

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

ФИЗИКА ФАКУЛЬТЕТИ

“Физикавий электроника” кафедраси

Холиков Аброр Абдивасиевич

**“Қотишмалар эмиссион хусусиятларига намуна компоненталари
таъсирини ўрганиш” мавзусидаги**

Магистр

академик даражасини олиш учун ёзилган

ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар:
доц. Нурматов Н.А.

Диссертация кафедрадан дастлабки ҳимоядан ўтди.
_____ -сонли баённомаси “ ____ ” _____ 2012 йил

ТОШКЕНТ – 2012

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
§ 1.1. Изменение физико-химических свойств поверхностного слоя металлов при ионном легировании.....	5
Выводы по 1 главе.....	12
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	16
§ 2.1. Конструкция многофункциональной сверхвысоковакуумной установки.....	17
§ 2.2. Вакуумная система.....	27
§ 2.3. Методика изучения изменения элементного состава поверхности исследуемых объектов с помощью электронной Оже-спектроскопии.....	29
§ 2.4. Методика измерения кривых энергетического распределения фотоэлектронов (КЭРФ) ионно-имплантированного металла.....	34
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛА МОЛИБДЕНА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ НИОБИЯ	40
§ 3.1. Получение низкоэнергетических ионов ниобия	40
§ 3.2. Изучение имплантации ионов ниобия в монокристаллические мишени из молибдена граней (111).....	44
§ 3.3. Изучение изменения спектрального распределения квантового выхода (КВ) фотоэлектронов монокристалла молибдена граней (111) в результате имплантации ионов ниобия	47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
ЛИТЕРАТУРА	54

ВВЕДЕНИЕ

Молибден и его сплавы с цирконием, молибденом и другими тугоплавкими металлами обладают высокой коррозионной стойкостью, пластичностью и стойкостью в среде расплавленных щелочных металлов, а также, сечение захвата нейтронов у ниобия намного благоприятнее чем у других тугоплавких металлов. Эти свойства ниобия и его сплавов способствовали их широкому применению в ядерной энергетике, в ТЭПах, СВЧ и газоразрядных приборах и в машиностроении для химической промышленности.

Известно, что эмиссионные, адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства металлических сплавов в основном определяются элементным составом, фазовым состоянием и электронной структурой их поверхностного слоя. Поэтому, создание поверхностных сплавов с определенной концентрацией легирующих элементов является актуальной задачей. Эффективным методом получения поверхностных сплавов на основе тугоплавких металлов с известными физико-химическими свойствами является метод ионной имплантации, где подбирая энергию ионов и их дозу можно получить сплавы с нужными поверхностными характеристиками.

Цель исследования. Основной целью в данной выпускной работе заключалась в получении ионов тугоплавких металлов-ниобия, проведение их имплантацию в поверхностный слой матрицы из тугоплавкого металла - граней монокристалла молибдена, определение концентрации ионно-легированного металла и её распределение по глубине поверхностного слоя металла-матрицы с целью создания легированного атомами примесного элемента слоя в приповерхностной области металла-матрицы, изучение изменения электронной структуры ионно-имплантированного монокристалла ниобия. Для решения поставленной цели была

сконструирована и создана многоцелевая сверхвысоковакуумная установка с твердотельным ионным источником для получения ионов тугоплавких металлов, с применением методики высокотемпературной оже-электронной спектроскопии для определения поверхностной концентрации легирующих элементов и их изменения при высокотемпературном прогреве ионно-имплантированного кристалла, регистрации кривых энергетического распределения фотоэлектронов в области вакуумного ультрафиолета и расшифровки электронных спектров и их связи с особенностями электронной структуры металлических объектов и решить следующие задачи:

- разработать конструкцию и собрать твердотельный ионный источник с сепаратором масс. Получение ионов тугоплавких металлов-ионов ниобия.
- изучение имплантации ионов ниобия в поверхностный слой монокристалла молибдена.
- изучение изменения поверхностной концентрации атомов ниобия в процессе высокотемпературного прогрева ионно-имплантированного молибдена. Определение интервала температуры при котором поверхностная концентрация легирующего элемента максимальна.
- проведение сравнительных исследований измерения квантового выхода монокристалла и сплава до и после имплантации.
- проведение сравнительных исследований измерения работа выхода до и после имплантации атомов ниобия.
- проведение сравнительных исследований измерения фотоэлектронной работы выхода, квантового выхода и обогащение поверхностного слоя сплавов, полученных ионным легированием и традиционным способом.

