

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALAR INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**ISLOM KARIMOV NOMIDAGI TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA
UNIVERSITETI**

XUDAYQULOV FERUZ YAQUBJONOVICH

**Na⁺, Ba⁺, Mo⁺ VA O₂⁺ IONLARI YORDAMIDA IMPLANTATSIYA
QILINGANDA W VA W OKSIDLARI YUZASINING ELEKTRON
XUSUSIYATLARI**

01.04.04 – Fizik elektronika

**Fizika-matematika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2024

**Fizika-matematika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
avtoreferatining mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
физико-математическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctoral philosophy (PhD) on
physical-mathematical sciences**

Xudayqulov Feruz Yaqubjonovich

Na⁺, Ba⁺, Mo⁺ va O₂⁺ ionlari yordamida implantatsiya qilinganda W va W oksidlari yuzasining elektron xususiyatlari 3

Худайкулов Феруз Якубжонович

Электронные свойства поверхности W и оксидов W, имплантированных ионами Na⁺, Ba⁺, Mo⁺ и O₂⁺ 23

Khudaykulov Feruz Yaqubjonovich

Electronic Properties of the W Surface and W Oxides Implanted with Na⁺, Ba⁺, Mo⁺ and O₂⁺ Ions 45

E'lon qilingan ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ

List of published works 49

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALAR INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSs.02/30.12.2019.FM.65.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**ISLOM KARIMOV NOMIDAGI TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA
UNIVERSITETI**

XUDAYQULOV FERUZ YAQUBJONOVICH

**Na⁺, Ba⁺, Mo⁺ VA O₂⁺ IONLARI YORDAMIDA IMPLANTATSIYA
QILINGANDA W VA W OKSIDLARI YUZASINING ELEKTRON
XUSUSIYATLARI**

01.04.04 – Fizik elektronika

**Fizika-matematika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2024

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2022.2.PhD/FM721raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.iplt.uz) hamda "ZiyoNet" Axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar: **Umirzakov Baltaxodja Ermatovich**
fizika-matematika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar: **Raxmonov G'aniboy Tojiyevich**
fizika-matematika fanlari doktori, professor

Xudoyqulov Ilyos Xolmurodovich
fizika-matematika fanlari bo'yicha PhD, kichik ilmiy xodim

Yetakchi tashkilot: **Urganch davlat universiteti**

Dissertatsiya himoyasi Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti huzuridagi DSc.02/30.30.12.2019.FM.65.01 raqamli Ilmiy kengashning 2024 yil " 28 " 06 soat 16⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi (Manzil: 100125, Toshkent sh., Do'rmon yo'li ko'chasi 33-uy. Tel./Faks: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz. Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti majlislar zali).

Dissertatsiya bilan Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№ 3 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 100125, Toshkent sh., Do'rmon yo'li ko'chasi 33-uy. Tel./Faks: (+99871) 262-31-69.

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil " 14 " 06 kuni tarqatildi.
(2024 yil " 14 " 06 dagi № 3 raqamli reestr bayonnomasi).



X.B. Ashurov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash raisi, t.f.d.,
professor

I.D. Yadgarov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash ilmiy kotibi, f-
m.f.d., professor



U. K. Maxmanov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash qoshidagi ilmiy
seminar raisi, f-m.f.d., kat.i.x.

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasining annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Jahonda bugungi kunda W va W oksidlari asosidagi ko'p qatlamli va nano o'lchamli strukturalar nano - va optoelektron qurilmalarini yaratish istiqbolli hisoblanadi. Jumladan, turli xil nanoqo'shimchalari mavjud bo'lgan WO₂/W geterostrukturalari yuqori chastotali MOYa tranzistorlar, integral sxemalar, OLED displeylar, optik o'zgargichlar va quyosh batareyalarining yangi turlarini ishlab chiqish uchun asos bo'lib xizmat qiladi. Shuning uchun yuqori vakuumli termodiffuziya va ion implantatsiya usullari bilan W yuzasida W ning stexiometrik tarkibli va bir xil qalinlikdagi nano o'lchamli oksid plyonkalarini olish, shuningdek, ularning optik va emissiya xususiyatlarini hamda elektron tuzilishini o'rganish zamonaviy elektronikaning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi.

So'nggi yillarda jahonda, shu jumladan O'zbekistonda nano o'lchamli ko'pkomponentli strukturalarni olish, shuningdek ularning optik, emission va elektron xossalarni o'rganish, ular asosida yangi elektron qurilmalarni, shu jumladan quyosh batareyalarini ishlab chiqarish bilan bog'liq amaliy va fundamental tadqiqotlar olib borilmoqda.

Respublikamizda belgilangan fizik xossalarga ega nano o'lchamli ko'p qatlamli strukturalarni olish eng katta amaliy va ilmiy ahamiyatga ega. Biroq, volfram yuzasida WO₃/W va WO₂/W nanoo'lchamli fazalar va nanoo'lchamli qatlamlari hali olinmagan va ularning fizik – kimviy xossalari o'rganilmagan. Ushbu dissertatsiya ishi shu kabi dolzarb vazifalarni hal qilishga bag'ishlangan.

So'nggi vaqtlarda O'zbekiston Respublikasida lazer nurlanishining chastotasini samarali konvertatsiya qilishning yangi imkoniyatlarini o'rganishga, xususan, an'anaviy chiziqli bo'lmagan optik kristallarga nisbatan bir qator afzalliklarga ega bo'lgan chiziqli bo'lmagan fotonik kristallar kabi optik nanomateriallardan foydalanishga e'tibor ortdi. Mamlakatimizda ilm-fanni rivojlantirish va ularni amalda qo'llashda muhim ahamiyatga ega bo'lgan ushbu fundamental tadqiqotlar va ishlanmalarning yo'nalishlari quyidagi: “Yangi O'zbekistonni 2023-2026 yillarga mo'ljallangan rivojlantirish bo'yicha harakatlar strategiyasi to'g'risida” (28.01.2023 y.dagi № PF-60), “Ilm-fanni 2030-yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida” (29.10.2020 yildagi PF-6097) va “Iqtisodiyot tarmoqlari va ijtimoiy sohaning energiya samaradorligini oshirish, energiya tejoychi texnologiyalarni joriy etish va qayta tiklanuvchi energiya manbalarini rivojlantirishning tezkor chora-tadbirlari to'g'risida” (22.08.2019 yildagi PQ-4422), qolaversa “O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha harakatlar strategiyasi to'g'risida” (07.02.2017 yildagi PF-4947) qarorlarida nazarda tutilgan vazifalarni bajarishga xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublikada fan va texnologiyalar rivojlanishi ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Dissertatsiya O'zbekiston Respublikasi fan va texnikasini rivojlantirishning II “Fizika, astronomiya, energetika va mashinasozlik” va III “Zamonaviy elektronika, mikroelektronika, fotonika, elektron asboblarni rivojlantirish” ustuvor yo'nalishlariga muvofiq bajarilgan.

Muammonining o'rganilganlik darajasi. Rossiyalik olimlar O. M. Artamonov va uning shogirdlari tomonidan W(110) monokristalli ikkilamchi elektronlar spektrining tuzilishini eksperimental va nazariy jihatdan o'rganilgan. Ular sirt qatlamining energetik tuzilishini hajmiy energetik tuzilishidan farq qilishini aniqlaganlar. Can F., Kurtua X. va boshqalar W ning Sb atomlari bilan submonoqatlamli qoplamasi Sb+W ning valent elektronlarining kollektivlashishiga olib kelishini ko'rsatdi. J. Martinez-Xuarez va J. Diaz-Reyes yupqa WO₃/shisha plenkalarining taqiqlangan soha kengligining energiyasi ~2,92 eV ekanligini aniqlagan. V. Hariharan va boshqalar WO₃ ning yupqa plyonkalarini termik toblangandan so'ng, taqiqlangan zonaning kengligiga mos keladigan ~3,28 eV va 3,47 eV li ko'k nurlanish paydo bo'lishini takidlashgan. Gregor Kieslich va boshqalar shuni ko'rsatdiki, WO_{2,90} ga Ta₂O₅ aralashmasi qo'shilishi 300 K dan 1100 K gacha bo'lgan harorat oralig'ida issiqlik o'tkazuvchanligining ~30% ga pasayishiga olib kelishini, elektron xossalari deyarli o'zgarmasligini aniqlashgan. Raman Ganesan va Aharon Gedanken matritsa sifatida xitozandan foydalangan holda biomillet usuli yordamida birinchi marta WO₃ nanozarrachalarini sintez qilishgan. WO₃ nanozarrachalar kislotali muhitda hajmiy W oksidiga qaraganda to'rt baravar ko'proq vodorod chiqarish faolligini namoyish etadi. Ushbu tadqiqot qimmatbaho platinani platinaga o'xshash xususiyatlarga ega bo'lgan arzonroq material bilan almashtirishga qaratilgan.

Mualliflar Y.B. Lozoviy va boshqalar shuni ko'rsatdiki, grafen va metall dikalkogenidlardan tashqari, 2D substexiometrik WO_{3-x} maydonli tranzistorlarga (FET) asoslangan qurilmalar uchun istiqbolli yarimo'tkazgichli material sifatida tobora muhim ahamiyat kasb etib kelayotganini takidlashgan.

Xuddi shu mualliflar interkalatsiyalangan Q2D β-WO₃ va H⁺ nanozarralari WO_{3-x} asosida qalinligi 10 nm ga teng yoki undan kam va sozlanishi tarmoqli oralig'i asosida maydonli tranzistor arxitekturasini ishlab chiqdilar va tadqiq qildilar. Mualliflar J. Martines-Suares va J. Diaz-Reyes volfram oksidi asosidagi nanomateriallarning sintezi, xususiyatlari va qo'llanilishini fototermik materiallarning yangi turi sifatida ko'rib chiqdilar. Mualliflar Serj Juiykov, Yevgeniy Kats va boshqalar azotning volframga ion implantatsiyasi ΓIJK tuzilishi bilan W₂N kiritish fazasining paydo bo'lishiga olib kelishini aniqladilar; kislorod implantatsiyasi tuzilishi va parametrlari bo'yicha W₂O ga o'xshash zich o'ralgan ΓIJK tuzilishga ega bo'lgan fazaning shakllanishiga olib keladi; fosfor 800–900 °S dan yuqori haroratda qo'shimcha tavlengandan so'ng ortorombik tuzilishga ega volfram fosfidi W₂R hosil bo'lishiga olib kelishini aniqladilar.

Tadqiqotning dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya ishi Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti "Umumiy fizika kafedrası" dagi "Har xil tabiatli materiallarning (metall, yarim o'tkazgich, dielektriklar) elektron va kristallik tuzilishi va xossalari kichik energiya va katta dozali ion implantatsiya va keyingi termik, IK va lazer nurlanishlar bilan qizdirish orqali maqsadli o'zgartirish" ilmiy tadqiqot yo'nalishi hamda O'zR FA Ion – plazma va lazer texnologiyalari institutida O'zR Davlat ilmiy – tadqiqot dasturi asosida F – FA – 2021 – 509 "Noorganik (Ti, W, WO_x, TiO₂, Si, SiO₂)va organik (polimerlar)

materiallarni metall ionlari bilan implantatsiyalaganda va aktiv organik birikmalar molekulari bilan adsorbtsiyalaganda yuzasida ko'p komponentli nanostrukturalarning shakllanish mexanizmlari" mavzusidagi fundamental loyiha doirasida bajarildi.

Tadqiqotning maqsadi – monokristall W(111) hamda WO₂ va WO₃ oksidli plyonkalar yuzalariga bariy, seziy va kislorod ionlarini o'tqazish va implantatsiya qilish orqali nano o'lchamli fazalar va qatlamlarning shakllanish qonuniyatlarini hamda ularning tarkibi, tuzilishi, elektron va optik xossalarini o'rganish.

Tadqiqotning vazifalari:

1. Ba, Cs, BaO va CsO yupqa qatlamlari bilan adsorbtsiya qilingan W ning emission va optik xossalari o'rganildi va mexanizmlarini tushuntirish;
2. Ba⁺ ionlari bilan bombardimon qilingan W(111) yuza qatlamlarining elementar va kimyoviy tarkibi, elektron va kristall strukturasi, emission xossalari o'rganish;
3. Turli haroratlarda W(111) tagligini O₂⁺ ionlari bilan bombardimon qilish natijasida olingan WO₂ va WO₃ yupqa qatlamlarining shakllanish qonuniyatlari o'rganish. Turli qalinlikdagi oksid plenkalarini W ning turli chuqurliklarda olish usullari ishlab chiqish;
4. Termik oksidlanish usulida olingan WO₂ va WO₃ plyonkalarining shakllanish qonuniyatlari o'rganish;
5. Ba va Cs atomlarini adsorbtsiyalab va Ba⁺ ionlarini implantatsiya qilib WO₂ plyonkasining elektron tuzilishi o'rganish va asosiy mexanizmlari aniqlash;
6. Ionlar bilan implantatsiya qilingan W oksid plyonkalarining emission va optik xossalariga turli xil tashqi ta'sirlarning ta'sirini o'rganish.

Tadqiqotning ob'ekti W yuzasida termik oksidlanish va ion implantatsiya usulida olingan WO₂ va WO₃ nanoplakalari.

Tadqiqotning predmeti har xil temperaturalarida qizdirilgan W(111) taglikni O₂⁺ va Ba⁺ ionlari bilan bombardimon qilish jarayonida yupqa WO₂ va WO₃ plonkalarining hosil bo'lish qonuniyatlari va ion bombardimon qilish va termik ishlov berish natijasida fizik xossalarining o'zgarish mexanizmlari.

Tadqiqotning usullari. energiyasini xarakterli yo'qotgan elektronlar spektroskopiyasi (EXYES), ikkilamchi ionlar mass-spektroskopiyasi (IIMS), Oje – elektron spektroskopiyasi (OES), ultrabinafsha nurlar fotoelektron spektroskopiyasi (UFES), ikkilamchi elektron emissiya va fotoelektronlar kvant chiqishi koefitsientlarining energiyaga bog'liqligini o'lchash, elastik qaytgan elektronlar spektroskopiyasi (EQES).

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

1. Ba, Cs va ularning oksidlari yupqa qatlamlari adsorbtsiyasi jarayonida W ning emission va optik xossalarining o'zgarishi asosan haqiqiy ikkilamchi va fotoelektronlarning chiqish sohasining chuqurligi oshishi bilan bog'liq ekanligi aniqlandi. Birinchi marta chiqish ishi $e\varphi$ va haqiqiy ikkilamchi elektronlarning chiqish zonalarini chuqurligi λ o'zgarishlari o'rtasidagi bog'liqlik aniqlandi;
2. Ba⁺, Cs⁺ va Na⁺ ionlarini implantatsiya qilish jarayonida W atomlari bilan implantatsiya qilingan element o'rtasida kimyoviy bog'lanish

hosil bo'lmashligi aniqlandi. Elektron tuzilishi, emission va optik xususiyatlarning o'zgarishi yuza osti qatlamlarning amorfizatsiyasi, elektronlar zichligining oshishi, $\epsilon\varphi$ va λ ning kamayishi bilan bog'liqligi aniqlandi;

3. Qizdirilgan taglikka O_2^+ ionlarini implantatsiya qilish asosida W(111) ning yuza va yuza osti sohalarida nano o'lchamli WO_2 va WO_3 plyonkalarini olish usullari taklif qilindi;
4. W(111) ni termik oksidlash jarayonida WO_2 va WO_3 plyonkalarining hosil bo'lish qonuniyatlari o'rganildi;
5. Valent va o'tkazuvchanlik zonalarida elektronlarning energiya holatlari zichligi o'zgarishining asosiy mexanizmlari, energiya sohalar parametrlari, Ba va Cs ionlari adsorbtsiyasi va implantatsiyasi natijasida WO_2 va WO_3 plyonkalarining emission va optik xususiyatlari o'rganildi;
6. Ba^+ ionlari bilan implantatsiya qilingan WO_2 va WO_3 plenklarining qizdirish, elektron bombardimon qilish va lazer bilan ishlov berish natijasida emission va optik xossalari o'zgarishining asosiy qonuniyatlari o'rganildi.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

O'tayuqori vakuumli termik qayta ishlov berish va ion implantatsiya qilish usullari asosida W yuzasida bir jinsli WO_2 va WO_3 nanoplyonkalarni olish usuli taklif etildi;

Uzoq vaqt termik ishlov berish, elektron bombardimon qilish va havoda ushlab turishning volfram oksidlarining emissiyasi va optik xususiyatlariga ta'siri o'rganildi;

Birinchi marta termik oksidlash natijasida olingan $WO_2/W(111)$ va $WO_3/W(111)$ nanoplenklarining valent zonadagi elektronlar holatining zichligi haqida ma'lumot olindi va energetik soha parametrlari aniqlandi.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi:

Ushbu ishda barcha eksperimental ma'lumotlar elektron, ion, fotoelektron spektroskopiya va zondli mikroskopiyaning an'anaviy zamonaviy usullari majmuasidan foydalangan holda olindi. Ishda olingan natijalar zaruriy eksperimental statistika va boshqa mualliflarning eksperimental natijalariga mos keladi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Ishning ilmiy ahamiyati shundan iboratki, olingan natijalar W monokristallarining elektron tuzilishi, emission va optik xususiyatlarining o'zgarish mexanizmlarini aniqlashga yordam beradi. WO_2 va WO_3 plyonkalari keng sohali yarimo'tkazgich xususiyatlariga ega ekanligi aniqlandi.

Volfram oksidlarida ionlarni implantatsiya qilish paytida W – O, Ba – W – O va Ba – O nanoplyonkalarining asosiy shakllanish qonuniyatlari aniqlandi. Birinchi marta ushbu strukturalarning valent elektronlar holatining zichligi va soha parametrlari aniqlandi.

Yuza va yuza osti qatlamlarning elementar tarkibini aniqlash uchun olingan natijalardan OAJ UzKTJM, Uz kabel AJ QK, AGMK OAJ korxonalarida ishlab

chiqariladigan Cu, Al, W va Mo sanoat simlarini ishlab chiqarishda foydalanish mumkin.

Tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy qilinishi. Dissertatsiya ishi doirasida olingan metallarda miltillama razryad sharoitlarida termo diffuziyaviy ta'sirlarni va strukturaviy holatlarini baholash ilmiy tadqiqot natijalardan O'zR FA Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutida 2017-2020 yillarda bajarilgan FA-Atex-2018-264 «Miltillama razryad yordamida mahsulot yuzasini tozalashda termodiffuziyaviy qatlam o'stirish usulini ishlab chiqish» nomli amaliy loyihani ilmiy-texnikaviy vazifalarini asoslashda foydalanilgan (O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Vitse-prezidentining № 2/255-58-son ma'lumotnomasi). Dissertatsiyaning ushbu xulosalarini amalda olingan ilmiy natijalar bilan solishtirish orqali metall sirtiga qoplama qoplashdan oldin tozalash, metall materiallar isrofini kamaytirish, qoplamaning yuqori yopishqoqligini taminlash va sirt xususiyatlarini nazorat qilish imkoniyatini oshirishga olib keldi.

Dissertatsiya ishining ba'zi natijalari "Olmaliq KMK" AJ "Nodir metallar va qattiq qotishmalar ishlab chiqarish bo'yicha" IChB da foydalanilgan ("Olmaliq KMK" AJ "Nodir metallar va qattiq qotishmalar ishlab chiqarish bo'yicha" IChB ishlab chiqarish bo'yicha direktor o'rinbosarining 17.01.2024 dagi ilmiy tadqiqot ishlarining natijalari bo'yicha joriy etish dalolatnomasi):

- dissertatsiya ishida taklif qilingan W ni Ar^+ ionlari bilan ishlov berish va keyingi qisqa vaqtli qishdirish usuli orqali W kristallarini yuqori darajada nuqsonlardan tozalash hamda toza monokristall W namuna olish;
- dissertatsiya ishida keltirilgan vakuumda qizdirilgan taglikka O_2 molekulalarini o'tqazish usuli bilan W(111) ning yuza va yuza osti sohalarida WO_2 va WO_3 qatlamlari hosil bo'lishining optimal rejimlari ilmiy ishlab chiqarish boshqarmasida bir xil stexiometrik tarkibga ega bo'lgan WO_2 va WO_3 plenkalarini olish uchun foydalanilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari 6 ta xalqaro va 3 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida muhokama qilindi.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha 13 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 4 ta maqola, jumladan, 3 ta respublika va 1 tasi Web of Science Core Collection, Scopus bazasidagi jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning hajmi va tuzilishi. Dissertatsiya kirish, to'rt bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiya matni 130 bet matndan, shu jumladan 53 ta rasm va 11 ta jadvaldan iborat.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va mohiyati asoslangan, tadqiqotning respublikada fan va texnika rivojlanishining asosiy ustuvor yo'nalishlari bilan o'zaro bog'liqligi keltirilgan, dissertatsiya mavzusi bo'yicha

ilmiy tadqiqotlar haqida umumiy ma'lumot beradi, muammoni o'rganish darajasi, shakllantirilgan maqsad va vazifalar, aniqlangan ob'ektlar, mavzular va tadqiqot usullari, tadqiqotning ilmiy yangiligi, olingan natijalarning ishonchliligi, ularning nazariy va amaliy ahamiyati va natijalarni amalga oshirish va ishning amaliyotda qo'llanilishi, shuningdek, dissertatsiyaning ko'lami va tuzilishi to'g'risida qisqacha ma'lumot berilgan.

Dissertatsiyaning **I bobida** dissertatsiya mavzusi bo'yicha adabiyotlar sharhiga, ya'ni atomlar adsorbtsiyasining monokristall W tarkibi va elektron tuzilishiga ta'siri, ion – implantatsiyasining W va W oksidlari yuzasining tarkibi, tuzilishi va xususiyatlariga ta'siri keltirilgan. Bu oksidlar yuzasida hosil bo'ladigan nanofazalar va nanoplyonkalarining tarkibi, morfologiyasi, emission xossalari, kristall va elektron tuzilishini o'rganishga alohida e'tibor qaratiladi.

Bundan tashqari, atomlarni changlatish va ion bombardirovkasi vaqtida WO₂ va WO₃ yupqa qatlamlarining fizik-kimyoviy, emission va optik xususiyatlarining o'zgarishi anchadan beri o'rganilishiga qaramay hali ham yetarlicha ko'rib chiqilmagan va bir qator hal qilinmagan ilmiy muammolar mavjud, bu nano o'lchamdagi strukturalarni shakllanish mexanizmlari haqidagi ilmiy g'oyalarning rivojlanishiga, shuningdek ularni yangi mikro-, opto- va nano- elektron qurilmalarni ishlab chiqarishga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Bizning fikrimizcha, hozirgi vaqtda W va W oksidlari uchun hal qilinmagan quyidagi muammolar keyingi ilmiy tadqiqotlar uchun muhimdir:

1. aktiv metallar va ularning oksidlarining yupqa qatlamlarini adsorbtsiyalashda W monokristallarning emission va optik xususiyatlari, elektron va kristall tuzilishidagi o'zgarishlarning qonuniyatlari va mexanizmlari to'liq o'rganilmagan;
2. kichik energiyali ion implantatsiya va ketma-ket tavlaniş (последующего отжиг) vaqtida W ning yuza va yuza osti qatlamlarida nanoo'lchamli strukturalarning shakllanishi va ularning W fizik xususiyatlariga ta'siri haqida ishonchli ma'lumot yo'q;
3. o'ta yuqori vakuumda termik oksidlash va ion bombardirovka usullaridan foydalanib bir jinsli nanostrukturalar va WO₂ va WO₃ plenklarini olish imkoniyatlari o'rganilmagan. Turli usullar bilan hosil qilingan W oksidlari tarkibi va elektron tuzilishining qiyosiy taxlili o'tkazilmagan;
4. WO₂ va WO₃ nanoplenkalari qalinligining elektron tuzilishiga, emission va optik xususiyatlariga bog'liqligi, shuningdek ion bombardirovkaning oksid qatlamlari tarkibi va fizik – kimyoviy xususiyatlariga ta'siri o'rganilmagan;
5. Ba va Cs atomlari adsorbtsiyasi hamda ionlari implantatsiyasining WO₂ va WO₃ oksidlari tarkibi va elektron tuzilishiga ta'siri o'rganilmagan;
6. qizdirish, lazer bilan ishlov berish va elektron bombardirovka qilishning Ba⁺ ionlari bilan implantatsiya qilingan WO₃/W(111) ning emission va optik xususiyatlariga ta'siri o'rganilmagan.

Ushbu dolzarb ilmiy muammolarni hal qilish zarurati IIMS, OES, EQE, FES va boshqalar elektron usullari to'plamidan birgalikda foydalanish orqali

dissertatsiya ishining maqsad va vazifalarini belgilash va amalga oshirish uchun asos bo'ldi.

Dissertatsiyaning «Metall va yarimo'tkazgichlar yuzasida hosil bo'lgan nano o'lchovli tuzilmalarning fizik xususiyatlarini o'rganish va olish texnologiyasi» nomli II bobida materiallarning fizik xususiyatlarini o'rganish uchun eksperimental qurilmalarning tavsiflashga bag'ishlangan, xususan elektron va ion manbalarining tuzilishi, ultrabinafsha nurlanishli fotonlar manbai, hamda OES, EXYES, fotoelektron spektroskopiya usullari, haqida ma'lumotlar berilgan. Yuzalar morfologiyasi va panjaraning parametrlari to'g'risida ma'lumotlar olish uchun quyidagi standart qurilmalardan foydalanganmiz: REM (ISM – 6490), skanerlovchi elektron mikroskop DBE (EMR-2), tez elektronlar difraktsiyasi ASM (XE-200), atom kuchlanishli mikroskop va UV-1280 spektrofotometri.

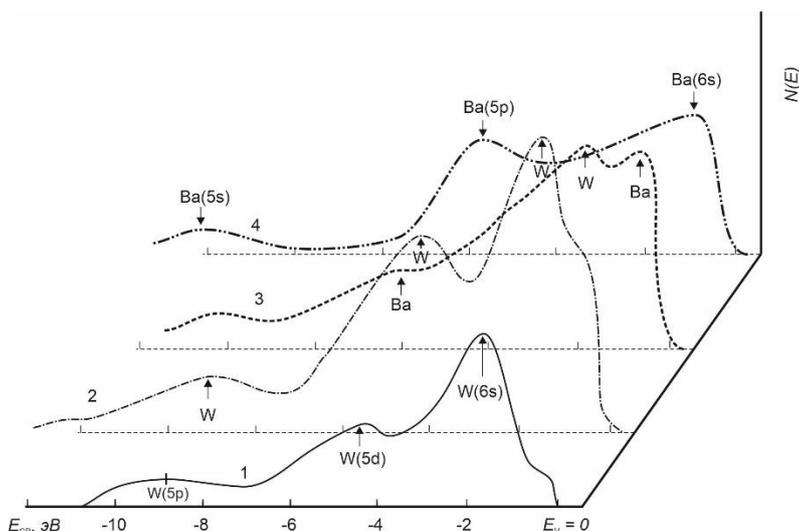
Umuman olganda ishda qo'llaniladigan eksperimental qurilmalar yordamida quyidagi amallarni bajarish mumkin:

- W oksidli yupqa plyonkalarni termik oksidlash va ketma-ket termik sayqallab ion implantatsiya qilish usullari yordamida olish;
- olingan namunalarni Ar^+ , O_2^+ va aktiv metall ionlari bilan bombardirovka qilish;
- ion legirlangan namunalarni yuza va yuza osti qatlamlaridagi asosiy va kirishma atomlarning kontsentratsiyasini aniqlash va yuza osti qatlamlarda hosil bo'lgan kimyoviy bog'lanishlarini turini aniqlash;
- namunalar yuzasining morfologiyasini, relyefini, kristall strukturasi o'rganish;
- yuza osti qatlamlarda turli chuqurlikda hosil qilingan oksid plyonkalarning nanokristall fazalarni o'lchami va taqiqlangan zona (E_g) parametrlarining qiymatlarini baholash;
- elektron sohaning energetik tuzilishini va sohalardagi va asosiy sathlardagi elektronlarning energiya bo'yicha taqsimlanishini o'rganish;
- olingan namuna va oksid plenkalarining emissiya, elektrofizik va optik xossalarni o'rganish.

III bob «Ba ionlarini o'tqazish va implantatsiya qilishning monokristall va polikristall W namunasining tarkibi, morfologiyasi, elektron va kristall tuzilishiga ta'siri» deb nomlandi. Bu bob W kristalli yuzasining ikkilamchi va fotoelektron spektroskopiyasi, Ba atomlarini changlatib o'stirishning W tarkibi, tuzilishi va xususiyatlariga ta'siri, W tarkibining elektron va kristall tuzilishi, emission va optik xususiyatlariga Ba^+ ionlari implantatsiyasining ta'siri, W(111) yuzasining tarkibi va elektron tuzilishiga O_2^+ ionlari implantatsiyasining ta'sirlariga bag'ishlangan.

1 – rasmda $h\nu = 15,6$ eV Ba bilan $\Theta = 0; 1; 3$ va 10 monoqatlam qalinlikda qoplangan W(111) ning UFES spektrlari keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, $\Theta \leq 1$ bo'lganda maksimumlarning energetik holati o'zgarmaydi, spektrning kengligi va yuzasi ortadi, bunda fotoelektronlarning kvant chiqishi ortadi, shuningdek $E_{sv} \approx -0,5$ eV da Ba ning maksimumlari paydo bo'ladi. $\Theta = 3$ da Ba ni xarakterlaydigan barcha maksimumlar paydo bo'ladi va W ning maksimumlari keskin kamayadi. $\Theta \approx 10$ da

fotoelektronlar spektrida faqat Ba ning maksimumlari kuzatiladi. $\Theta > 1$ da Θ oshishi bilan fotoelektronlarning kant chiqishi birdaniga kamayadi.



1-rasm. Monokristall W (111) (1 egri chiziq) va turli qalinlikdagi Θ (monosloylarda) Ba bilan qoplangan W ning UFES spektrlari, 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 10.

1 – jadvalda tajribalar orqali olingan Ba, BaO, Cs va CsO bilan qoplangan W(111) uchun emission parametrlari va HIE (haqiqiy ikkilamchi elektronlar) ning chiqish soha chuqurligi λ keltirilgan. Solishtirish uchun Mo bilan qoplangan W(111) uchun ma'lumotlar ham keltirilgan.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, Cs ning emission parametr qiymatlarining o'zgarishi Ba ga qaraganda sezilarli katta. Ba va Cs oksidlarida ushbu parametrlar Ba va Cs ga qaraganda ko'proq o'zgaradi. Shuni ta'kidlash kerakki, $\Theta \leq 1$ dagi barcha o'zgarishlar $e\phi$ qiymatining o'zgarishi bilan bog'liq. Mo bilan qoplangan W da o'rganilayotgan kattaliklarning qiymati deyarli o'zgarmaydi. Bu, asosan, W va Mo elektromanfiyligining qiymati deyarli bir-biridan farq qilmasligi bilan bog'liq.

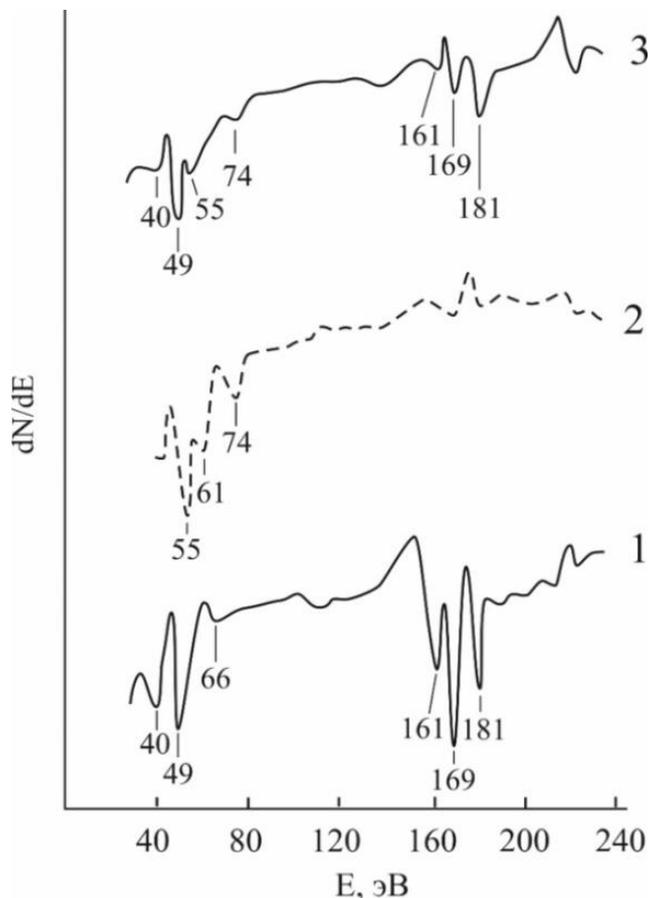
1-jadval

Ba, BaO, Cs, CsO va Mo bilan qoplangan W(111) uchun $e\phi$, δ_m , Y va λ qiymatlari

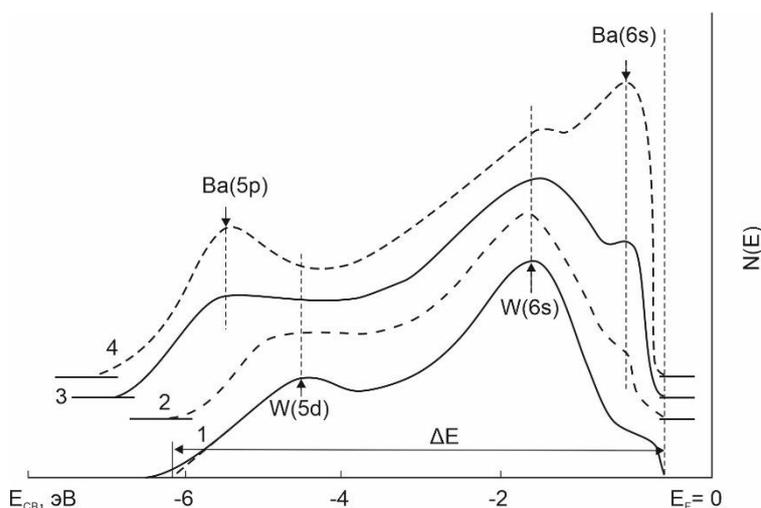
| Parametrlar | Adsorblangan atom, $\Theta \approx 1$ | | | | | W(111) |
|---------------|---------------------------------------|-----|-----|-----|-------------------|---------------------|
| | Ba | BaO | Cs | CsO | Mo | |
| $e\phi$, eV | 2,2 | 1,9 | 2,1 | 1,8 | 4,4 | 4,3 |
| δ_m | 2,9 | 2,4 | 3,0 | 3,6 | 1,42 | 1,4 |
| Y | $7 \cdot 10^{-5}$ | – | – | – | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2,1 \cdot 10^{-5}$ |
| λ , Å | 40 | 50 | 45 | 55 | – | 25 |

2-rasmda W(111) ning $E_0 = 0,5$ va 5 keV Ba^+ ionlari bilan implantatsiya qilishdan oldingi va keyingi oje – spektrlari keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, Ba^+ ionlarining implantatsiyasi W oje – spektrlarini sezilarli o'zgartirib yubordi. Bu o'zgarishlar ionlar energiyasi bilan bog'liq. $E_0 = 0,5$ keV bo'lganda W ning 40, 49 va 66 eV lardagi oje – piklari yo'qoladi hamda boshqa piklarning intensivligi keskin kamayadi. 38, 47, 55, 61 va 74 eV energiyali bariy piklarining hosil bo'ladi, bular mos ravishda $N_4O_1O_3$, N_5O_1V , $N_5O_2O_2$, $N_{45}O_{23}O_{23}$ va N_4O_2V oje – o'tishlar

bilan bog'liq bo'lishi mumkin. E_0 ortishi bilan Ba oje – piklarining intensivligi kamayadi, W niki esa ortadi. $E_0 = 5$ eV da W ning asosiy oje – piklari saqlanib qoldi. E'tibor bering, uglerod ($E = 270$ eV) va kislorod ($E = 506$ eV) ni xarakterlovchi piklar ion bombardirovkadan (E_0 ning barcha qiymatlarida) keyin butunlay yo'qoladi. Bu sirtning ion emirilishi (травления) bilan bog'liq [1A; c.992-996].



2 – rasm. E_0 energiyali Ba^+ ionlari bilan implantatsiya qilingan W(111) oje-spektrlari, 1 – 0 (toza W); 2 – 0,5; 3 – 5 keV [1A; c.992-996].



