозе насыщения $D_{sat} = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. После ионной имплантации приповерхностная область монокристаллов $Mo(111)$ и поли-

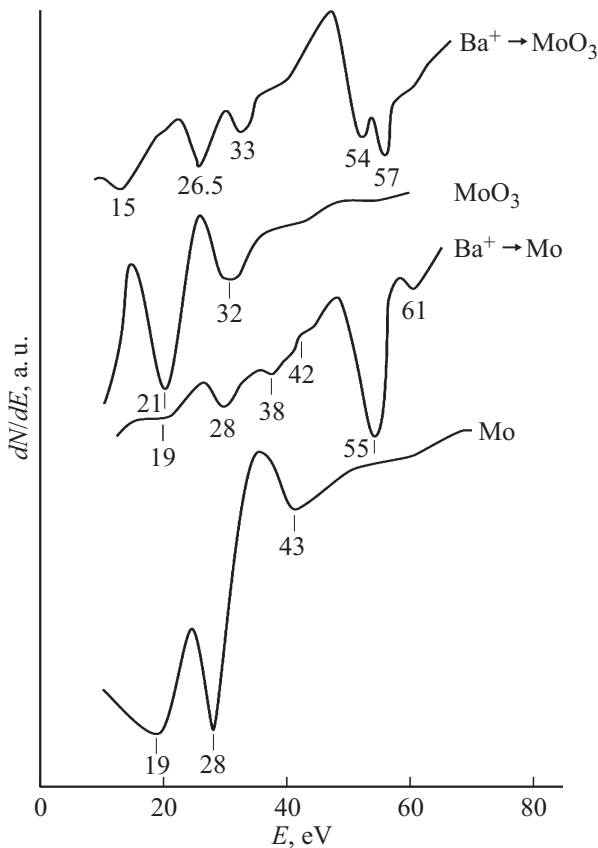


Рис. 1. Оже-электронные спектры исследуемых образцов.

Таблица 1. Энергии оже-пииков и типы оже-переходов для чистых и ионно-имплантированных образцов Mo (111) и MoO₃

Образец	E_{Auger}, eV		Тип оже-перехода
	Эксперимент	Расчет	
Mo (111)	19	23	$N_1N_2N_5$
	28	28	$N_3N_5N_5$
	43	—	—
	94	100	$M_3M_4N_1$
MoO ₃	21	21	$N_3(Mo)L_{23}(O)L_{23}(O)$
	21	21	$N_1(Mo)L_1(O)L_{23}(O)$
$Ba^+ \rightarrow Mo,$ $E_0 = 1 keV$	19	19	$N_1(Mo)N_2(Mo)N_5(Mo)$
	28	28	$N_3(Mo)V(Mo)N_5(Mo)$
	38	39	$N_4(Ba)O_1(Ba)O_4(Ba)$
	46	49	$N_5(Ba)O_1(Ba)P_1(Ba)$
	55	53	$N_5(Ba)O_2(Ba)O_2(Ba)$
$Ba^+ \rightarrow MoO_3,$ $E_0 = 1 eV$	15	13	$N_{23}(Mo)O_4(Ba)L_{23}(O)$
	26.5	—	$N_5(Ba)O_1(Ba)L_1(O)$
	33	31	$N_1(Mo)L_1(O)L_{23}(O)$
	54	55	$N_5(Ba)O_2(Ba)L_{23}(O)$
	57	58	$N_4(Ba)O_2(Ba)L_{23}(O)$

кристаллического MoO₃ полностью разупорядчивается. Экспериментально определенные и расчетные значе-

ния энергии оже-электронов и возможные типы оже-переходов для Mo, MoO₃ и образующихся соединений приведены в табл. 1. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что имплантация ионов Ba⁺ в Mo приводит к резкому уменьшению (некоторые из них полностью исчезают) интенсивности пиков Mo и появлению новых пиков, характерных для Ba. Однако энергетические положения пиков Mo практически не изменяются, т.е. при ионной бомбардировке (и последующего отжига) между атомами Ba и Mo не образуется химическое соединение. В случае имплантации Ba⁺ в MoO₃ положение и форма пиков MoO₃ существенно изменяются и появляются новые пики. Эти изменения связаны с образованием соединений типа Mo—O, Mo—Ba—O и Ba—O.