ГЛАВА 1.

КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§ 1.1. Изменение физико-химических свойств поверхностного слоя металлов при ионном легировании

Известно, что методом ионной имплантации вводится любая примесь в любой материал в контролируемом количестве [1-3]. В результате процесса внедрения в поверхностном слое толщиной до сотни нанометров, а в ряде случаев в тысячи (в зависимости от энергии ионов) нанометров может быть получена достаточно высокая концентрация атомов вводимой примеси. При внедрении ускоренного иона в металлическую матрицу он теряет свою энергию E из-за упругих соударений с атомами подложки (ядерные потери E_n) и из-за неупругого взаимодействия с электронами (электронные потери E_e). При соударении внедряемого иона с атомами матрицы он может передать этому атому энергию существенно превышающую пороговую энергию смещения атома с места его расположения в кристаллической решетке подложки E_α . Поэтому первично выбитый атом отдачи, обладая достаточно большой энергией, может инициировать развитие целого каскада столкновений, сопровождающегося смещением большого числа атомов матрицы. Столкновительная фаза каскада развивается в течение времени порядка 10^{-13} сек [4], при этом в твёрдом теле образуется большое число дефектов типа вакансий и междоузельных атомов. Энергия первично выбитого атома распределяется между атомами в каскаде и средняя кинетическая энергия в нём начинает превышать среднюю потенциальную энергию, в результате, которого микро область подложки вокруг каскада оказывается в возбуждённом состоянии. Всё это обуславливает развитие стадии спонтанной рекомбинации каскада. В металлах большинство близко расположенные междоузельные атомы и

вакансии (пары Френкеля) рекомбинируются за время 10^{-12} сек [3]. В общем случае характер развития процессов атомных смещений в металлических матрицах зависит от энергии и массы внедряемого иона, от массы атомов матрицы и её плотности. При внедрении в металлические матрицы тяжелых атомов металла с энергией ~ 100 кэВ образуются плотные высокоэнергетические каскады столкновений, в объеме которых все атомы обладают большой кинетической энергией. Плотность энерговклада может существенно превышать 1эВ/атом.

Одним из направлений исследований ионной имплантации является образование большого количества радиационных повреждений в имплантированном слое. При больших дозах облучения точечные дефекты имеют тенденцию собираться в кластеры, а затем за счет роста трансформироваться в дислокационные петли, которые вызывают искажение кристаллической решетки и упрочняют металл.

Исследование модификации поверхности материалов ионной имплантацией привело к обнаружению так называемых эффектов дальнего действия, т.е. изменению свойств материалов на глубине значительно (на несколько порядков) превышающей глубину проникновения ионов. В [5] обсужден механизм ускоренной диффузии примеси, возможный при больших плотностях тока, когда достигается столь высокая концентрация примесей, что их взаимодействие приводит к выталкиванию примесей из имплантированного слоя в глубь образца. Рассмотрим новый механизм образования дислокационной структуры на глубине до 100 мкм под поверхностью, облучаемой ионным пучком. Внедренные в матрицу примеси имеют атомные объемы, отличные от объема собственного атома решетки, поэтому вокруг каждого примесного атома образуется поле упругих напряжений, приводящее к их взаимному отталкиванию. Указанное взаимодействие характерно для любых примесей, но по-видимому, наиболее четко проявляется для химически неактивных примесей. В этой модели

предполагается, что взаимодействие примесей друг с другом, а также с решеткой матрицы носит упругий характер и энергия взаимодействия двух примесных атомов представляющих собой жесткие включения в материал согласно работе [6] равна:

$$\Phi = 2\beta E_g \left(\frac{R}{r} \right)^6 \quad (1.1.1)$$

где, E_g – энергия внедрения атома примеси в решетку; R – радиус атома примеси; r – расстояние между атомами примеси; $\beta = 7,5 (1-\nu) / (4-5\nu)$; ν – коэффициент Пуассона среды. Данное взаимодействие изменяет химический потенциал μ примеси и добавка к химическому потенциалу [6] равна:

$$\Delta\mu = \frac{4\pi R^6}{3} c (2\pi\beta E_g T)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.2)$$

где, c – концентрация примесей.