3 – rasm. Turli dozadagi $E_0 = 0,5$ keV energiyali Ba^+ ionlari bilan implantatsiya qilingan W ning fotoelektron spektrlari, D, sm^{-2} : 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{14}$; 3 – $5 \cdot 10^{15}$; 4 – $6 \cdot 10^{16}$, $h\nu = 10,8$ eV [1A; c.992-996]

3 – rasmda W(111) ning turli dozalaridagi $E_0 = 0,5$ keV energiyali Ba^+ ionlari bilan implantatsiya qilishdan oldin va keyingi UFE spektrlari keltirilgan.

Grafikdan ionli legirlangan W namuna fotoelektronlarining energiya taqsimotidagi o'ziga xosliklari Ba da ham kuzatildi: past dozalarda spektrda matritsa, yuqori dozalarda legirlangan metall xususiyatlarini namoyon qiladi. $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ sm}^{-2}$ dozali Ba^+ ionlari implantatsiyasidan keyin fotoelektronlar spetrining kengligi $\Delta E \approx 2 \text{ eV}$ ga ortadi, bunda yuzadagi chiqish ishi 2 eV ga kamayadi; spektr yuzasi fotoelektronlarning chiqish Y ga mos ravishda $1,5 - 2$ marta oshadi; W ning 6s- va 5d piklari intensivligi keskin kamayadi va Ba ga xos 6s- va 5p piklar paydo bo'ladi. W(111) panjarasining deformatsiyasi va yuza osti qatlamlarining tartibsizlanishi sababli ion – legirlangan piklari legirlanmagan W va Ba ga nisbatan bir oz ($0,1 - 0,2 \text{ eV}$) siljiydi. $E_0 = 0,5 \text{ keV}$ da [Ba + W] mexanik aralashmasidan iborat bir jinsli qatlamning qalinligi $\sim 30 - 35 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi.

2-jadvaldan ko'rinib turibdiki, kichik energiyalarda qoplanish darajasi quyidagi tartibda bo'ladi: Ba, Na, K va Cs. Ionlar energiyasi ortib borishi bilan qoplanish darajasi (Θ , monoqatlam) og'ir ionlarga qaraganda yengil ionlarda tezroq kamayadi. Ionlar bilan ombardirovka qilish jarayonida adsorbtsiyalangan atomlarning bir qismi lokal qizdirishdagi kabi o'tqazishda (purkash) ham desorbtsiyalanishi mumkin. Agarda plyonka qalinligi ortishi bilan desorbtsiya harorati kamayishini hisobga olsak, ushbu legirlash sharoitida Θ ion turi va uning energiyasiga bog'liq holda Θ_{max} ning ma'lum bir qiymatidan oshmasligi mumkin [2A; c.278-282].

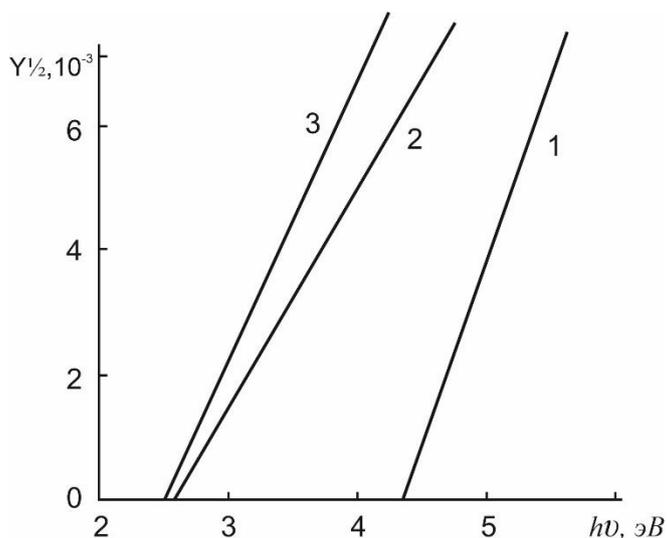
2-jadval

Ba^+ , Na^+ , K^+ va Cs^+ ionlari bilan legirlangan W yuzasida hosil bo'lgan adatom plenka qalinligining Θ taxminiy qiymatlari [2A; c.278-282]

| Θ | Ionlar energiyasi E_0 , keV | | | | | |
|----------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 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 | - |

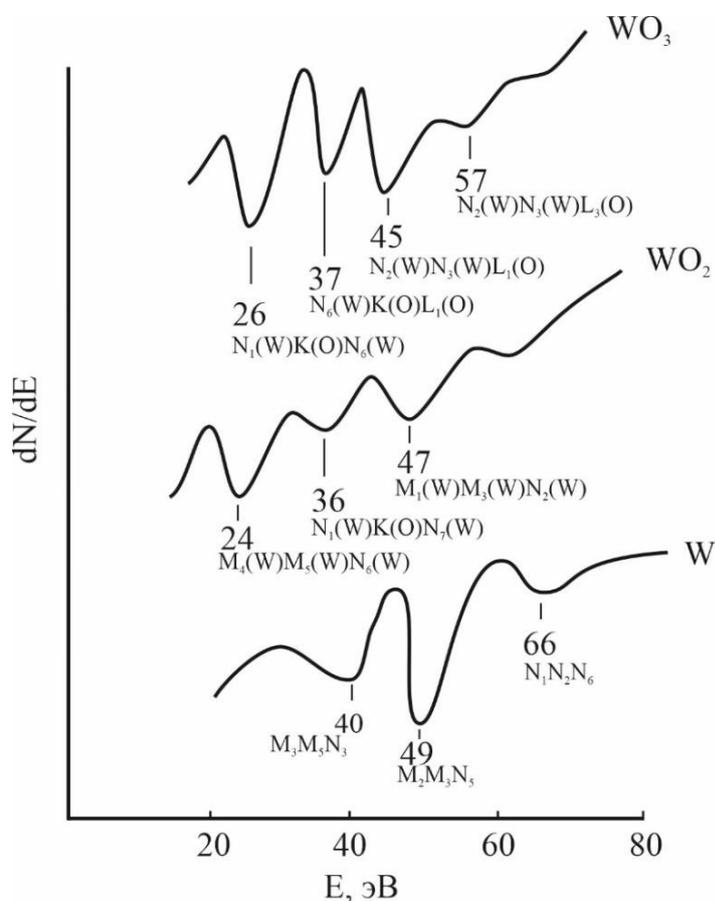
Ushbu moddada desorbtsiya harorati qancha katta bo'lsa, bug'lanish harorati ham shuncha katta bo'ladi. Maslan, $\Theta \geq 1$ bo'lganda Ba, Na, K va Cs uchun bog'lanish harorati mos ravishda 151, 89, 78 va 66 kJ/molga teng. Ushbu holatda Ba taglik bilan mustahkam bog'langan va desorbtsiyalangan zarralar oqimi Ba dan Cs ga qarab ortib boradi.

Kichik nurlanish energiyalarida ($E_0 \leq 0,5 \text{ keV}$) yengil ionlar (Na^+ , K^+) sezilarli darajada ortga qaytadi, buning natijasida ularning sirt qatlamlaridagi konsentratsiyasi og'irlarnikiga (Cs) qaraganda kattaroq bo'lishi mumkin. Bundan desorbtsiya harorati ta'sirida $\Theta_{\text{Na}} > \Theta_{\text{K}} > \Theta_{\text{Cs}}$ bo'lishini ko'rish mumkin. Hisob – kitoblar shuni ko'rsatadiki, E_0 ortishi bilan yengil ionlarning kirish chuqurligi og'irlariga qaraganda sezilarli darajada tez ortadi. E_0 ortishi bilan, yuza qatlamlarida Na va K ning konsentratsiyasi Cs va Ba ga qaraganda tezroq kamayadi. Ba^+ ionlari bilan legirlaganda Θ ning juda katta bo'lishi, uning yuqori desorbtsiya harorati bilan bog'liq.



4 – rasm. $Y^{1/2}$ ning $h\nu$ ga bog'liqlik grafigi: 1 – toza W, 2 - 1 monoqatlam Ba bilan qoplangan W(111), 3 – $D = 4 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-2}$ dozadagi $E_0 = 0,5 \text{ keV}$ energiyali Ba ionlari bilan implantatsiya qilingan W(111) [3A; c.570-573].

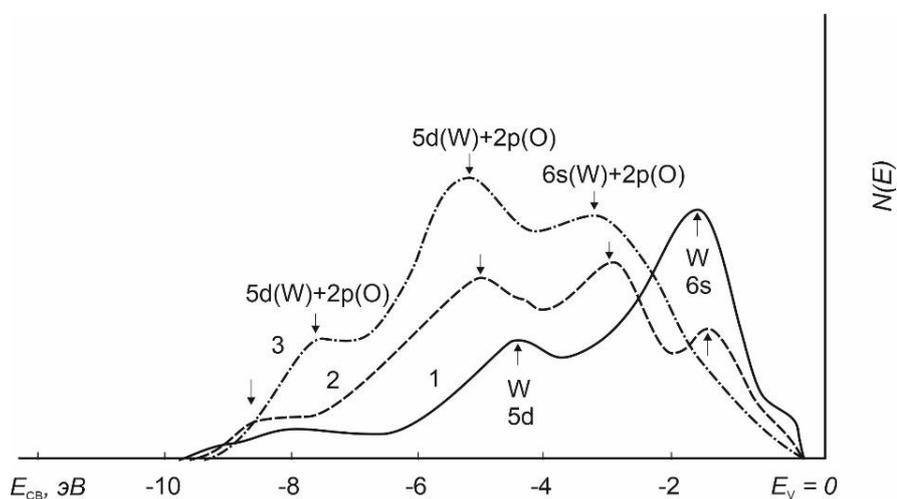
4 – rasmda ushbu qonunlar uchun fotoelektronlarning kvant chiqishi $Y^{1/2}$ ning $h\nu = 2 - 6 \text{ eV}$ oraliqdagi fotonlar energiyasiga bog'liqlik grafigi keltirilgan. Ushbu grafikdan volfram Ba^+ ionlari bilan implantatsiya qilinganda, $\Theta \approx 1$ monoqatlam qalinlikda o'tqazilgan Ba ga qaraganda σ va Y ortishi sezilarli katta ekanini ko'rishimiz mumkin [3A; c.570-573].



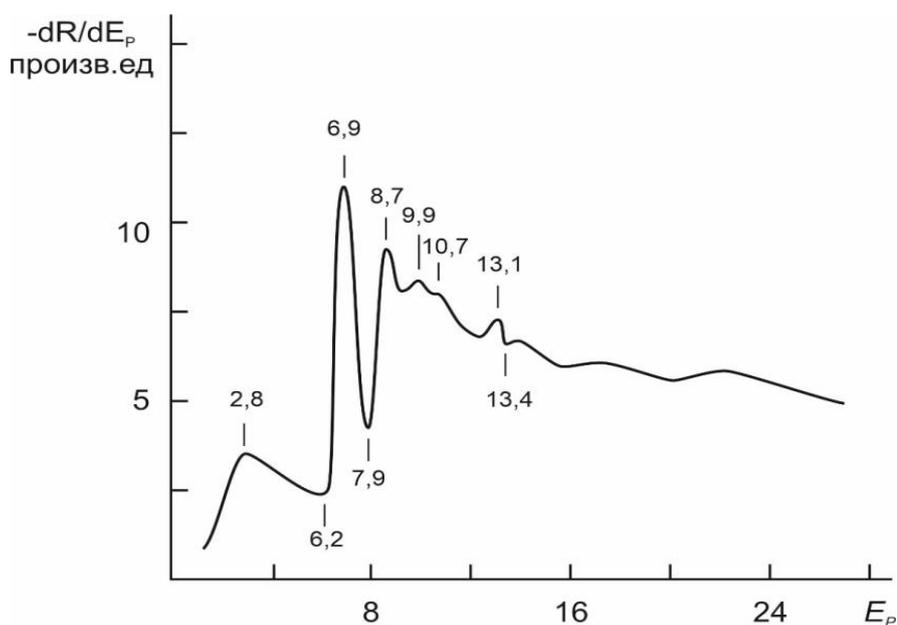
5 – rasm. W(111) ning hamda W(111) ga $D = 4 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-2}$ dozada $E_0 = 1 \text{ keV}$ energiyali O_2^+ ionlarini implantatsiya qilish orqali olingan WO_2 va WO_3 ning oje – spektrlari

5 – rasmda W(111) ning hamda W(111) ga $D = 4 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-2}$ dozada $E_0 = 1 \text{ keV}$ energiyali O_2^+ ionlarini implantatsiya qilish orqali olingan WO_2 va WO_3 ning oje – spektrlari keltirilgan. Bu yerda WO_2 va WO_3 plyonkalarining qalinligi $\sim 30 - 35 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi. Implantatsiyadan keyin W ning deyarli barcha oje – piklari yo'qolib, W oksidlariga tegishli yangi piklar hosil bo'lishini ko'rishimiz mumkin. Asosiy piklarning izohlari grafikda keltirilgan.

6 –rasmda $h\nu = 15,6 \text{ eV}$ da olingan W(111) va W(111) yuzasida $d = 30 \text{ \AA}$ va $d = 90 \text{ \AA}$ qalinlikdagi WO_3 bilan qoplangan plyonkalarining UFE spektrlari keltirilgan. $d = 30 \text{ \AA}$ qalinlikdagi WO_3 spektrida $E_{sv} = -1,6 \text{ eV}$; $-2,4 \text{ eV}$; $-4,8 \text{ eV}$ va $-8,1 \text{ eV}$ larda piklar hosil bo'lishini ko'rishimiz mumkin. $E_{sv} = -0,8 \text{ eV}$ dagi pik W ga tegishli, chunki plyonka qalinligi $80 - 100 \text{ \AA}$ gacha ortganda bu pik yoqoldi. Piklarning izohlari grafikda keltirilgan. E'tibor bering, bu holatda piklarning shakli va joylashuvi hamda WO_3 ning taqiqlangan soha kengligi qalinroq plyonkalardan bir oz farq qiladi (6 – rasm, 3 – egri chiziq).



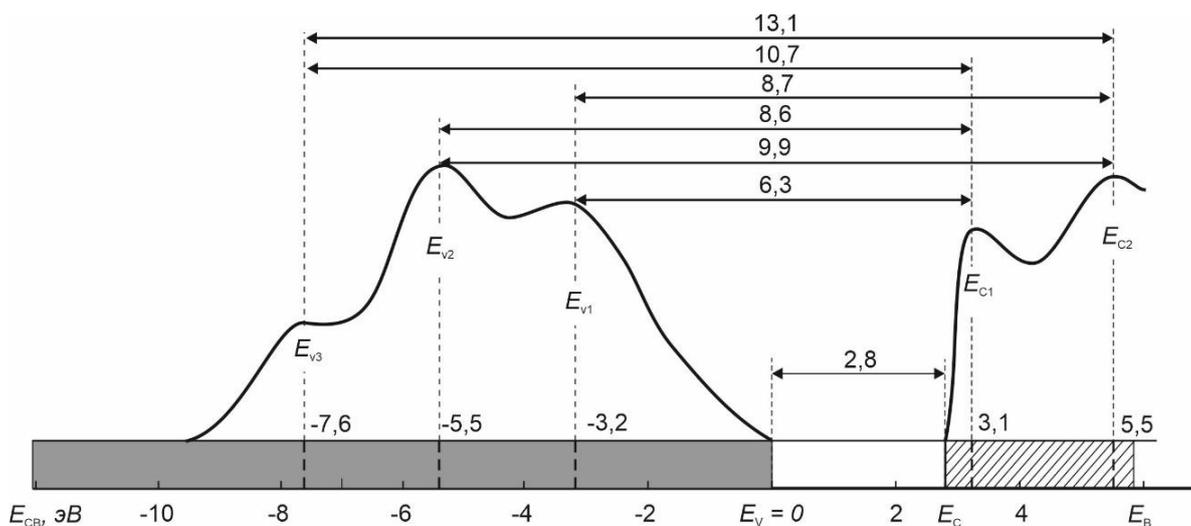
6 – rasm. Monokristall W(111) namuna va turli qalinliklardagi $\text{WO}_3/\text{W}(111)$ plyonkalarining UFE spektrlari: Θ , \AA ; 1 – 0 (toza W); 2 – 30; 3 – 90.



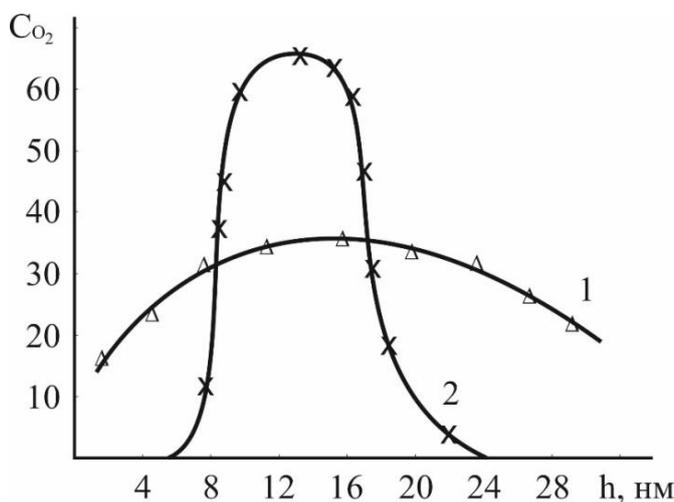
7 – rasm. WO_3/W plenkasining $-dR/dE_p(E_p)$ – grafigi (EQE spektri)

Juda yupqa plenkalarining ($d \leq 50 \text{ \AA}$) elektron tuzilishiga taglik sezilarli darajada ta'sir qilishini ko'rishimiz mumkin. Bunda, W va WO_3 ning panjara parametrlari va kristall tuzilishlaridagi farq katta rol o'ynaydi. Yuqorida ta'kidlab o'tilganidek, kichik energiya oralig'ida – $dR/dE_P(E_P)$ – grafigi, ya'ni EQE spektri plazmonlarning g'alayonlanish energiyalari va sohalararo o'tish energiyalari haqida kerakli ma'lumot beradi. 7 – rasmda qalinligi $\sim 30 \text{ \AA}$ bo'lgan WO_3 plenkasining elastik qaytgan elektronlari (EQE) spektrlari keltirilgan.

Biz 6 – va 7 – rasmlarda keltirilgan grafiklarni tahlil qilib, 8 – rasmda keltirilgan WO_3 ning taxminiy sohaviy – energetik diagrammasini hosil qildik.