Для оценки поверхностной концентрации атомов использованы высокоэнергетические пики Mo (2044 eV), Ba (584 eV) и O (503 eV). В случае имплантации ионов Ba⁺ в Mo (111) поверхностная концентрация Ba составляла 50–55 at.%, в случае — MoO₃ концентрация атомов Mo составляла 25–30 at.%, бария 35–40 at.%, кислорода 35–40 at.%. Влияние ионной имплантации и последующего отжига на состав и электронные свойства Mo в настоящее время хорошо изучены, поэтому здесь на них подробно не останавливаемся. В случае пленок MoO₃ такие исследования практически не проводились.

На рис. 2 приведены кривые энергетического распределения (КЭР) фотоэлектронов для чистого и имплантированного ионами бария MoO₃, измеренные при $h\nu = 10.8 eV$. В спектре MoO₃ четко выделяются два максимума при энергиях связи $E_{rel} = -0.7$ и $-2.3 eV$. Ширина спектра $\Delta E = 2.9 eV$. По формуле $h\nu = \Delta E + \Phi$ оценено значение Φ , которое равно 7.9 eV. Положение E_F

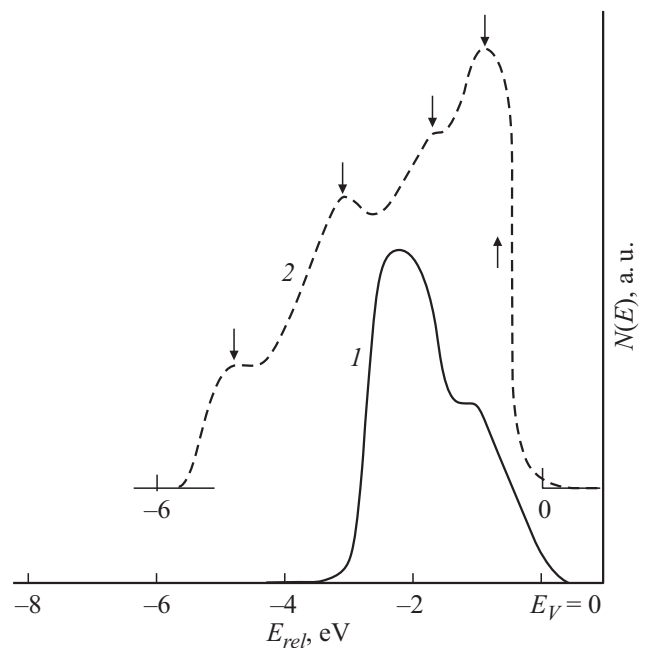


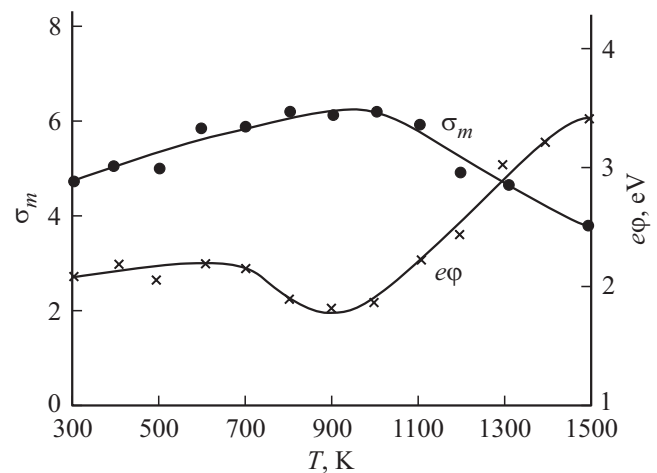
Рис. 2. Фотоэлектронные спектры, снятые при $h\nu = 10.8 eV$ для: 1 — пленки MoO₃, 2 — MoO₃, имплантированного ионами Ba⁺ с $E_0 = 1 keV$, при $D = 2 \cdot 10^{17} cm^{-2}$.