Известно, что градиент химического потенциала обуславливает силу, действующую на примесь, в результате которой образуется дополнительный поток примесных атомов в сторону убывания их концентраций. В этом случае глубина проникновения примеси превышает глубину проникновения при обычной диффузии на $7 \div 10$ раз [6].

Следующим явлением возникающим при ионной бомбардировке является рождение петель дислокации. Для объяснения этого явления в [7] предполагается, что давления создаваемые в каскадах атомных столкновений служат источниками дислокационных петель. Вынос дислокационных петель из слоя, где они образуются, в глубь кристалла, происходит вследствие упругих волн возникающих в каскадах атомных столкновений или при аннигиляции дефектов. Максимальная глубина Z_ϕ проникновения петель и образование дислокационной структуры медленно растет с ростом дозы облучения. В эксперименте увеличение дозы на два порядка увеличивает Z_ϕ в ~ 2 раза [5].

В настоящее время вызывает большой интерес явление дальнего действия т.е., изменения происходящие в твердых телах при ионной бомбардировке. Эти изменения наблюдаются в глубинах, превосходящих глубину проникновения ионов на несколько порядков. Наибольших глубин, вплоть до ~ 100 мкм достигает дислокационная структура образующаяся при ионном облучении [8]. В ряде работ [9,10,11] обнаружено, что помимо общего увеличения числа дислокаций по толщине облученной фольги, обнаружено скопление дислокаций у поверхностей образца, в том числе и у необлученной поверхности. В литературе выдвигается два объяснения образованию дислокаций на больших глубинах: либо перенос дефектов в глубь образца [10], либо перенос энергии в виде упругих волн на большие расстояния и последующее образования дислокаций или других дефектов за счет перенесенной туда энергии [12]. В работе [8] предложен новый механизм образования дефектов на больших глубинах, в том числе в зернах, граничащих с облучаемыми. Известно, что дефекты кристалла, как точечные, так и более сложные, например, дислокации, имеют значительную потенциальную энергию. Так, типичная энергия межузельного атома равна $U_i \approx 5$ эВ, а энергия дислокационной петли радиусом $R=5$ нм составляет $U_e = Gb^2R \approx 1$ кэВ (G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса), т.е. перенос дефектов является также переносом энергии. Кроме того, при выходе точечного дефекта или петли дислокации на свободную поверхность выделяется энергия, равная энергии аннигиляции дефекта и его изображения. Можно предположить о том, что энергия, перенесенная на значительные глубины в виде потенциальной энергии дефекта, может трансформироваться у противоположной поверхности образца или у границы зерен в энергию упругой волны, которая способна вызывать образование дефектов у поверхности за счет нетермического процесса. Видно, что механизм, предложенный в [8] является некоторой комбинацией механизмов описанных выше. В работе [13] анализируются существующие

модели объясняющие эффекта дальнего действия, который проявляется в виде:

1. аномально глубокое проникновение имплантируемых атомов вглубь образца, в некоторых случаях на 2-3 порядка превышающее длину пробега ионов;
2. образование дислокационной структуры на глубинах на 3-4 порядка больше чем пробеги ионов;
3. эмиссионные явления на обратной, необлученной поверхности.