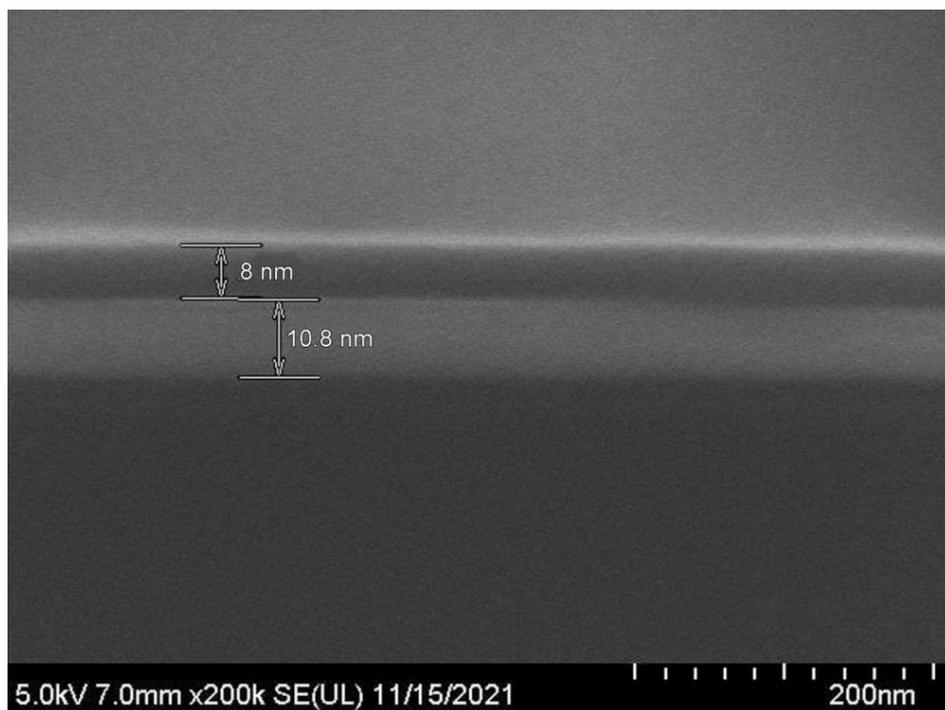


8 – rasm. 30 \AA qalinlikdagi WO_3/W plyonka yuzasining energetik diagoammasi.



9 – rasm. $D = 2 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-2}$ to'yinish dozasi $E_0 = 40 \text{ keV}$ bo'lgan O_2^+ ionlari bilan implantatsiya qilingan qizib turgan W(111) atomlarining Θ chuqurlik bo'yicha konsentratsion tarqalish profillari, 1 – qizdirishdan oldingi, 2 – $T = 1300 \text{ K}$ qizdirgandan keyin.

9 – rasmda qizib turgan W(111) yuzasiga $D = 2 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-2}$ to'yinish dozasi $E_0 = 40 \text{ keV}$ energiyali O_2^+ ionlari bilan implantatsiya qilish natijasida chuqurlik Θ bo'yicha konsentratsion tarqalish profillari keltirilgan. 10 – rasmda W – WO_3 -W(111) sistemasining yon tomondan olingan REM – tasviri keltirilgan. Bunda $\text{WO}_3 \sim 8 \text{ nm}$ chuqurlikda $\sim 10,8 \text{ nm}$ qalinlikda bo'lganini ko'rishimiz mumkin.

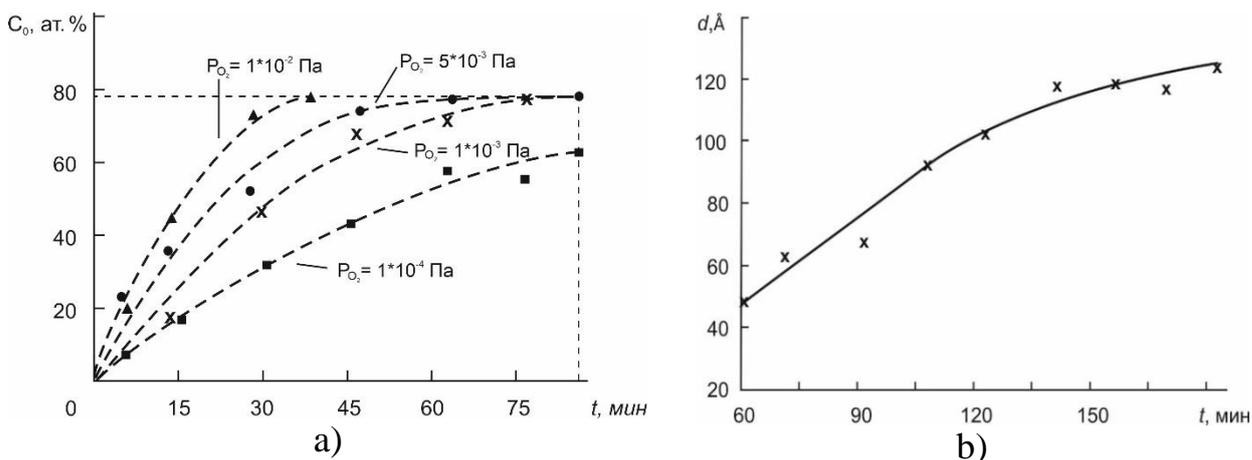


10 – rasm. W – WO₃-W(111) sistemasining yon tomondan olingan REM – tasviri.

“WO₂/W(111) va WO₃/W(111) plyonkalarining Ba atomlarining adsorbtsiyasi (oʻtqazilishi) va ionlarining implantatsiyasi taʼsirida elektron tuzilishining, emission va optik xossalarning oʻzgarishi” deb nomlangan IV bobda Ba⁺ ionlarining implantatsiyasi va atomlarining adsorbtsiyasining W ning oksid plyonkalari WO₂ va WO₃ ning tarkibi, tuzilishi, emission va optik xossalarga taʼsiri, shuningdek ushbu xarakteristikalarining tashqi taʼsir (issiqlik, elektron bombardirovka, atmosfera havosi taʼsiri) natijasida oʻzgarishlari birinchi marta oʻrganildi.

11.a – rasmda $P = 10^{-2} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ Pa oraliqdagi kislorodning bosimi ostida $T = 1100$ K haroratda kislorod konsentratsiyasining W oksidlanish vaqtiga bogʻliqlik grafigi keltirilgan. 11.a – rasmdan koʻrish mumkinki, P_{O_2} ning ortishi bilan WO₃/W plyonkasining hosil boʻlish vaqti kamayadi. Biroq, P_{O_2} ning 10^{-2} gacha ortishi yuzga stexiometrik tarkibining biroz yomonlashishiga olib keladi (WO₄ tipidagi oksid hosil boʻladi), $P_{O_2} \leq 10^{-3}$ Pa holatida WO₃ ning hosil boʻlish tezligi sezilarli darajada kamayadi. Bizning sharoitda $P_{O_2} \sim 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}$ Pa oraligʻida optimal boʻlib chiqdi.

OES nitajalarini REM maʼlumotlari bilan birgalikda tahlil qilish shuni koʻrsatadiki, oksidlanishning dastlabki bosqichida ($t \leq 50 - 60$ min) WO₃ plyonkasining orolchali oʻsishi kuzatiladi. $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ Pa da $t = 60 - 70$ min da $\sim 40 - 50$ Å qalinlikda bir jinsli WO₃ plyonkasi hosil boʻldi. Keyinchalik, t ning ortishi bir jinsli plyonka ortishiga olib keladi. 11.b – rasmdan $t = 60 - 70$ min oraliqda qalinlik ~ 1 Å/min tezlik bilan ortishini koʻrishimiz mumkin. $t \geq 120$ min da plenkaning oʻsish tezligi sekinlashadi va $t = 150$ min da $d_{WO_3} = 120$ Å boʻladi. $t \geq 150$ min.da d sekin – asta monoton ortib boradi [4A; c.316-320].

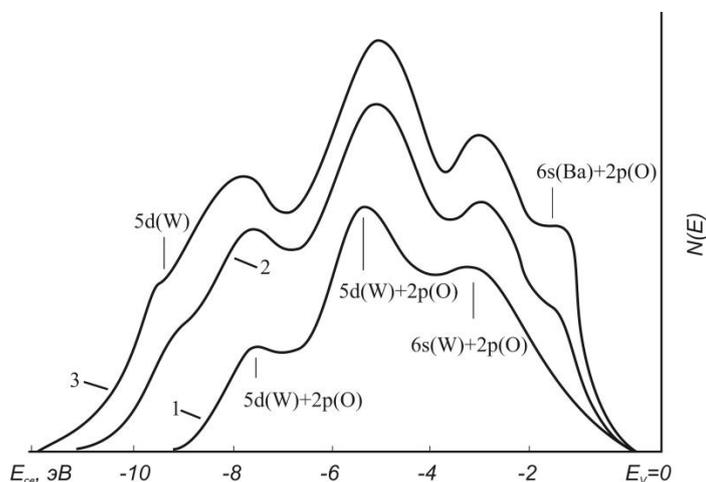


11 – rasmi. Kislorodning har xil partial bosimlarida $T = 1100$ K da O ning yuzaviy konsentratsiyasining W oksidlanish vaqtiga bog'liqlik grafigi (a) va $5 \cdot 10^{-3}$ Pa bosimli kislorod bosimi ostida $T = 1100$ K da WO_3 plyonkasining $W(111)$ oksidlanish vaqtiga bog'liqlik grafigi (b) [4A; c.316-320].

3 – jadval

$D = 250$ Å qalinlikdagi $W(111)$, $WO_3/W(111)$ va $WO_2/W(111)$ larning sohaviy – energetik parametrlari [4A; c.316-320].

| Parametrlar | E_V , eV | E_F , eV | E_g , eV | χ , eV |
|----------------|------------|------------|------------|-------------|
| Namuna | | | | |
| $W(111)$ | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,3 |
| $WO_3G'W(111)$ | 6,2 | 4,3 | 2,8 | 3,4 |
| $WO_2G'W(111)$ | 5,9 | 3,8 | 3,2 | 2,7 |



12 – rasmi. Θ dagi Ba^0 Q WO_3 sistemasining fotoelektron spektrlari, Θ , atom qalinlikda: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

UFES spektrlari, $R(E_1)$ va $\delta(E_1)$ bog'liqliklarini tahlil qilish asosida WO_3 plyonkasining energetik soha parametrlari aniqlandi (3 - jadval). Solishtirish uchun bu yerda $W(111)$ va WO_2 plyonkalarining sohaviy parametrlari keltirilgan [4A; c.316-320].

Jadvaldan WO_2 va WO_3 plyonkalarining keng sohali yarim o'tkazgich ekanligini ko'rishimiz mumkin.

Ma'lumki, Ba va Cs atomlarini $\Theta \leq 1$ atom qalinligida adsorbtsiya qilingan vaqtda W yuza qatlamlarining tarkibi va strukturasi o'zgarmaydi. Shuning uchun $Ba^0 + WO_3$ sistemasining barcha emission va optik xususiyatlarining yuza κ sining

kamayishi bilan bog'liq. Bular HIE va FE chiqish zonolari chuqurligining ortishiga olib keladi. Hisob – kitoblar quyidagi formulaga muvofiq amalga oshiriladi:

$$\lambda_q = \frac{5,2 \cdot 10^{-6} \cdot A(Z_{eff})}{\rho \cdot Z_{eff}} E_{rm}^{1,4} \quad (1)$$

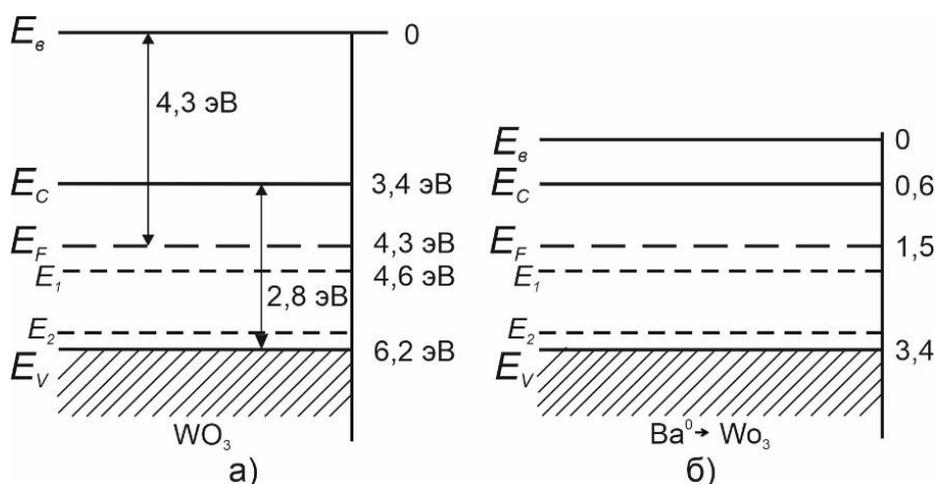
Toza WO_2 uchun $\lambda \approx 150 - 200 \text{ \AA}$ ni tashkil qildi.

4 – jadval

| O'rganilayotgan namuna | Soha parametrlari, eV | | | | | | σ_m | Y | $\lambda, \text{ \AA}$ |
|-----------------------------|-----------------------|-------|-------|----------|-----------|-----------|------------|-------------------|------------------------|
| | E_V | E_F | E_g | κ | E_{pr1} | E_{pr2} | | | |
| WO_3/W | 6,2 | 4,3 | 2,8 | 3,4 | 4,6 | 5,9 | 2,9 | $3 \cdot 10^{-3}$ | 150-200 |
| $Ba^0 + WO_3$ $\Theta=1$ | 3,4 | 1,5 | 2,8 | 0,6 | 1,8 | 3,1 | 4,6 | $9 \cdot 10^{-3}$ | 250-300 |

4 – jadvalda 1 monoqatlam qalinlikda Ba bilan qoplangan WO_2 va WO_3 plenkalarining energetik soha parametrlarining σ_m , Y va λ qiymatlari keltirilgan.

Ushbu jadval asosida WO_3 va 1 monoqatlam qalinlikda Ba bilan qoplangan WO_3 plenkalarining taxminiy sohaviy energetik diagrammasini qurish mumkin (13 – rasm).

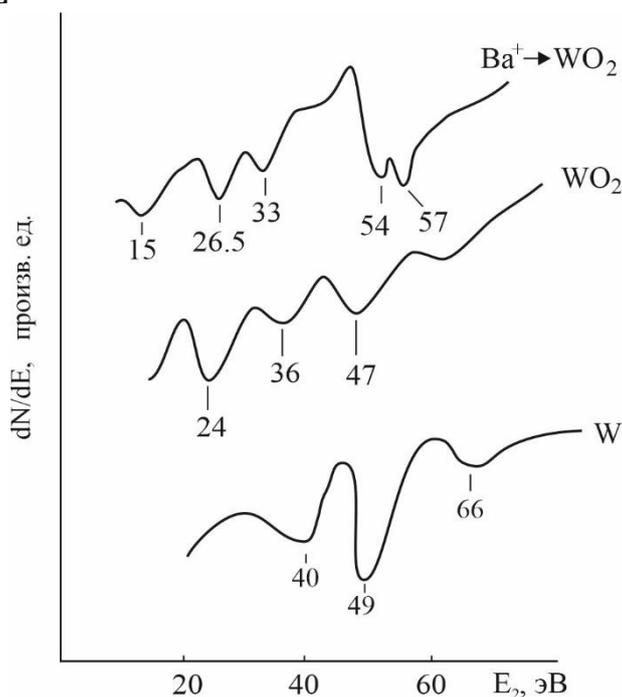


13 – rasm. WO_3 (a) va 1 monoqatlam qalinlikda Ba bilan qoplangan WO_3 (b) sirt plyonkalarining taxminiy sohaviy energetik diagrammasi.

13 – rasmdan ~ 1 qatlam Ba^+ o'tqazilgandan keyin $\kappa \sim 2,8 \text{ eV}$ ga kamayishini ko'rishimiz mumkin. Tajribalar shuni ko'rsatadiki, bunda E_g va kirishma elementlarining energetik holati E_1 va E_2 deyarli o'zgarmaydi.

14 – rasmda WO_2 va $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-2}$ dozada $E_0 = 1 \text{ keV}$ energiyali Ba^+ ionlari bilan implantatsiya qilingan WO_2 oje – spektrlarining boshlang'ich qismi keltirilgan. Ion – implantatsiya qilingandan keyin WO_2 oje – spektrlarining holati va shakli sezilarli darajada o'zgarishini va yangi piklar hosil bo'lishini ko'rishimiz mumkin. Oje - , XEYE (XII $\Theta\Theta$) va fotoelektron spektrlarni tahlil qilib, bu o'zgarishlar W – O, Ba – O – W, Ba – O tipidagi bog'larning hosil bo'lishi va Ba ning kimyoviy bog' hosil qilmagan atomlari mavjudligi bilan bog'liq. Bu holatda

yuzada $\sim 2 - 3$ atom qatlami qalinligida BaO qatlami hosil bo'ladi [4A; c.316-320].



14 – rasm. W (1 – egri chiziq); WO₂ va $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-2}$ dozada $E_0 = 1 \text{ keV}$ energiyali Ba⁺ ionlari bilan implantatsiya qilingan WO₂ ning oje – spektrlari [4A; c.316-320].

Amaliy nuqtai nazardan, haroratning ortishi, tok yuklamasi, qurilmadagi qoldiq gaz va atmosfera havosi ta'sirida emitter IE (ikkilamchi elektron) xususiyatlarining barqarorligi masalasini aniqlashtirish juda muhimdir.

WO₃ kichik energiyali ionlar bilan legirlangan namunalarning IE (BƏ) va FE – xususiyatlari $T = 700 \text{ K}$ harorat hamda $j_e = 2 \text{ mA} \cdot \text{sm}^{-2}$ tok zichligigacha o'zgaraydi. Yuqori energiyali ionlar bilan legirlangan namunalarni $T = 800 \text{ K}$ hamda tok zichligi $j_e = 3 - 4 \text{ mA} \cdot \text{sm}^{-2}$ gacha bo'lgan elektron bilan bombardimon qilinganda σ_m va Y qiymatlarining ortishini kuzatish mumkin. Ushbu emitterlarning emission samaradorligi $T = 1100 \text{ K}$ gacha qizdirilganda va tok zichligi $j_e = 7 - 8 \text{ mA} \cdot \text{sm}^{-2}$ gacha bo'lgan elektronlar bilan bombardimon qilinganda ham uzoq vaqtgacha saqlanib qoladi.

XULOSA

1. Yaxshi tozalangan W namunaning valent sohasida 6s ($E_{sv} \approx -1,8 \text{ eV}$) va 5d ($E_{sv} \approx -4,3 \text{ eV}$) holatidan elektronlarning g'alayonlanishi tufayli ikkita maksimum hosil bo'lishini ko'rishimiz mumkin. Burchak bog'liqligi σ va η ni o'rganish ularning E_R energiyasiga bog'liq bo'lmagan 200 – 1000 eV oralig'ida bir qator maksimum va minimumlari borligini ko'rsatdi. $E_R \approx 350 - 400 \text{ eV}$ da asosiy maksimumlarning inversiyasi sodir bo'ladi.