Таблица 2. Параметры энергетических зон и значение σ_m исследуемых объектов

Объект	E_V, Φ, eV	$E_F, e\phi, eV$	E_g, eV	E_C, eV	σ_m
MoO_3	7.9	4.8	3.4	4.5	3.4
$Ba^+ \rightarrow MoO_3,$ $E_0 = 1 keV$	5.1	2.7	2.5	2.6	4.9

определено относительно E_F чистого Mo . Значение Φ соответствует положению потолка валентной зоны E_V относительно уровня вакуума, а значение $e\phi$ — положению уровня Ферми E_F , где Φ — фотоэлектронная, а $e\phi$ — термоэлектронная работа выхода. После ионной имплантации положение и форма максимумов и параметры энергетических зон существенно изменяются. Известно [16], что структура КЭР фотоэлектронов отражает плотности состояния валентных электронов. На спектре вертикальными стрелками указаны положения максимумов плотности состояния валентных электронов. На основе анализа спектров фотоэлектронов совместно со спектрами упруго-отраженных электронов (УОЭ) нами определены параметры энергетических зон чистой и ионно-имплантированной пленки MoO_3 и максимальные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии (табл. 2). Из табл. 2 видно, что после ионной имплантации все исследуемые параметры существенно изменяются. В частности, ширина запрещенной зоны E_g сужается на $\sim 0.9 eV$. Несмотря на это значение, σ_m увеличивается в 1.5 раза. Изменение значения коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_m после ионной имплантации в основном определяется двумя факторами: изменением $e\phi$ поверхности и изменением эмиссионной эффективности (плотности состояния валентных электронов и глубины зоны выхода истинно-вторичных электронов) ионно-имплантированных слоев [12]. Уменьшение E_g приводит к уменьшению эмиссионной эффективности приповерхностных слоев, а уменьшение $e\phi$ — к росту σ_m . По-видимому, в данном случае в изменение σ_m более существенный вклад дает уменьшение $e\phi$. Уменьшение $e\phi$ до $2.7 eV$ обусловлено покрытием поверхности образца определенным количеством оксида бария ($\sim 30-40 at.\%$).

На рис. 3 приведены зависимости σ_m и $e\phi$ от температуры для MoO_3 , имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1 keV$ при дозе $D = 2 \cdot 10^{17} cm^{-2}$. До $T = 700 K$ $e\phi$ практически не меняется, а σ_m монотонно увеличивается. При этом поверхностные концентрации атомов Mo , Ba и O практически не меняются. Поэтому рост σ_m можно связать с появлением отдельных упорядоченных участков в аморфизированных слоях. Увеличение T , начиная с $T = 650-700 K$, приводило к уменьшению $e\phi$, которая достигает минимума при $T = 900 K$. Предполагаем, что при $T = 900 K$ поверхность покрывается монослоем оксида бария. При этом концентрация BaO

**Рис. 3.** Зависимости σ_m и $e\phi$ от T для MoO_3 , имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1 keV$, при дозе $D = 2 \cdot 10^{17} cm^{-2}$.

в приповерхностном слое увеличивается до $50-55 at.\%$. Дальнейший рост T приводил к уменьшению концентрации BaO как на поверхности, так и в приповерхностном слое, следовательно, значение $e\phi$ увеличивается и при $T = 1500 K$ составляет $\sim 3.4 eV$. Зависимость $\sigma_m(T)$ проходит через максимум при $T = 1000-1050 K$. В области $T = 750-900 K$ увеличение σ_m обусловлено уменьшением $e\phi$, а в области $T = 900-1000 K$ — уменьшением в приповерхностном слое концентрации BaO . Это дает возможность предполагать, что эмиссионная эффективность соединения типа $Ba-O$ и $Mo-Ba-O$ меньше, чем эмиссионная эффективность MoO_3 . При $T \geq 1000 K$ $e\phi$ резко увеличивается, следовательно, σ_m уменьшается. Состав и свойства поверхности, характерные для MoO_3 , полностью восстанавливаются при $T = 1700-1800 K$.