Таким образом, поверхность является источником точечных дефектов, по-видимому преимущественно межузельных атомов. Проблема переноса энергии, сведенная к переносу дефектов, не вызывает трудностей. Известно, что дислокационные петли размером ~ 50 нм перемещаются за счет создаваемого ими же поля напряжения на расстояния вплоть до сотен мкм [8]. Возможна также диффузия межузельных атомов наиболее подвижных дефектов [10]. Энергия активации миграции межузельных атомов в металлах составляет $\sim 0,1$ эВ, а в полупроводниках несколько больше. При комнатной температуре коэффициент диффузии межузельных атомов $D_i = 10^{-4}$ см²/с, т.е. уже через $\tau \approx 100$ с межузельные атомы проникают на глубину $\sim \sqrt{D\tau} \approx 0,1$ см [8]. Следует отметить, что число точечных дефектов необходимых для образования дислокационной структуры значительно меньше, чем число бомбардирующих ионов. Можно провести оценку числа межузельных атомов, которые образуют дислокации. Полагая, что дислокация—это встроенные атомные плоскости, созданные из межузельных атомов, можно оценить их концентрацию: $C_i \approx \rho/a$, где, ρ - плотность дислокаций, a -размер атома. При $\rho = 10^{10}$ см⁻² и $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см $C_i = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Если глубина слоя у поверхности, где образуются дислокации, составляет ~ 1 мкм, то число межузельных атомов на единицу поверхности составляет $\sim 3 \cdot 10^{13}$ см⁻², что значительно меньше числа бомбардирующих ионов.

Как показано в [14], при имплантации ионов Ni⁺ с энергией 50 кэВ в нержавеющую сталь с дозой $D = 10^{18}$ см⁻² глубина проникновения ионов

никеля составляет доли мкм, а увеличение микротвёрдости наблюдается в слое на два порядка большей толщины (~60 мкм). В этой работе распределение ионов Ni было измерено с помощью оже – анализа при последовательном стравливании слоев ионами аргона (Ar⁺) и измерением микротвёрдости в этом же образце стали. Изменение микротвёрдости стали на значительной глубине авторы работы [14] объясняют тем, что вследствие радиационно – стимулированной диффузии точечных дефектов и образования дислокационных петель, которые вызывают искажение решетки и упрочняют металл. Таким образом, в процессе бомбардировки ионами с энергией в несколько десятков кэВ создается поток междоузельных атомов в глубь образца к свободным поверхностям и дислокациям, вызывая их переползание. Процесс создания дополнительных вакансионных дефектов, образованных не в каскаде соударений, а на существенно больших глубинах в результате взаимодействия дислокаций при их переползании является характерным для ионного облучения [14,15].

Определенный интерес вызывает изучение подвижности дислокаций в условиях низкотемпературного облучения материала. Кроме классического механизма подвижности дислокаций, существует механизм связанный с поглощением дислокацией точечных дефектов: вакансий и междоузельных атомов. Этот механизм является определяющим в облучаемом материале, поскольку облучение создает неравновесные концентрации точечных дефектов, вследствие чего при повышенных температурах возникают диффузные потоки вакансий и междоузельных атомов к дислокации. В [16] на основании модельных расчетов показано, что в условиях низкотемпературного облучения подвижность дислокаций определяется поглощением точечных дефектов и практически не зависит от температуры.

В последнее время большое внимание уделяется к компьютерному моделированию каскада столкновений ускоренных ионов в металлическую матрицу. Как показано в работе [17] аналитические методы расчета

каскадных процессов и простые модели дают многократно завышенные оценки для числа дефектов, выживших в каскаде. Наиболее продуктивный метод компьютерного моделирования, применяемый для описания первичных повреждений в каскаде атом-атомных столкновений-метод молекулярной динамики (ММД). В ММД учитывается взаимодействие налетающей частицы или атома отдачи со всеми атомами. Основным результатом ММД: число пар Френкеля, «выживших» по окончании каскада, на порядок меньше предсказываемого NRT-стандартом. В работе [18] предпринята попытка моделировать методом молекулярной динамики процесс разрушения при одноосном растяжении в модельных металлах с ГПУ решеткой (на примере титана). Анализ атомной структуры кристаллита показал, что после ионного облучения микротрещина залечивается по вакансионному механизму с образованием в конечном состоянии цепочки микропор. При этом распространения области, обогащенной дефектами, вглубь кристаллита не происходит, образование дислокаций не наблюдается. При увеличении интенсивности ионного облучения возможно уменьшение размеров микропоры либо ее полное залечивание. Таким образом, ионное облучение способствует переходу системы к более устойчивому состоянию.