2. Ba, Cs va har xil qalinlikda oksilari bilan qoplangan W(111) uchun elektronlarning chiqishi ishi va HIE (IBƏ) λ va FE chiqish soha chuqurligi orasidagi o'zaro bog'liqliklar aniqlandi. $\Theta \approx 1$ monoqatlamda λ ning qiymati ortadi, $\Theta \geq 1$ da kamayadi. Ba qatlamlarining emission samaradorligi W emission samaradorligiga qaraganda sezilarli darajada past ekanligi eksperimental ravishda isbotlandi.

3. Yuqori dozadagi $E_0 \leq 3 - 4$ keV energiyali Ba ionlari implantatsiyasi vaqtida [Ba + W] tipidagi intermetalik birikmalar hosil bo'lmaydi. Bundan tashqari, yuqori haroratli implantatsiyada sayqallash vaqtida ham bu kabi birikmalar hosil bo'lishi kuzatilmaydi. Ion implantatsiyasidan keyin W ning σ_m va Y qiymatlarining oshishi $e\phi$ ning pasayishi va ion – implantatsiya qilingan qatlamlarning elektron zichligining oshishi bilan izohlanadi.

4. Qizib turgan W taglikka O_2^+ ionlarini implantatsiya qilish usuli bilan W ning yuza va osti qatlamlarida bir jinsli WO_2 va WO_3 nanopleyka va nanoqatlamlari olindi. Birinchi marta valent elektronlarning zichlik holatlari o'rganildi va olingan nanostrukturalarning energiya zonalari parametrlari aniqlandi.

5. O'ta yuqori vakuumli qurilmada W(111) ni termik oksidlantirish yo'li bilan turli qalinlikdagi WO_2 va WO_3 plenkalari olindi. Oksidlanishning dastlabki bosqichida oksidli plenkalarning orolchali o'sishi kuzatiladi. Eksperimental natijalar shuni ko'rsatdiki, asosan $R_{O_2} \approx (1 - 5) \times 10^{-3}$ Pa bosim ostidagi kislorod atmosferasida taglikning Tq1100 K haroratida WO_3 plenkalari hosil bo'ldi, T = 1300 K da esa WO_2 plenkalari hosil bo'ldi. WO_3 va WO_2 plenkalarning keng sohali yarim o'tkazgich xususiyatlariga ega ekanligi aniqlandi.

6. Birinchi marta valent sohasidagi elektronlar holatining zichligi haqida ma'lumot olindi va termik oksidlanish orqali olingan WO_2/W (111) va $WO_3/W(111)$ nanoplekalarining energetik soha parametrlari aniqlandi.

7. Ba^+ ionlarini WO_2 ga implantatsiya qilganda, W – O, Ba – W – O va Ba – O tipidagi kimviy bog'lar hosil bo'lishi kuzatildi. Ushbu birikmalarning shakllanishi WO_2 sirtga yaqin qatlamlarining emissiya samaradorligining pasayishiga olib keladi va σ_m va Y qiymatlarining oshishi sirt chiqish ishining pasayishi bilan izohlanadi.

8. Volfram oksidlarining emission va optik xususiyatlariga issiqlik bilan ishlov berish, elektron bombardimon qilish va havo ta'siri o'rganildi. Ion implantatsiya qilingan WO_3 namunalari issiqlik bilan ishlov berish va elektron bombardimon qilish jarayonida quyidagi jarayonlar sodir bo'lishi mumkin: implantatsiya qilingan kirishma atomlarining sirtga tarqalishi va ularning kislorod bilan birikmasi, plenka materialining migratsiyasi va desorbsiyasi, dissotsiatsiya mahsulotlarining bug'lanishi natijasida oksidlarning dissotsiatsiyasi, nuqsonlarni sayqallash, emitentlarning IE va FE xususiyatlarining barqarorligiga salbiy yoki ijobiy ta'sir ko'rsatish. Salbiylarga quyidagilar kiradi: bug'lanish (shuningdek migratsiya), oksid plenkasining dissotsiatsiyasi, kislorod desorbsiyasi va sirtni metall komponent bilan boyitish. Diffuziya qilingan aralashmalarning sirtga tarqalishi va ularning kislorod bilan bog'lanishi jarayonlari ijobiydir. Ion – legirlangan namunalarning emissiya xususiyatlarining barqarorligi ushbu jarayonlarning barchasi o'rtasida dinamik muvozanatni o'rnatish bilan bog'liq va optimal ish rejimini tanlash orqali erishiladi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-
ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

ХУДАЙКУЛОВ ФЕРУЗ ЯКУБЖОНОВИЧ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ W И ОКСИДОВ W,
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Na⁺, Ba⁺, Mo⁺ И O₂⁺**

01.04.04 – Физическая электроника

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (PhD) по
физико-математическим наукам**

Ташкент – 2024

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрировано в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2022.2.PhD/FM721.

Диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете имени Ислама Каримова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице по адресу www.iplt.uz и на Информационно-образовательном портале «Ziynet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель: **Умирзаков Болтаходжа Ерматович**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Рахманов Ганибой Тоджиевич**
доктор физико-математических наук, профессор

Худойкулов Илс Холмурадович
доктор философии по физико-математическим наукам PhD, м.н.с.

Ведущая организация: **Ургенчский Государственный Университет**

Защита диссертации состоится « 28 » 06 2024 г. в 16⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули 33. Тел./Факс: (99871) 262–32–54, e-mail: info@iplt.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за № 3) по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули 33. Тел./Факс: (99871) 262–32–54.

Автореферат диссертации разослан « 14 » 06 2024 г.
(протокол реестра № 3 от « 14 » 06 2024 г.)



Х.Б.Ашуров

Председатель Научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор

И.Д.Ядгаров

Ученый секретарь Научного совета по присуждению ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор



У.К.Махманов

Председатель научного семинара при Научном совете по присуждению ученых степеней, д.ф.-м.н., с.н.с.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире многослойные системы и наноразмерные структуры на основе W и оксидов W имеют перспективы в создании приборов нано- и оптоэлектроники. В частности, многослойные системы WO_2/W с различными нановключениями служат основой при разработке новых видов высокочастотных МОП транзисторов, интегральных схем, OLED-дисплеев, оптических преобразователей и солнечных элементов. В связи с этим получение наноразмерных оксидов W на поверхности W стехиометрического состава и одинаковой толщины методами высоковакуумной термодиффузии и ионной имплантации, а также изучение их оптических и эмиссионных свойств, электронной структуры являются одной из актуальных задач современной электроники.

В мире, в том числе в Узбекистане в последние годы активно проводятся прикладные и фундаментальные исследования, связанные с получением наноразмерных многокомпонентных слоистых структур, имеющих перспективы в создании новых приборов электронной техники, в том числе солнечной энергетики, а также изучения их оптических, эмиссионных и электронных свойств.

В Узбекистане наибольшее прикладное и научное значения имеет создание наноразмерных многослойных структур с заданными физическими свойствами. Однако, на сегодняшний день наноразмерные фазы и слои наноразмерных WO_2/W и WO_3/W на основе вольфрама не получены и их физико-химические свойства не изучены. Поэтому данная диссертационная работа посвящена решению актуальных задач.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», № УП-6097 от 29 октября 2020 года «Концепция развития науки до 2030 года» и № ПП-4422 «Об ускоренных мерах по повышению энергоэффективности отраслей экономики и социальной сферы, внедрению энергосберегающих технологий и развитию возобновляемых источников энергии» от 22 августа 2019 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в Республике за последние годы в данной сфере, №УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан: II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение» и III. Развитие современной электроники, микроэлектроники, фотоники, электронного приборостроения».

Степень изученности проблемы. Русскими учеными О.М. Артамоновым и его учениками экспериментально и теоретически

исследованы структура спектра вторичных электронов монокристалла W(110). Им установлены, что энергетическая структура поверхностного слоя может отличаться от объемной энергетической структуры. Can F., Courtois X. и др. показали, что субмонослойное покрытие W атомами Sb приводит к коллективизации валентных электронов Sb+W. J. Martinez-Juárez и J. Díaz-Reyes показали, что оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок WO₃/стекло составляет ~ 2,92 эВ. V. Hariharan и др. показали, что после отжига тонких пленок WO₃ на спектре появляется голубое излучение соответствующей ширине запрещенной зоны ~3,28 эВ и 3,47 эВ. Gregor Kieslich и др. показали, что добавление в WO_{2,90} смеси Ta₂O₅ приводит к снижению теплопроводности на ~30% в диапазоне температур от 300 до 1100 К, в то время как электронные свойства практически не изменяются. Raman Ganesan и Aharon Gedanken впервые синтезировали наночастицы WO₃ с помощью биомиллетического способа с использованием хитозана в качестве матрицы. Наночастицы WO₃ проявляют в четыре раза большую активность выделения водорода в кислородной среде, чем объемный оксид W. Это исследование направлено на замену дорогой платины более дешевым материалом, имеющим свойства, аналогичные свойствам платины.

Авторы Я.Б. Лозовый показали, что помимо графена и дихалькогенидов металлов, 2D-субстехиометрический WO_{3-x} приобретает все большее значение как перспективный полупроводниковый материал для устройств на основе полевых транзисторов (FET). Этими же авторами была разработана и исследована архитектура полевого транзистора на основе интеркалированных Q2D β-WO₃ и H⁺ наночастиц WO_{3-x} с толщиной равной или меньшей 10 нм и регулируемой шириной запрещенной зоны. Авторы работы J. Martinez-Juárez and J. Díaz-Reyes рассматривали синтез, свойства и применение наноматериалов на основе оксида вольфрама в качестве нового типа фототермического материала. Авторами Serge Zhuiykov, Eugene Kats и другие, установлено, что ионная имплантация азота в вольфрам приводит к возникновению фазы внедрения W₂N с ГЦК-структурой; имплантация кислорода — к образованию фазы с плотноупакованной ГЦК-структурой, близкой по структуре и параметрам к W₂O; фосфора — к образованию фосфида вольфрама W₂P с орторомбической структурой после дополнительного отжига при температурах, превышающих 800–900 °С.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа была завершена в рамках направления научных исследований "Целенаправленное преобразование электронных и кристаллических структур и свойств материалов различной природы (металлов, полупроводников, диэлектриков) путем нагрева малой энергией и имплантации ионов в больших дозах и последующего отжига с помощью ИК- и лазерного излучения" на кафедре общей физики Ташкентского государственного технического университета имени Ислам Каримов и в фундаментальный проекте Ф – ФА – 2021 – 509 "Механизмы формирования многокомпонентных наноструктур на

поверхности при имплантации неорганических (Ti, W, WO_x, TiO₂, Si, SiO₂) и органических (полимеров) материалов ионами металлов и адсорбции молекулами активных органических соединений” в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий.

Целью работы является изучение закономерностей формирования наноразмерных фаз и слоев на поверхностях монокристалла W(111) и оксидных пленок WO₂ и WO₃ при осаждение и имплантации ионов бария, цезия и кислорода, а также их состава, структуры, электронных и оптических свойств.

Задачи исследования:

1. Выяснение механизмов изменений эмиссионных и оптических свойств W при адсорбции тонких слоев Ba, Cs, BaO и CsO;
2. Изучение изменений элементного и химического состава, электронной и кристаллической структуры, эмиссионных свойств поверхностных слоев W(111) при бомбардировке ионами Ba⁺;
3. Изучение закономерностей формирования тонких слоев WO₂ и WO₃ в процессах бомбардировки W(111) ионами O₂⁺ при различных температурах подложки. Предложит методики получения оксидных пленок разной толщины и в различных глубинах W;
4. Изучение закономерностей формирования пленок WO₂ и WO₃ при термическом окислении;
5. Выяснение основные механизмы изменения электронной структуры пленок WO₂ при адсорбции атомов Ba и Cs и при имплантации ионов Ba⁺;
6. Изучение влияния различных внешних воздействия (прогрев, электронная бомбардировка, влияние атмосферно воздуха) на эмиссионные и оптические свойства ионно – имплантированных пленок оксидов W.

Объектами исследования являются нанопленки W, WO₂ и WO₃ полученные термическим окислением и ионной имплантацией на поверхности W.

Предметом исследования являются закономерности формирования тонких слоев WO₂ и WO₃ в процессах бомбардировки W(111) ионами O₂⁺ и Ba⁺ при различных температурах подложки и механизмы изменения их физических свойств при ионной бомбардировке и термическом отжиге.

Методы исследования: спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), Оже–электронная спектроскопия (ОЭС), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС), измерения энергетических зависимостей коэффициентов вторичной электронной эмиссии и квантового выхода фотоэлектронов, спектроскопия упруго-отраженных медленных электронов (СУОМЭ).

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Выяснено, что изменения эмиссионных и оптических свойства W при адсорбции монослоев Ba, Cs и их оксидов, в основном, связано

- с увеличением глубины зоны выхода истинно – вторичных и фотоэлектронов. Впервые определены взаимосвязь между изменениями работа выхода $e\phi$ и глубина зона выхода истинно – вторичных электронов λ ;
2. Установлено, что при имплантации ионов Ba^+ , Cs^+ и Na^+ между атомами W и имплантированного элемента не образуется химическая связь. Изменение электронной структуры, эмиссионных и оптических свойств обусловлены аморфизацией приповерхностных слоев, увеличением электронной плотности, уменьшением $e\phi$ и λ ;
 3. Предложена методика получения наноразмерных пленок WO_2 и WO_3 на поверхности и в приповерхностной области W(111), основанная на имплантации ионов O_2^+ на нагретую подложку;
 4. Изучены закономерности формирования пленок WO_2 и WO_3 при термическом окислении W(111) в условиях сверхвысоковакуум;
 5. Выявлены основные механизмы изменения плотности энергетических состояний электронов валентной зоны и зоны проводимости, параметров энергетических зон, эмиссионных и оптических свойств пленок WO_2 и WO_3 при адсорбции и имплантации ионов Ba и Cs;
 6. Выявлены основные закономерности изменения эмиссионных и оптических свойств WO_2 и WO_3 , имплантированных ионами Ba^+ при прогреве, электронной бомбардировке и лазерном отжиге.

Практические результаты исследования предложен способ получения однородных нанопленок WO_2 и WO_3 на поверхности W, основанная на сверхвысоковакуумной термической обработки и ионной имплантации.

Изучено влияния делительной термообработки, электронной бомбардировки и выдержки в воздухе на эмиссионные и оптические свойства оксидов вольфрама.

Впервые получена информация о плотности состояния электронов валентной зоны и определены параметры энергетических зон нанопленок $WO_2/W(111)$ и $WO_3/W(111)$, полученных термическим окислением.

Достоверность результатов исследования. В работе все экспериментальные данные получены с использованием комплекса традиционных современных методов электронной, ионной, фотоэлектронной спектроскопии и зондовой микроскопии. Результаты полученные в работе, подтверждаются необходимой статистикой экспериментов и согласуются с экспериментальными результатами других авторов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научное значение работы заключается в том, что полученные результаты способствуют выяснению механизмов изменения электронной структуры, эмиссионных и оптических свойств – монокристаллов W. Установлено, что пленки WO_2 и WO_3 обладают свойствами широкозонного полупроводника.

Установлено, основные закономерности формирования наноразмерных пленок W – O, Ba – W – O и Ba – O при имплантации ионов в оксидов

вольфрам. Впервые определены плотности состояния валентных электронов и параметры зон этих структур.

Полученные результаты по определению элементного состава поверхности и приповерхностных слоев могут применяться при производстве промышленных катанок Cu, Al, W и Mo, которые производятся на предприятиях научно-производственное объединение по «Производству редких металлов и твердых сплавов» АО «Алмалыкский ГМК», СП АО Узкабель.

Внедрение результатов исследования. Оценка термодиффузионных эффектов и структурных состояний в условиях мигающего разряда в металлах, полученных в рамках диссертационной работы, использованы для обоснования научно-технических задач ФА-Atex-2018-264 "Разработка способа выращивания термодиффузионного слоя при очистке поверхности изделия с использованием мерцающего разряда", завершено в 2017-2020 годах в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий (Справка № 2/1255-58 вице-президента Академии наук Республики Узбекистан). Сопоставление этих выводов диссертации с научными результатами, полученными на практике, привело к очистке металлической поверхности перед нанесением покрытия, сокращению отходов металлических материалов, обеспечению высокой адгезии покрытия и увеличению возможности контроля свойств поверхности.

Некоторые результаты диссертационной работы использованы в научно-производственное объединение по «Производству редких металлов и твердых сплавов» АО «Алмалыкский ГМК» (акт представления заместителя директора по производству Научно-производственное объединение по «Производству редких металлов и твердых сплавов» АО «Алмалыкский ГМК» по результатам научно-исследовательской работы от 17.01.2024):

- методика обработки W ионами Ag^+ и последующего кратковременного прогрева предложенной в диссертационной работе были использованы для очистки кристаллов W от множество дефектов и полученные чистые монокристаллическая образцов W;
- оптимальные режимы формирования слоев WO_3 и WO_2 в поверхностных и приповерхностных областях W(111) методом адсорбции молекул O_2 на вакуумную нагреваемую основу получения в диссертации использован в научно-производственное объединение для получение пленок WO_3 и WO_2 с одинаковым стехиометрическим составом.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были обсуждены на 7 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По материалам диссертации опубликованы 15 научных трудов, 4 статей, из них 1 статьи в журналах, входящих в базу Web of Science Core Collection, Scopus.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Текст диссертации изложен на 130 страницах текста, включая 53 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике, приведены обзор научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи, определены объекты, предметы и методы исследования, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

I глава посвящена литературному обзору по теме диссертации. Дан анализ работа по приведены исследованию **влияния адсорбции атомов на состав и электронную структуру монокристаллов вольфрама, изучению оптических и эмиссионных её свойств при окислении в различных условиях и влияние ионной имплантации на структуру и свойства поверхности W и их оксидов.** Особое внимание уделено работам по изучению состава, морфологии, эмиссионных свойств, кристаллической и электронной структуры наночастиц и нанопленок, созданных на поверхности этих оксидов. Однако, несмотря на достаточно продолжительный период исследования физико-химических, эмиссионных и оптических свойств тонких слоев оксидов WO_2 и WO_3 а также изменения этих свойств при напыление атомов и ионной бомбардировке, до сих пор существуют ряд нерешенных научных проблем, которые существенно влияют, как на развитие научных представлений о механизмах формирования наноразмерных структур, так и на применение их при разработке новых приборов микро-, опто- и наноэлектроники. На наш взгляд до настоящего времени не решенными для W и её оксидов являются следующие важные для проведения дальнейших научных исследований проблемы:

1. Всесторонне не изучены закономерности и механизмы изменения эмиссионных и оптических свойств, электронной и кристаллической структуры монокристаллов W при адсорбции субмикронных слоев активных металлов и их оксидов;
2. Не имеются достоверные сведения об образовании наноразмерных структур на поверхности и приповерхностной области W при низкоэнергетической ионной имплантации и последующего отжиг и их влияние на его физические свойств;
3. Не изучены возможности получения однородных наноструктур и пленок WO_2/W и WO_3/W с использованием методов сверхвысоковакуумного термического окисления и ионной бомбардировки. Не проведены сравнительный анализ состава,

электронной структуры оксидов W, созданных различными методами.