Таким образом, в настоящей работе исследовано влияние имплантации ионов Ba^+ на состав, электронную структуру и эмиссионные свойства тонких ($d = 600-800 \text{ \AA}$) пленок MoO_3 , полученных методом термического окисления. Установлено, что в процессе ионной имплантации происходит аморфизация приповерхностных слоев, разложение MoO_3 на составляющие и образование соединений типа $Mo-O$, $Mo-Ba-O$ и BaO . При этом значение $e\phi$ уменьшается до $2.7 eV$, а σ_m увеличивается до 4.9 . Показано, что при прогреве MoO_3 , имплантированного ионами Ba^+ , зависимость $e\phi(T)$ проходит через минимум при $T = 900 K$, а зависимость $\sigma_m(T)$ проходит через максимум при $T = 1000 K$. Совместный анализ результатов ОЭС, УФЭС, энергетических и температурных зависимостей $e\phi$ и σ_m дает основание предполагать, что эмиссионная эффективность соединений $Ba-O$ и $Mo-Ba-O$ существенно меньше, чем таковая для MoO_3 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Бугерко Л.Н., Борисова Н.В., Суrowая В.Э., Еремеева Г.О. // Ползуновский вестник. Общая и теоретическая химия. 2013. № 1. С. 77–82.
http://elib.altstu.ru/journals/Files/pv2013_01/pdf/077bugerko.pdf
- [2] Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А., Козырев С.В., Лецев Д.В., Штельмах К.Ф. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 755–758. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/38146>
- [3] Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 1856–1860. <https://doi.org/10.1021/jp972217u>
- [4] Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Борисова Н.В., Суrowая В.Э., Рамазанова Г.О. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 12. С. 2105–2109. <https://elibrary.ru/item.asp?id=20398941> [Surovoi E.P., Borisova N.V., Bugerko L.N., Surova V.E., Ramazanova G.O. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. Vol. 87. N 12. P. 2063–2067.]
- [5] Maosong Tong, Guorui Dai, Yuanda Wu, Xiuli He, Dingsan Gao // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 2535–2538. <https://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1017950619864>
- [6] Driscoll T., Kim H.-T., Chae B.-G., Di Ventra M., Basov D.N. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. N 4. P. 043503. <https://doi.org/10.1063/1.3187531>
- [7] Xie R., Bui C.T., Varghese B., Zhang Q., Sow C.H., Li B., Thong J.T.L. // Adv. Funct. Mater. 2011. Vol. 21. P. 1602–1607. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002436>
- [8] Малиненко В.П., Пергамент А.Л., Горбаков А.О. // Ученые записки Петрозаводского гос. ун-та. Физико-математические науки. 2014. № 2. С. 100–106. <http://uchzap.petrso.ru/files/n139.pdf>
- [9] Гаврилюк А.И., Секушин Н.А. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л.: Наука, 1990. 100 с.
- [10] Ковивчак В.С., Панова Т.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 12. С. 41–45. DOI: 10.7868/S0207352816100115 [Kovivchak V.S., Panova T.V. J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2016. Vol. 10. № 10. P. 1226–1230. DOI: 10.1134/S1027451016050311]
- [11] Ковивчак В.С., Панова Т.В. Воздействие мощного ионного пучка на поликристаллические оксиды металлов // 11-я Междунар. конф. „Взаимодействие излучений с твердым телом“. 23–25 сентября 2015. Минск. Беларусь. С. 302–304.
- [12] Аллаярова Г.Х., Содикжанов Ж.Ш., Ёркулов Р.М., Хужаниязова А.У., Ташмухамедова Д.А. Влияние имплантации ионов Ba^{+} на состав и электронные свойства Mo и MoO_3 Тезисы докладов XLIX Междунар. Тулиновской конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. 29–31 мая 2019. М. С. 39.
- [13] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Турсунов М.А., Эргашов Ё.С., Аллаярова Г.Х. // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 7. С. 1121–1123. DOI: 10.21883/JTF.2019.07.47809.4-19 [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Tursunov M.A., Ergashov Y.S., Allayarova G.K. // Tech. Phys. 2019. Vol. 64. N 7. P. 1051–1054. DOI: 10.1134/S1063784219070260]
- [14] Donaev S.B., Djurabekova F., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Phys. Stat. Solid. (C). 2015. Vol. 12. N 1–2. P. 89–93. DOI 10.1002/pssc.201400156
- [15] Юсупжанова М.Б., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 148–150. [Yusupjanova M.B., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Tech. Phys. 2016. Vol. 61. N 4. P. 628–630. DOI: 10.1134/S1063784216040253]
- [16] Адамчук В.К., Федосеенко С.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 3. С. 523.