Метод баллистического Монте-Карло с динамическим изменением состава [19] позволяет рассчитать изменение состава многослойного многокомпонентного материала при его модификации ионным пучком, т.е. в процессе ионной имплантации и спрогнозировать получение структур с заданным элементным составом посредством ионного облучения материала, подбирая энергию и дозу облучения. Исследование физических особенностей получения таких материалов, возможно осуществить при объединении разных компьютерных методов, например, баллистического Монте-Карло и решения систем кинетических уравнений [20].

Выводы по главе 1

Из анализа литературы по имплантации ионов металлов в металлические подложки и составленного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Установлена, что методом ионной имплантации можно вводить любую примесь в любой материал в контролируемом количестве. Соударение внедряемого иона с атомами матрицы инициирует развитие целого каскада столкновений, при этом в твердом теле образуется большое число дефектов типа вакансий и междоузельных атомов.
2. Установлена, что при формировании поверхностных сплавов с кристаллической структурой пересыщенных твердых растворов методом ионной имплантации выделяются два крайних случая имплантации: а). Имплантация малых (менее 10^{16} ион см^{-2}) доз ионов легирующего элемента в кристаллические матрицы. При этом образуются разбавленные (с атомной концентрацией $\sim 1\%$) ионно-имплантированные сплавы, обладающие кристаллической структурой, а концентрация растворенных в решетке легирующих атомов можно значительно превышать пределы их равновесной растворимости. б). При имплантации больших доз ионов легирующего элемента в ионно-имплантированном сплаве могут образовываться новые фазы в кристаллической структуре сплава или может формироваться аморфная структура.
3. При изучении имплантации ионов с большими дозами облучения обнаружено, что точечные дефекты имеют тенденцию собираться в кластеры, которые приводят к образованию дислокационных петель. Дефекты такого типа искажают кристаллическую решетку и упрочняют металл.
4. При ионной имплантации вместе с атомами мишени происходит выбивание и атомов имплантируемого элемента, т.е. происходит процесс их распыления, который накладывает ограничение на количество внедряемых

ионов. Экспериментально установлено, что в процессе имплантации верхний предел имплантированной примеси ограничен 20-50 ат%. Такую концентрацию ионно-имплантированного металлического элемента можно получить при дозах облучения 10^{17} - 10^{18} ион см⁻²

5. Прогнозирование получения метастабильного твердого раствора замещения методом ионной имплантации производится на основе модифицированного эмпирического правила Юм-Розери, согласно которому при имплантации малых доз ионов в металлическую матрицу будут образовываться твердые растворы замещения, если радиус внедряемого атома отличается не более чем на 15-40% от радиуса атома матрицы, а также электроотрицательности этих атомов различаются не более чем на $\pm 0,7$. Видно, что при этом методе получения твердых растворов замещения границы правил Юм-Розери значительно расширены по сравнению с его применением при традиционных способах образования твердых растворах.

6. Показано, что в результате ионной имплантации в поверхностном слое твердого тела создаются условия, способствующие протеканию реакций между атомами внедренной примеси и атомами матрицы, т.е. облучая данное твердое тело ионами нужного нам элемента можно синтезировать соединения, которых не могут быть получены другими методами. Таким образом, использование ионной имплантации для модифицирования физико-химических свойств металлической поверхности дает уникальные возможности получения равновесных и метастабильных твердых фаз.

7. Послойным элементным анализом ионно-имплантированных образцов титана методом оже-спектроскопии и распылением ионами аргона установлено, что максимальное содержание палладия наблюдается на расстоянии $\sim 100 \text{ \AA}$ от поверхности при облучении ионами с энергией 40 кэВ, и $\sim 200 \text{ \AA}$ для энергии ионов 90 кэВ, т.е. глубина образования максимальной концентрации легирующего металла в подложках из металла

зависит в основном от энергии бомбардирующих ионов. Кроме того показано, что с увеличением дозы облучения палладия от 10^{16} ион.см⁻² до 10^{17} ионсм⁻² наблюдается постепенное обогащение поверхностного слоя титана палладием с изменением фазового состава поверхности, в результате которого осуществляется переход от образования соединений титана с палладием (Ti_2Pd , $TiPd_2$) к формированию металлической пленки палладия в титане.