4. Не изучены зависимости электронной структуры, эмиссионных и оптических свойств от толщины нанопленок WO_2 и WO_3 а также влияние ионной бомбардировки на состав и физико-химических свойства оксидных пленок;
5. Влияния адсорбции атомов Ba и Cs и имплантации ионов Ba^+ и Cs^+ на состав и электронную структуру оксидов WO_2 и WO_3 ;
6. Влияние прогрева, лазерной обработки и электронной бомбардировки на эмиссионные и оптические свойства $WO_3/W(111)$, имплантированного ионами Ba^+

Необходимость решения этих актуальных научных проблем послужило основанием для постановки и реализации цели и задач исследований диссертационной работы путем совместного использования комплекса методов электроники ВИМС, ОЭС, УОЭ, ФЭС и др.

Во II главе «Технология получения и изучения физических свойств наноразмерных структур формируемых на поверхности металлов и полупроводников» описаны объекты исследования и их подготовка, базовой установки, устройства электронной и ионной пушек, источника фотонов ультрафиолетового излучения, а также методы регистрации энергетических зависимостей КВЭЭ и квантового выхода фотоэлектронов, спектров оже – и упруго-отраженных электронов - ХПЭ и фотоэлектронов. В работе также были использованы стандартные установки РЭМ (ISM - 6490), ДБЭ (ЭМР-2), АСМ(ХЕ-200) и спектрофотометр (UV-1280).

В целом использованные в работе экспериментальные приборы обеспечивали:

- получение тонких пленок оксидов W с использованием методов термического окисления и ионной имплантации с последующим термическим отжигом;
- проведение бомбардировки полученных образцов ионами Ar^+ , O_2^+ и активных металлов;
- определение концентрации основных и примесных атомов на поверхности и в приповерхностном слое ионно-легированных образцов и установление типа химической связи между атомами, содержащимися в приповерхностных слоях;
- изучение морфологии, шероховатости и кристаллической структуры поверхности исследуемых образцов;
- оценки размеров и определение E_g нанокристаллических фаз, созданных на различных глубинах приповерхностной области оксидных пленок;
- изучение электронно-зонной энергетической структуры и распределения энергетических состояний электронов в зонах и основных уровнях;

– исследование эмиссионных, электрофизических и оптических свойств; полученных образцов и оксидных пленок.

III глава посвящена изучению влияния осаждения атомов Ва и имплантации ионов Ba^+ и O_2^+ на состав, эмиссионных и оптических свойств, структуру и свойства W(111).

На рис.1 приведены УФЭС W(111) с пленкой Ва с $\Theta = 0; 1; 3$ и 10 монослоев, снятые при $h\nu = 15,6$ эВ. Видно, что при $\Theta \leq 1$ положение максимумов практически не меняется, увеличивается ширина и площадь под кривой КЭР, т.е. увеличивается квантовый выход фотоэлектронов, также появляется особенность при $E_{\text{св}} \approx -0,5$ эВ, характерная для Ва. При $\Theta = 3$ устанавливается все максимумы характерные для Ва и максимумы W резко уменьшаются. При $\Theta \approx 10$ монослоев в КЭР фотоэлектронов обнаруживаются максимумы характерные только для Ва. При $\Theta > 1$ с ростом Θ квантовый выход фотоэлектронов резко уменьшается.

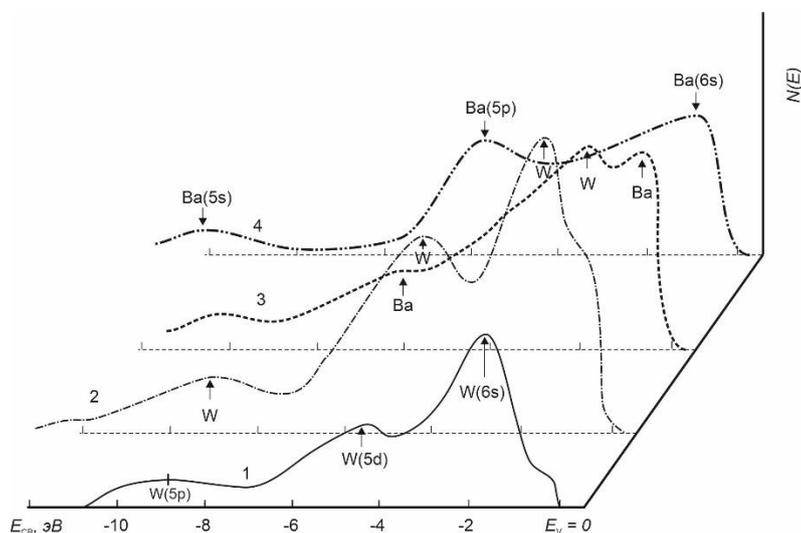


Рис.1. УФЭС монокристаллического образца W (111) (кривая 1) и W с пленкой Ва разной толщины Θ , монослоях: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 10.

В таб.1 приведены измеренные значения эмиссионных параметров и глубины зона выхода ИВЭ λ для W(111) покрытого монослоем Ва, ВаО, Cs, и CsО. Для сравнение там же приведена данные для W(111), покрытого монослоем Мо.

Таблица 1

Значения $e\phi$, δ_m , Υ и λ для W с монослойном покрытием Ва, ВаО, Cs, CsО и Мо

| Параметры | Адсорбированный атом, $\Theta \approx 1$ | | | | | W(111) |
|---------------|--|-----|-----|-----|-------------------|---------------------|
| | Ва | ВаО | Cs | CsО | Мо | |
| $e\phi$, эВ | 2,2 | 1,9 | 2,1 | 1,8 | 4,4 | 4,3 |
| δ_m | 2,9 | 2,4 | 3,0 | 3,6 | 1,42 | 1,4 |
| Υ | $7 \cdot 10^{-5}$ | – | – | – | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2,1 \cdot 10^{-5}$ |
| λ , Å | 40 | 50 | 45 | 55 | – | 25 |

Из таб.3.3 видно, что изменение значений эмиссионных параметров в случае Cs заметно больше, чем в случае Ва. В случае оксидов Ва и Cs эти параметра изменяется значительно больше, чем в случае Ва и Cs.

Необходимо отметить, что все эти изменения при $\Theta \leq 1$ в основном зависят от изменения значения ϵ_f . В случае W монослойным покрытием Mo значение исследуемых параметров практически не меняется. Это в основном обусловлено тем, что значение электроотрицательности W и Mo практически не отличается друг от друга.

На рис.2 приведены оже-спектры $W(111)$ до и после имплантации ионами Va^+ с $E_0 = 0.5$ и 5 кэВ. Видно, что имплантация ионов Va^+ 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 соотносить 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-пиков Va 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 [1А; с.992-996].

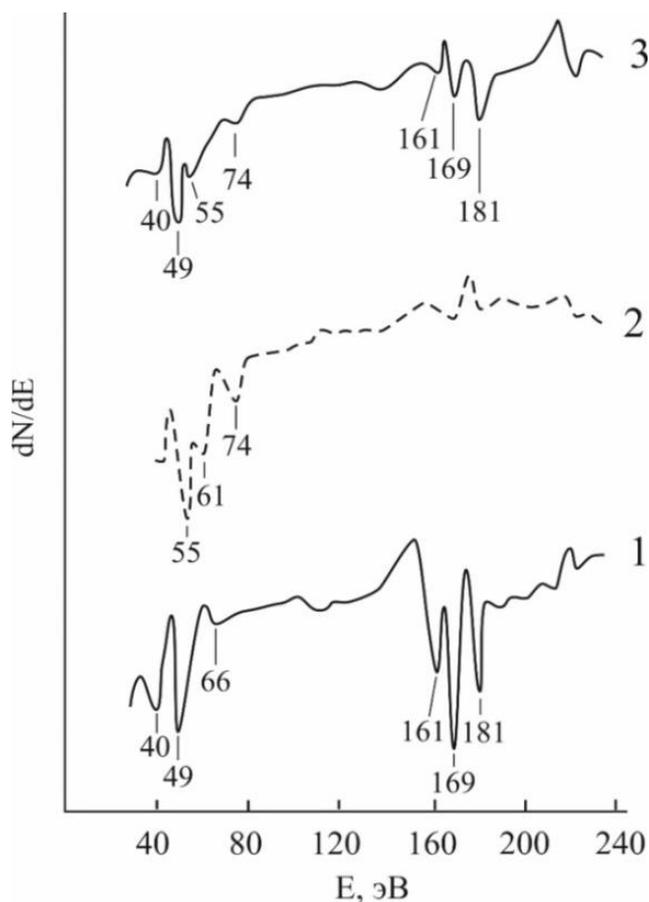


Рис.2. Оже-спектры $W(111)$, имплантированно ионами Va^+ с энергией E_0 :

1 – 0 (неимплантированный W); 2 – 0.5 ; 3 – 5 кэВ [1А; с.992-996].

На рис.3 приведены спектры УФЭС для $W(111)$, измеренные до и после имплантации ионов Va^+ с $E_0 = 0.5$ кэВ при различных дозах. На кривых энергетических распределений фотоэлектронов ионно-легированного образца наблюдаются особенности, характерные как для W , так и Va : 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 спектра КЭР фотоэлектронов ΔE увеличивается на ~ 2 эВ, т.е. работа выхода поверхности уменьшается на 2 эВ; площадь под КЭР – соответственно, квантовый выход фотоэлектронов Y увеличивается в 1.5–2 раза; резко уменьшаются интенсивности $6s$ - и $5d$ -пику W и появляются пики $6s$ и $5p$, характерные для Ba . Вследствие деформации решетки $W(111)$ и разупорядочения приповерхностных слоев положение пиков в ионно-легированном слое немного (на 0.1–0.2 эВ) смещается относительно нелегированного W и Ba . При $E_0 = 0.5$ кэВ толщина однородно легированного слоя, образованного механической смесью $[Ba + W]$, составляла $\sim 30\text{--}35 \text{ \AA}$ [1A].

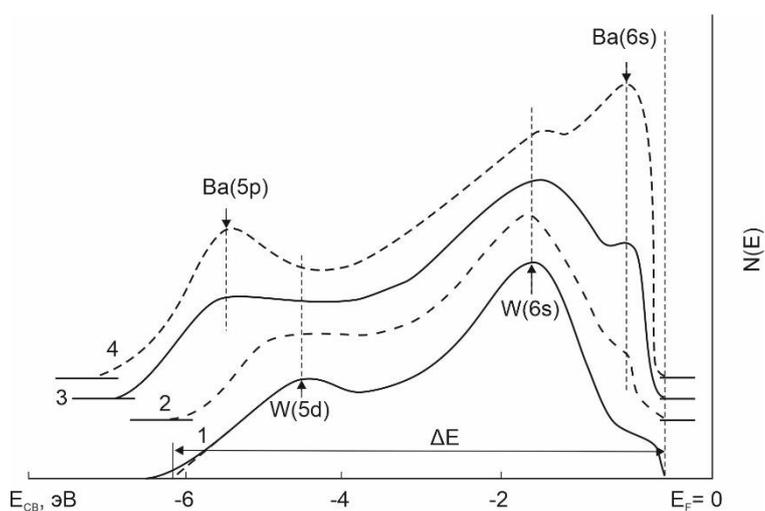


Рис.3. УФЭС W имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5$ кэВ при дозах $D, \text{ см}^{-2}$: 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{14}$; 3 – $5 \cdot 10^{15}$; 4 – $6 \cdot 10^{16}$. $h\nu = 10.8$ эВ [1A]

Из таб.2 видно, что степень покрытия при невысоких E_0 располагается в следующем порядке: Ba, Na, K, Cs . С увеличением энергии ионов, Θ для легких ионов уменьшается быстрее чем тяжелых. В процессе ионной бомбардировки часть 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.

Таблица 2

Оценочные величины толщины пленок Θ адатомов, образованных на поверхности W при его легировании ионами Ba^+, Na^+, K^+ и Cs^+ [2A; с.278-282]

| Θ | Энергия ионов $E_0, \text{ кэВ}$ | | | | | |
|---------------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 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 | - |

Теплота десорбции тем больше, чем больше теплота испарения данного вещества. Например, при $\Theta \geq 1$ теплоты испарения для Ва, Na, К и Cs на W подложке соответственно равны 151, 89, 78 и 66 кДж/моль. В этом случае Ва наиболее прочно связан с подложкой и поток десорбированных частиц растет от Ва к Cs [2А; с.278-282].

При низких энергиях облучения ($E_0 \leq 0,5$ кэВ) легкие ионы (Na^+ , K^+) в значительно большей 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 $\Theta_{\text{Na}} > \Theta_{\text{K}} > \Theta_{\text{Cs}}$. 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 К в поверхностной области (следовательно и степень покрытия) уменьшается быстрее, чем концентрация Cs и Ва. Более высокое значение Θ в случае легирования ионами Ba^+ , связано с большой теплотой его десорбции [3А; с.570-573].

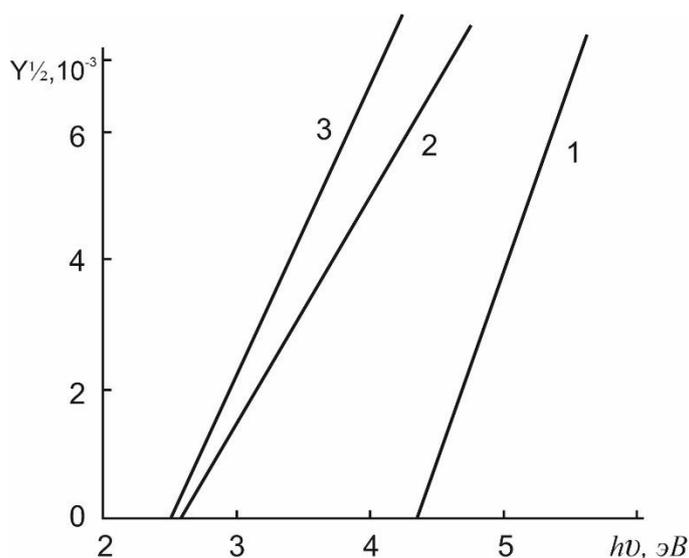


Рис.4. Зависимости $Y^{1/2}$ от $h\nu$ для:
 1-чистого W(111), 2- W(111) с пленкой Ва с толщиной 1 монослой, 3- W(111) имплантированной ионами Ba^+ с $E=0,5$ кэВ при $D = D_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [3А; с.570-573]

На рис.4 для этих же образцов приведены зависимости квантового выхода фотоэлектронов $Y^{1/2}$ от энергии фотонов в интервале $h\nu = 2 - 6$ эВ. Из этих рисунков видно, что увеличение σ и Y вольфрама в случае имплантации ионов Ba^+ существенно большее, чем при напылении Ва с толщиной $\theta \approx 1$ монослой [3А; с.570-573].

На рис.5 приведены оже – спектры W(111), пленок WO_2 и WO_3 полученные имплантацией ионов O_2^+ в W(111) с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T = 1300$ и 1100 К соответственно. В данном случае толщина пленок WO_2 и WO_3 составляли $\sim 30-35$ Å. Видно, что после облучения почти все оже – пики W исчезают, появляются новые интенсивные пики, характерные для оксидов W. Интерпретация основных пиков приведено у кривых.

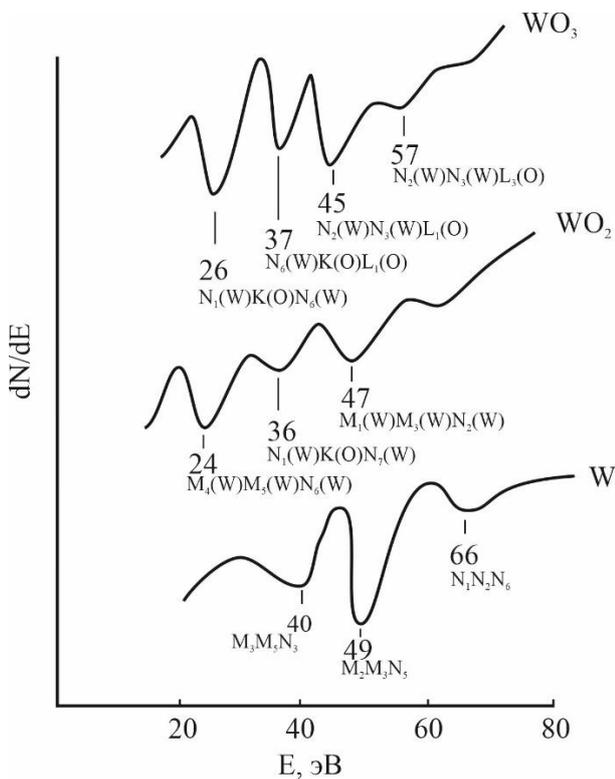


Рис.5. Оже – спектры W(111), пленок WO₂ и WO₃ полученные имплантацией ионов O₂⁺ в W(111) с E₀ = 1 кэВ при D = 4•10¹⁷ см⁻² при T = 1300 и 1100 К

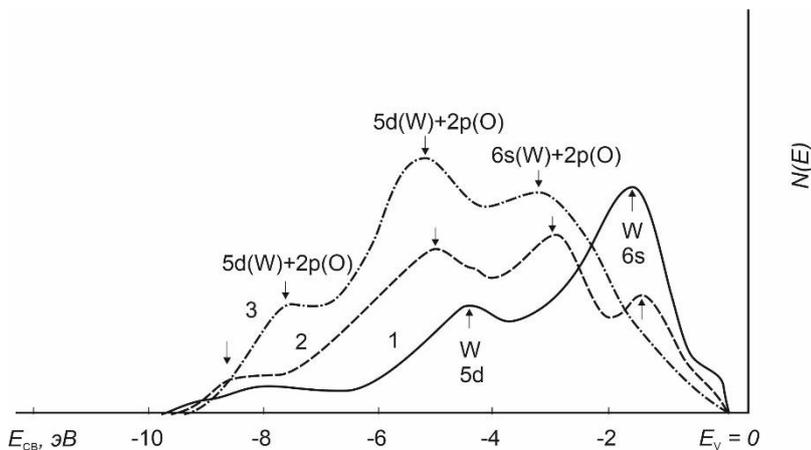


Рис.6. УФЭС монокристаллического образца W (111) и пленки WO₃/W (111) с θ , Å: 1 – 0 (чистого W); 2 – 30; 3 – 90.

Образование оксида W приводит к резкому изменению плотности состояния электронов валентной зоны и параметров энергетических зон в целом. На рис.6 приведены УФЭС W(111) и W(111) с пленкой WO₃ толщиной d=30Å и d=90Å, снятие при $h\nu = 15,6$ эВ. Видно, что на спектре WO₃ с d=30Å обнаруживается пики при E_{cbv} = - 1,6 эВ; - 2,4 эВ; - 4,8 эВ и - 8,1 эВ (рис.6, кривая 2). Пик с E_{cbv}=-0,8эВ относится W, так как он исчезал при увеличении толщины пленки до 80-100 Å. Интерпретация пиков приведены у кривых. Отметим, что форма и положения пиков, ширина запрещенной зоны WO₃ в данном случае немного отличается от таковых для более толстых пленок (рис.6, кривая 3). По-видимому в случае очень тонких пленок (d≤50 Å) на электронную структуру заметные влияния оказывает подложка.

По-видимому в случае очень тонких пленок ($d \leq 50 \text{ \AA}$) на электронную структуру заметное влияние оказывает подложка. При этом определенную роль играют несоответствия типы кристаллической структуры и параметров решеток W и WO_3 . Как уже показано выше, что структура кривой зависимости $-dR/dE_p(E_p)$, т.е. спектр УОЭ в области малых энергии даёт богатую информацию о значениях энергий межзонных переходов и энергии возбуждения плазмонов. Спектр упруго – отраженных электронов (УОЭ) для пленки WO_3 с толщиной $\sim 30 \text{ \AA}$ приведена на рис.7.

На основе анализа спектров приведенных на рис.6 и рис.7 мы построили примерную зонно-энергетическую диаграмму WO_3 , которая приведена на рис.8.

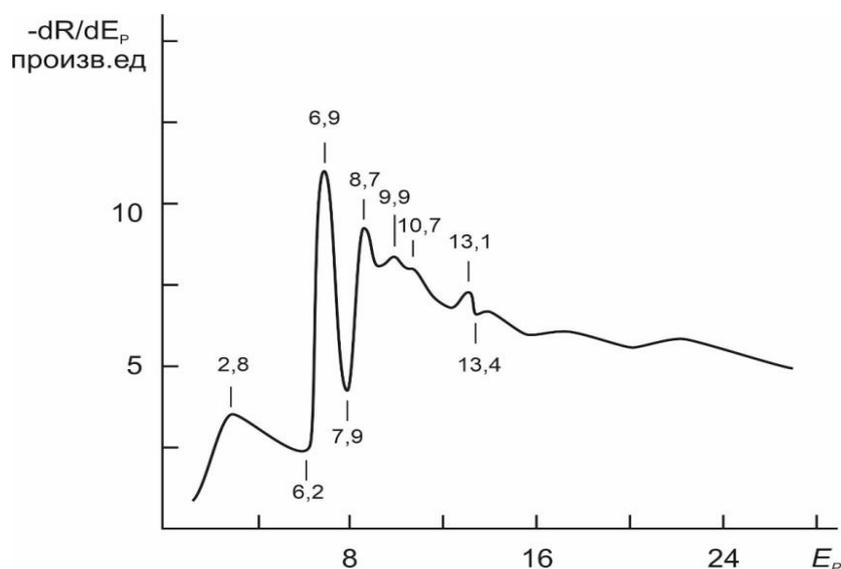


Рис. 7. Зависимость $-dR/dE_p$ от E_p (спектр УОЭ) для пленки WO_3/W .

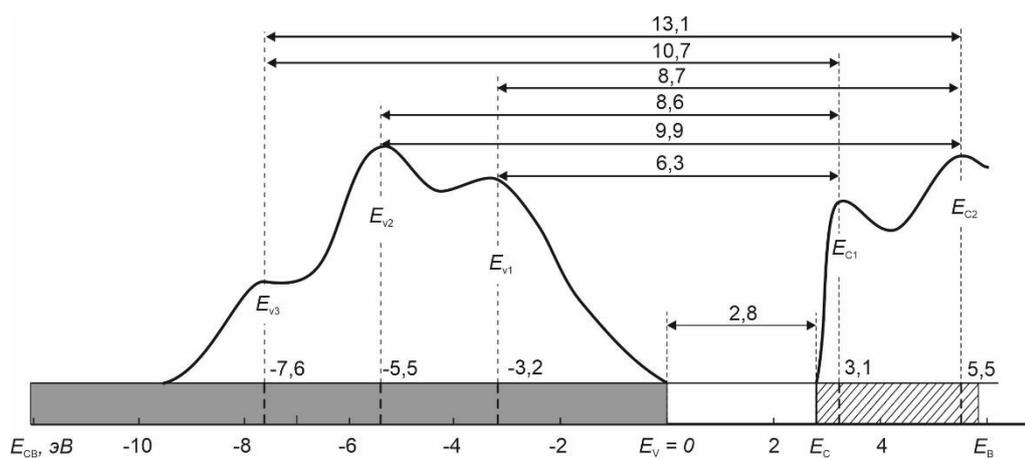


Рис.8. Качественная энергетическая диаграмма поверхности пленки WO_3/W с толщиной 30 \AA .

На рис.9 приведены концентрационные профили распределенная атомов O по глубине нагретого W(111) имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 40 \text{ кэВ}$ при дозе насыщения $D \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. На рис.10 приведена РЭМ-изображение,

полученной с боковой стороны системы W- WO₃- W(111). Видно, что WO₃ формируется на глубине ~8 нм с толщиной ~10,8 нм.

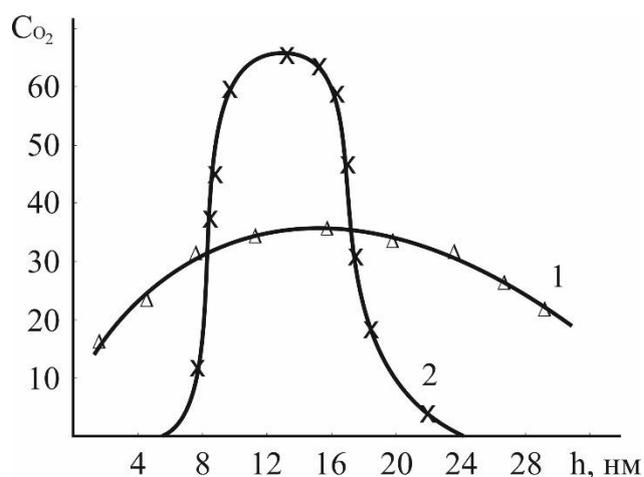


Рис.9. Концентрационные профили распределенная атомов О по глубине нагретого W(111) имплантированного ионами O₂⁺ с E₀= 40 кэВ при дозе насыщения D≈2•10¹⁸ см⁻², 1 – до прогрева, 2 – после прогрева при T = 1300 К

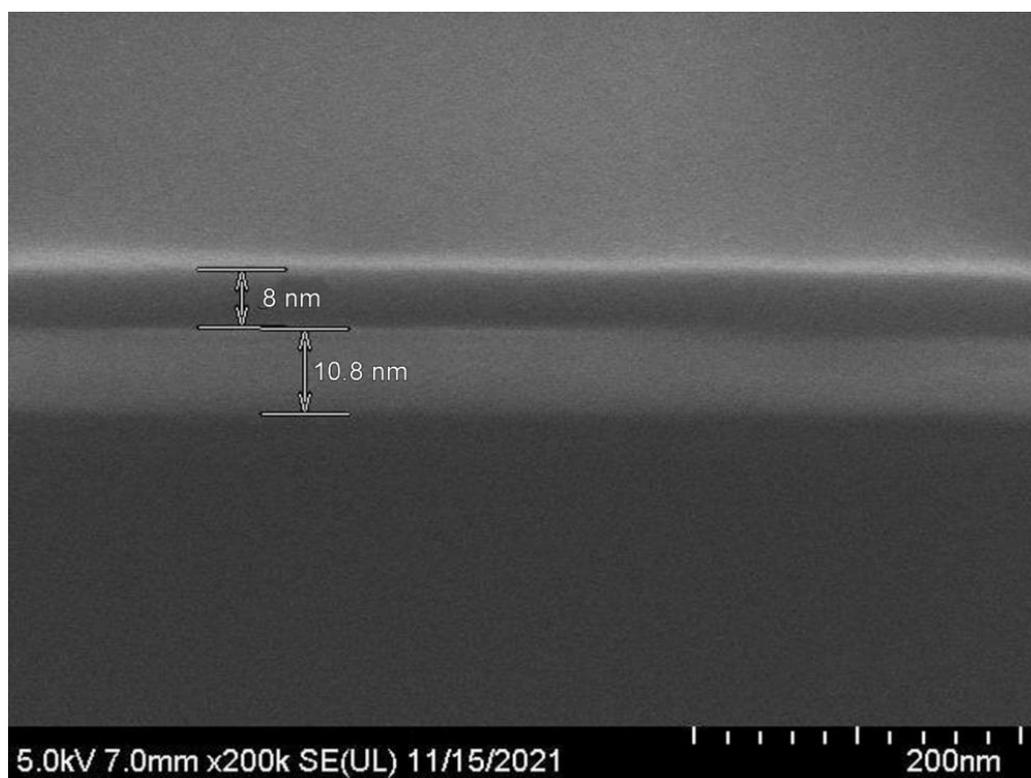


Рис.10. ПЭМ – изображения системы W – WO₃ – W(111), полученный с боковой стороны.

В IV главе «Изменение состава, электронной структуры, эмиссионных и оптических свойств WO₂/W(111) и WO₃/W(111) при адсорбции и имплантации ионов Ва» впервые изучены влияние адсорбции атомов и имплантации ионов Ва⁺ на состав, структуру, эмиссионные и оптические свойства W с оксидной пленкой WO₂, WO₃, а также изменением этих характеристик при внешних воздействие (прогрев, электронная бомбардировка, влияние атмосфере воздуха).

На рис.11, а приведена зависимость интенсивности оже-пика кислорода I_0 от времени окисления W при $T = 1100$ К при различных парциальных давлениях кислорода от 10^{-2} до 1×10^{-4} Па. Из рис.11, а видно, что с ростом P_{O_2} уменьшается время образования пленки WO_3/W . Однако увеличение P_{O_2} до 10^{-2} Па приводит к некоторому ухудшению стехиометрического состава (появлению окиси типа WO_4) поверхности, а при $P_{O_2} \leq 10^{-3}$ Па скорость образования WO_3 существенно уменьшается. В нашем случае оптимальным оказалось P_0 в пределах $5 \times 10^{-3} - 10^{-3}$ Па [4А; с.316-320].

Анализ результатов ОЭС совместно с данными РЭМ показали, что в начальном этапе окисления ($t \leq 50 - 60$ мин) наблюдается островковый рост пленки WO_3 . Однородные по поверхности пленки WO_3 при $P_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ Па с толщиной $\sim 40 - 50$ Å формируются при $t = 60 - 70$ мин. Дальнейший рост t приводит к увеличению толщины однородной пленки. Из рис.11, б видно, что рост d в интервале $t = 60 - 120$ мин происходит линейно, со скоростью ~ 1 Å/мин. При $t \geq 120$ мин скорость роста замедляется и при $t = 150$ мин $d_{WO_3} = 120$ Å. При $t \geq 150$ мин с ростом t значение d медленно монотонно растет [4А; с.316-320].

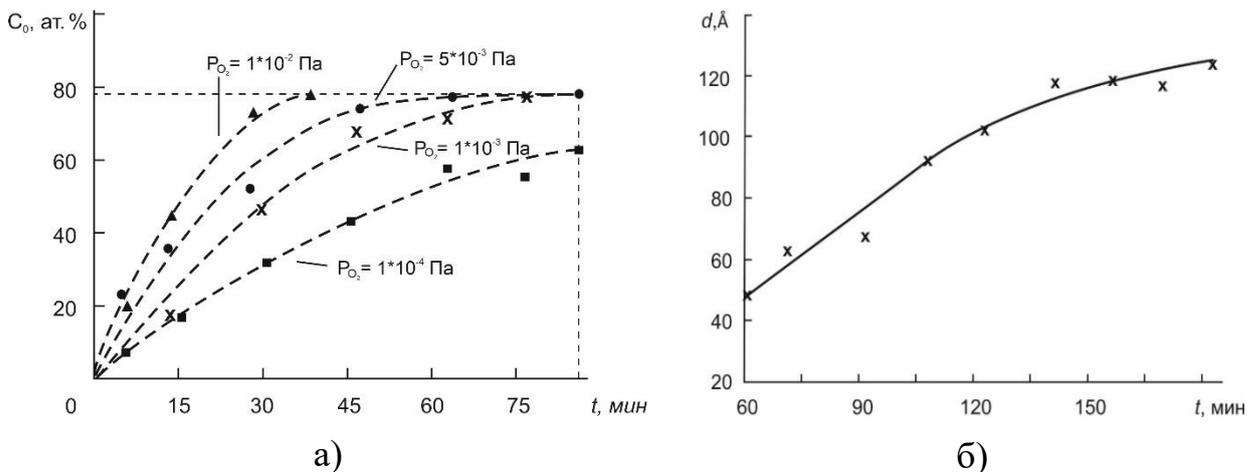


Рис. 11. Зависимости поверхностной концентрации О при различных парциальных давлениях кислорода от времени окисления W при $T = 1100$ К (а) и зависимость толщины пленки WO_3 от времени окисления $W(111)$ в атмосфере кислорода с давлением 5×10^{-3} Па при $T = 1100$ К (б) [4А; с.316-320].

На основе анализа спектров УФЭС, зависимости R и $\delta(E_1)$ определены основные параметры энергетических зон пленки WO_3 (таб. 3). Для сравнения здесь же приведены зонные параметры, пленки WO_2 и $W(111)$.

Из таблицы видно, что пленки WO_3 и WO_2 , являются широкозонными полупроводниками [4А; с.316-320].

Таблица 3

Зонно-энергетические параметры W(111), WO₃/ W(111) и WO₂/ W(111) с d=250 Å [4A; с.316-320].

| Образец \ Параметры | E _V , эВ | E _F , эВ | E _g , эВ | χ, эВ |
|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------|
| W(111) | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,3 |
| WO ₃ / W(111) | 6,2 | 4,3 | 2,8 | 3,4 |
| WO ₂ / W(111) | 5,9 | 3,8 | 3,2 | 2,7 |

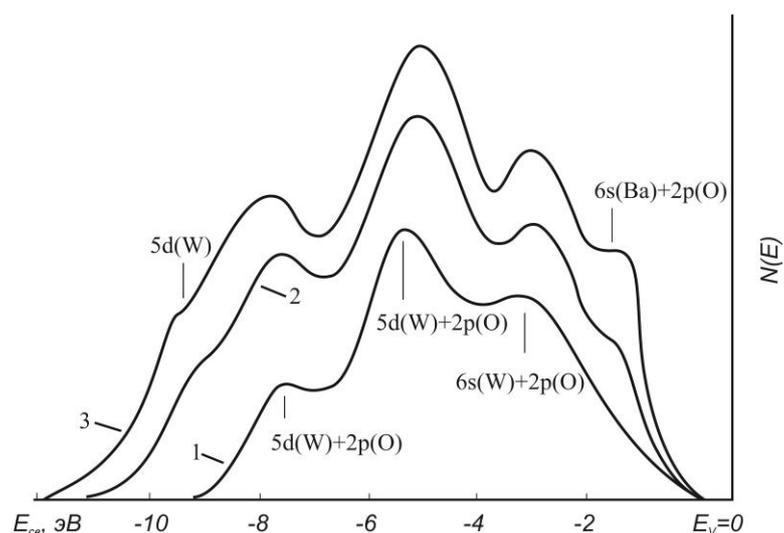


Рис.12. Спектры фотоэлектронов для система Ba⁰ + WO₃ с Θ, атомных слоев: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

На рис.12 приведены спектра фотоэлектронов для системы Ba⁰ + WO₃. Видно, что с ростом Θ до 1 моноатомного слоя ширина спектра ΔE увеличивается на 2,8 эВ, т.е. значение χ оксида уменьшается на 2,8 эВ. При этом положение максимумов на КЭР фотоэлектронов не меняется, а их интенсивности увеличивается, увеличивается также площадь под кривой (квантовый выход) фотоэлектронов и появляется новые особенности. Особенность при E_V ≈ -1,2 эВ обусловлено возбуждение электронов из BaO (6s(Ba)+2p(O)).

Известно, что при адсорбции атомов Ba и Cs с Θ ≤ 1 атомных слоев состав и структура поверхностных слоев W практический не меняется. Поэтому все изменения эмиссионных и оптических свойств системы Ba⁰ + WO₃ в основном связана уменьшением χ (следовательно работа выхода) поверхности. Последний приводит к увеличению глубины зоны выхода (λ) ИВЭ и ФЭ. Расчеты проведенные согласно формулы:

$$\lambda = \frac{5,2 \cdot 10^{-6} \cdot A(Z_{эфф})}{\rho \cdot Z_{эфф}} E_{pm}^{1,4} \quad (1)$$

показали, что λ для чистого WO₂ составляет λ ≈ 150-200 Å.

В таблица 4 приведены основные параметры энергетический зон, значения σ_m, Υ и λ для пленки WO₃ и WO₃ с монослойным покрытием бария.

На основе этой таблица можно построит примерную зонно – энергетическую диаграмму WO_3 и WO_3 с монослойным покрытием Ва (рис 13).

Таблица 4

| Объекты исследования | Параметры зон, эВ | | | | | | σ_m | Υ | $\lambda, \text{Å}$ |
|---------------------------|-------------------|-------|-------|----------|-----------|-----------|------------|-------------------|---------------------|
| | E_V | E_F | E_g | κ | $E_{пр1}$ | $E_{пр2}$ | | | |
| WO_3/W | 6,2 | 4,3 | 2,8 | 3,4 | 4,6 | 5,9 | 2,9 | $3 \cdot 10^{-3}$ | 150-200 |
| Ba^0+WO_3 $\Theta=1$ | 3,4 | 1,5 | 2,8 | 0,6 | 1,8 | 3,1 | 4,6 | $9 \cdot 10^{-3}$ | 250-300 |

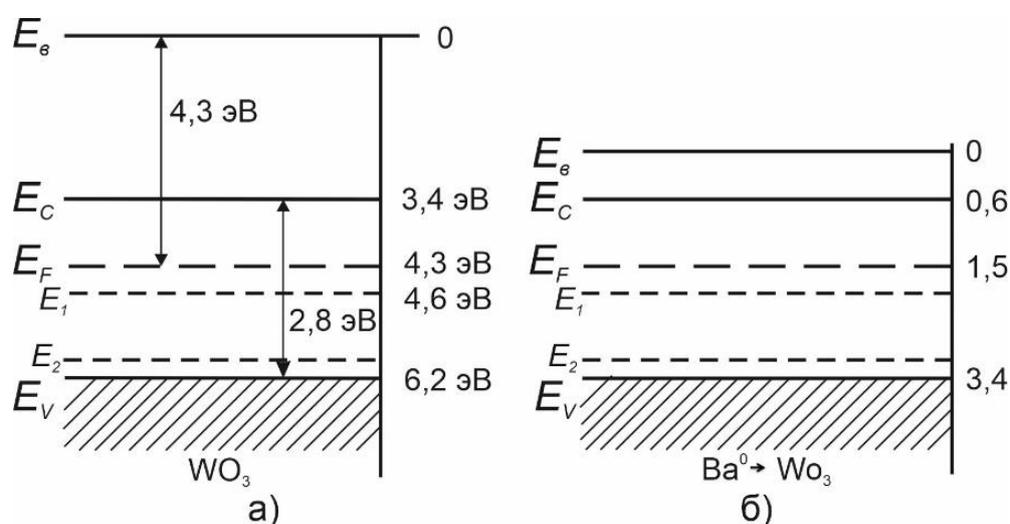


Рис.13. примерная зонно – энергетическая диаграмма поверхностных слоев пленки WO_3 (а) и WO_3 с монослойным покрытием Ва(б)

Из рис.13 видно, что после напыление Ва с толщиной ~ 1 слой κ уменьшается на $\sim 2,8$ эВ. Экспериментальные результаты показывают при этом значение E_g и положения примесных уровней E_1 и E_2 практически не меняются.

На рис.14 приведена начальные части оже-спектров WO_2 и WO_2 , имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = D_{нас.} = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Видно, что после ионной имплантации положения и форма оже-пиков WO_2 существенно изменяются и появляются новые. Анализ спектров оже-, ХПЭ и фотоэлектронов показали, что эти изменения связаны с образованием соединений типа $W - O$, $Ba - O - W$, $Ba - O$ и наличием несвязанных атомов Ва. При этом на поверхности образуется слой ВаО с толщиной $\sim 2 - 3$ атомных слоев [4А; с.316-320].

С практической точки зрения крайне важно выяснить вопрос о стабильности ВЭ – свойств этих эмиттеров при воздействии температурного прогрева, токовой нагрузки, остаточного газа в приборе и атмосферного воздуха.

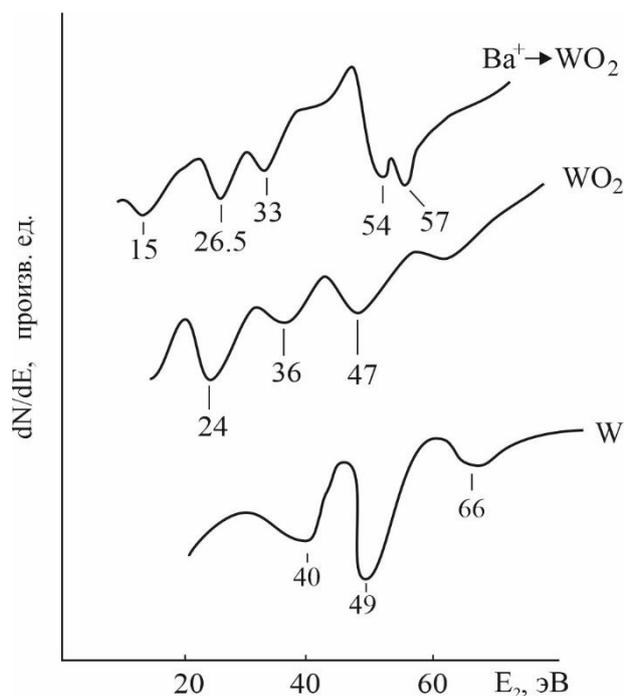


Рис. 14. Оже-спектры W(кривая1); WO₂ (2) и WO₂, имплантированно ионами Ba⁺ с E₀ = 1 кэВ при D = 2•10¹⁷ см⁻² [4А; с.316-320]

Образцы WO₃ легированные ионами низких энергий (E₀ = 0,5 ÷ 2 эВ), не изменяют свои ВЭ и ФЭ – свойств вплоть до температуры T ≈ 700 К и плотности электронного тока до j_e = 2 мА•см⁻². Для образцов, легированных ионами высоких энергий при прогрева до T = 800 К или при электронной бомбардировке до j_e = 3 – 4 мА•см⁻² наблюдается увеличение σ_м и Υ. Высокая эмиссионная эффективность этих эмиттеров сохраняется до сотен часов при прогреве до T = 1100 К и при бомбардировке электронами с плотностью тока до j_e = 7 – 8 мА•см⁻².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что в валентной зоне хорошо очищенного образца W имеется два максимума обусловленных возбуждением электронов из 6s (E_{св} ≈ - 1,8 эВ) и 5d (E_{св} ≈ - 4,3 эВ) состояний. Изучение угловых зависимостей σ и η показали, что в них имеется ряд максимумов и минимумов, положение которых не зависит от энергии E_p в диапазоне 200 – 1000 эВ. В области E_p ≈ 350 – 400 эВ происходит инверсия основного максимума.
2. Определены взаимосвязь между изменениями работы выхода электронов (eφ) и глубины зоны выхода ИВЭ (λ) и ФЭ для W(111) покрытого слоями Ва, Cs и их оксидов разной толщины. Установлено, что до Θ ≈ 1 монослоя значение λ увеличивается, а при Θ ≥ 1 уменьшается. Экспериментально доказана, что эмиссионная эффективность слоев Ва значительно меньше, чему эмиссионной эффективности W.

3. Установлено, что в случае имплантации ионов Ba^+ с $E_0 \leq 3 - 4$ кэВ с высокой дозой ($D \geq 6 \cdot 10^{16}$ см⁻²) не происходит образование интерметаллических соединений $[Ba + W]$. Также соединение не образуется при пост имплантированном высокотемпературном отжиге. Увеличение значения σ_m и Y W после ионной имплантации объясняется уменьшением $e\phi$ и увеличением электронной плотности ионно – имплантированных слоев.
4. Методом имплантации ионов O_2^+ в нагретую подложку W получены однородные нанопленки и нанослои WO_2 и WO_3 на поверхности и в приповерхностной области W . Впервые изучены плотности состояния валентных электронов и определены параметры энергетических зон полученных наноструктур.
5. Методом термического окисления $W(111)$ в сверхвысоковакуумном приборе получены пленки WO_3 и WO_2 разной толщины. Определено, что в начальном этапе окисления наблюдается островковый рост оксидных пленка. Результаты экспериментов показали, что наиболее однородные пленки WO_3 формируются при температуре подложки 1100 К, а пленки WO_2 при $T=1300$ К в атмосфере кислорода с давлением $P_{O_2} \approx (1 - 5) \times 10^{-3}$ Па. Установлено, что пленки WO_3 и WO_2 обладают свойствами широкозонного полупроводника.
6. Впервые получена информация о плотности состояния электронов валентной зоны и определены параметры энергетических зон нанопленок $WO_3/W(111)$ и $WO_2/W(111)$, полученных термическим окислением.
7. При имплантации ионов Ba^+ в WO_2 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 WO_2 а увеличение значений σ_m и Y объясняется уменьшением работы выхода поверхности.
8. Изучены влияние делительной термообработки, электронной бомбардировки и выдержки в воздухе на эмиссионные и оптические свойства оксидов вольфрама. При термообработке и электронной бомбардировке ионно – имплантированных образцов WO_3 могут протекать следующие процессы: диффузия внедренных атомов примеси к поверхности и соединение их с кислородом, миграция и десорбция материала пленки, диссоциация окислов с последующим испарением продуктов диссоциации, отжиг дефектов, влияющих отрицательно или положительно на стабильность ВЭ и ФЭ – характеристик эмиттеров. К отрицательным относятся: испарение (а также миграция), диссоциация окисной пленки, десорбция кислорода и обогащение поверхности металлическим компонентом. Положительными являются процессы диффузии введенных примесей к

поверхности и их соединение с кислородом. Стабильность эмиссионных свойств ионно – легированных образцов связана с установлением динамического равновесия между всеми указанными процессами и достигается выбором оптимального рабочего режима.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC
DEGREES DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 INSTITUTE OF ION-PLASMA
AND LASER TECHNOLOGIES**

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY NAMED
AFTER ISLAM KARIMOV**

KHUDAYKULOV FERUZ YAKUBJONOVICH

**ELECTRONIC PROPERTIES OF THE W SURFACE AND W OXIDES
IMPLANTED WITH Na⁺, Ba⁺, Mo⁺ And O₂⁺ IONS**

01.04.04 – Physical electronics

ABSTRACT

**of dissertation of the doctor of philosophy (PhD) on physical and
mathematical sciences**

Tashkent – 2024 year

The theme of dissertation of doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan under number B2021.4.PhD/FM721.

Dissertation has been prepared at Ion plasma and laser technologies institute named after U.A. Arifov.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific council website (www.iplt.uz) and on the website of “Ziyonet” Information and educational portal www.ziyonet.uz.

Research supervisors: **Umirzakov Boltakhodja Ermatovich**
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Official opponents: **Rakhmonov Ganiboy Todjiyevich**
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Khudoykulov Ilyos Kholmurodovich
Doctor of Philosophy in Physical and Mathematical Sciences
PhD, junior researcher.

Leading organization: **Urgench State University**

The defense will take place on « 28 » 06 2024 at 16⁰⁰ at the meeting of scientific council number DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 at the Institute ion – plasma and laser technology named after U.A.Arifov (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, st. Durmon yuli 33. Tel./Fax: (99871) 262–32–54, e-mail: info@iplt.uz).

The doctoral dissertation is possible to review in Information-resource centre at the Institute ion – plasma and laser technology (is registered № 3) (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, st. Durmon yuli 33. Tel./Fax: (99871) 262–32–54, e-mail: info@iplt.uz).

The Abstract of the dissertation sent out on « 14 » 06 2024.
(Mailing report № 3 on « 14 » 06 2024).



X.B. Ashurov
Chairman of Scientific Council on award of scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

I.D. Yadgarov
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, professor



U.K. Makhmanov
Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, senior researcher

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the dissertation is to study the patterns of formation of nanoscale phases and layers on the surfaces of W(111) single crystal and WO₂ and WO₃ oxide films during deposition and implantation of barium, caesium and oxygen ions, as well as their composition, structure, electronic and optical properties.

The objects of study were nanofilms WO₂/W(111) and WO₃/W(111) obtained by thermal oxidation and ion implantation.

The scientific novelty of the research is as follows:

1. It was found that changes in the emission and optical properties of W during adsorption of monolayers of Ba, Cs and their oxides are mainly due to an increase in the depth of the exit zone of true secondary and photoelectrons. For the first time, the relationship between changes in the work of the ef output and the depth of the exit zone of true secondary electrons has been determined;

2. It was found that during implantation of Ba⁺, Cs⁺ and Na⁺ ions, no chemical bond is formed between the W atoms and the implanted element. The change in the electronic structure, emission and optical properties is due to the amorphization of the near-surface layers, an increase in the electron density, a decrease in ef and λ ;

3. A technique for obtaining nanoscale WO₂ and WO₃ films on the surface and in the near-surface region W(111) based on implantation of O₂⁺ ions onto a heated substrate is proposed;

4. The regularities of the formation of WO₂ and WO₃ films under thermal oxidation of W(111) under ultrahigh vacuum conditions have been studied;

5. The main mechanisms of changes in the density of the energy states of the electrons of the valence band and conduction band, the parameters of the energy zones, the emission and optical properties of WO₂ and WO₃ films during adsorption and implantation of Ba and Cs ions have been clarified;

6. The main patterns of changes in the emission and optical properties of WO₂ and WO₃ implanted with Ba⁺ ions during heating, electron bombardment and laser annealing have been revealed.

Implementation of the research results. The assessment of thermodiffusion effects and structural states under conditions of a flashing discharge in metals obtained as part of the dissertation work was used to substantiate the scientific and technical tasks of FA-Atex-2018-264 "Development of a method for growing a thermodiffusion layer when cleaning the surface of a product using a flickering discharge", completed in 2017-2020 at the Institute of Ion Plasma and Laser technologies (Reference No. 2/1255-58 of the Vice-President of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan). Comparing these conclusions of the dissertation with the scientific results obtained in practice led to cleaning of the metal surface before coating, reducing waste of metal materials, ensuring high adhesion of the coating and increasing the ability to control surface properties.

Some of the results of the dissertation work were used in the scientific and production association for the Production of rare Metals and hard alloys of

Almalyksky MMC JSC (act of presentation of the Deputy Director for Production of the Scientific and Production Association for the Production of Rare Metals and Hard Alloys of Almalyksky MMC JSC based on the results of research work dated 01/17/2024):

- to purify W crystals from a variety of defects and the resulting pure monocrystalline W samples;
- the optimal modes of formation of WO_3 and WO_2 layers in the surface and near-surface areas of W(111) by the method of adsorption of O_2 molecules onto a vacuum heated base obtained in the dissertation were used in a scientific and production association to produce WO_3 and WO_2 films with the same stoichiometric composition.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion and a list of references. The text of the dissertation is presented on 130 pages of text, including 53 figures and 11 tables.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, part I)

1А. В. Е. Umirzakov, D. A. Tashmukhamedova, and F. Y. Khudayqulov // Effect of Implantation of Ba⁺ Ions on the Composition, and Electronic and Crystal Structure of W(111) and WO₂ Surfaces // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2022, Vol. 16, No. 6, pp. 992–996. DOI: 10.1134/S1027451022050202 (Impact factor 0.4 (2022))

2А. З.А.Исаханов, Ф.Я.Худайкулов, Д.А.Ташмухамедова, Б.Е.Умирзаков // Влияние имплантации ионов Ва⁺ на эмиссионные свойства вольфрама // Uzbek Journal of Physics, Vol. 24, No. 4, pp. 278-282, 2022

3А. Ф.Я.Худайкулов, Ё. Эргашов, Д.Ташмухамедова, Б.Умирзаков // Механизмы изменения эмиссионных и оптических свойств W и Mo при бомбардировке ионами низких энергий // O‘zbekiston milliy universiteti xabarлари, 2023, [3/1/1] ISSN 2181-7324

4А. Б.Е. Умирзаков, Ф.Я. Худайкулов, Р.М. Ёркулов // Закономерности формирования пленок WO₃ при термическом окислении W(111) и их электронная структура // НТЖ ФерПИ, 2023, Т.27. спец. выпуск №18, ст. 316-320

II бўлим (часть II; part II)

5А. Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжонова, Ф.Я. Худайкулов, Ш. Муносибов // Закономерности формирования пленок WO₃ при термическом окислении W(111) и их электронная структура // Fotoenergetikada nanostrukturali yarimo‘tkazgich materiallar III xalqaro ilmiy anjuman 24-25 noyabr 2022 yil 392-393 betlar

6А. Исаханов З.А., Умирзаков Б.Е., Худайкулов Ф.Я. // Влияние имплантации ионов Ва⁺ на состав, электронную и кристаллическую структуру поверхности WO_x // Материалы международной конференции «Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниковых микро- и наноструктурах». Фергана, 2023, 104 с.

7А. З.А. Исаханов, Ф.Ё. Худайкулов, Б.Е. Умирзаков // Спектроскопия поверхности системы WO₃/W(111) // IX Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2023: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2023. – 216 с.

8А. Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, А.Н.Уроков, Ф.Я. Худайкулов, Р. Жавлиев // Влияние имплантации ионов Ва⁺ на эмиссионные

свойства поверхности W(111) // Восьмая Международных конференция по физической электронике IPES-8 // Сборник тезисов докладов. Ташкент, 2021. ст-48

9А. В.Е. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, Z.A. Isakhanov, F.Y. Khudayqulov // Effect of implantation of Ba⁺ ions on the composition of the W(111) and WO₂ surfaces // Spring Meeting 2022, May 30, June 3 Virtual Conference, pp. N 7.7

10А. Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, Ф.Я. Худайкулов, А.А. Камолов, А. Жураев // Влияние имплантации ионов на состав и эмиссионные свойства поверхности W, WO₂ // ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ 51-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва 24 мая – 26 мая 2022) 110 ст.

11А. С.Ж. Ниматов, Б.Е. Умирзаков, Ф.Я. Худайкулов // Комплексное исследование состава и структуры приповерхностных слоев ионно-имплантированного вольфрама цилиндрической формы // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2021 23 - 27 августа 2021 г. Москва, Россия

12А. А.А. Абдувайитов, Х.Х. Болтаев, Г.А. Розиков, Ф.Я. Худайкулов // Исследование изменение состава и структуры монокристалла W(111) при имплантации ионов кислорода // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2023 21 - 25 августа 2023 г. Ярославль, Россия, ст.129-132.

13А. Ф.Я. Худайкулов, Б.Е. Умирзаков // Влияние адсорбции атомов ва и Cs на состав и электронную структуру оксидов WO₃ // Zamonaviy fizika va astronomiyaning muammolari, yechimlari, o'qitish uslublari, 2024-yil 16-aprel, 165-168bet.

Avtoreferat «Til va adabiyot ta'limi» jurnali tahririyatida
tahrirdan o'tkazildi

Bosmaga ruxsat etildi: 14.06.2024 yil.
Bichimi 60×84 1/8 , «Times New Roman»
Garniture raqami bosma usulida bosildi
Shartli bosma tabog'i 2,6. Adadi: 100. Buyurtma: № 10

«IJOD-PRINT» MCHJ nashriyoti
100011, Toshkent shahri, Shayxontoxur tumani, Navoiy 30-uy

MCHJ «IPAK YO'LI POLIGRAF» bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent sh., 100170, Avayhon ko'chasi, 98 A