8. Обнаружено, что в пленках алюминия после имплантации в них ионов никеля образуется фаза Al_3Ni , причем при фиксированной дозе ионов большая часть этой фазы находится в приповерхностной области подложки. Также показано возможность формирования наноразмерных интерметаллидных фаз Ni_3Al , $NiAl$ и твердого раствора переменного состава системы $Ni - Al$. Причем, в зависимости от того, какой из этих металлов (Ni или Al) является подложкой, а другой источником ионов, в их поверхностном слое формируются наноразмерные интерметаллические соединения типа Ni_3Al , $NiAl$ или Al_3Ni .

9. Из анализа литературы следует, что основная доля экспериментальных работ по имплантации ионов металлов в металлические подложки посвящена либо к изучению коррозионной стойкости полученной системы, либо к повышению их микротвердости.

10. В литературе практически отсутствуют работы посвященные к получению сплавов на основе тугоплавких металлов методом ионного легирования.

11. В литературе практически отсутствуют работы по исследованию электронной структуры, эмиссионных и адсорбционных свойств, ионно-имплантированных металлических систем.

Постановка задачи

На основании анализа литературы по имплантации ионов металлов в металлические мишени и сделанных выводов по обзору литературы были поставлены следующие задачи:

- 1.** Разработать и собрать конструкцию твердотельного ионного источника с сепаратором масс для получения низкоэнергетических ионов тугоплавких металлов.
- 2.** Получение ионов тугоплавких металлов и проведение их имплантации в тугоплавкие металлы.
- 3.** Определение изменения концентрации легирующих элементов снятием оже-спектров и их количественной обработкой.
- 4.** Изучение изменения поверхностной концентрации атомов легирующих элементов в процессе высокотемпературного прогрева сплавов полученных ионным легированием и традиционным способом на основе тугоплавкого металла. Определение интервала температуры, при котором, поверхностная концентрация легирующего элемента изменяется максимально.
- 5.** Распределения фотоэлектронов ионно-имплантированного кристалла с особенностями электронной структуры металла-подложки и имплантированного металла.
- 6.** Изучение кривых спектрального распределения квантового выхода ионно-имплантированного кристалла.
- 7.** Изучение изменения работы выхода до и после легирования тугоплавкого металла в монокристаллический образец.

ГЛАВА 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования изменения элементного состава, эмиссионных параметров, фазового состояния, изменения концентрации легирующих элементов в зависимости от температуры, а также изменения электронной структуры в зависимости от концентрации легирующего элемента в поверхностном слое ионно-легированного тугоплавкого металла нами была сконструирована и изготовлена цельнометаллическая сверхвысоковакуумная многофункциональная экспериментальная установка с безмасляной откачкой. Она сочетает несколько методов анализа поверхности твердого тела. Также, была модернизирована измерительная камера экспериментальной установки описанной в [22] и предназначенная для комплексных фотоэмиссионных исследований поверхности металлов и сплавов.

Опыт показывает, что чем больше узлов, швов и уплотнителей в экспериментальной установке тем труднее получение сверхвысокого вакуума в камере прибора. Это в первую очередь относится к прибору, где снимаются фотоэмиссионные спектры для анализа изменения электронной структуры поверхностного слоя. Они очень чувствительны к состоянию исследуемой поверхности. В экспериментальной установке, где проводятся фотоэмиссионные исследования мы ограничились совмещением самых необходимых узлов: Оже анализатор, анализатор фотоэлектронов, масс-спектрометр типа МХ-7304, источник ионов тугоплавких металлов. Тем самым мы обеспечили в камере установки получение давления остаточного газа $\sim 5 \times 10^{-11}$ - 2×10^{-10} Торр при рабочем режиме. Данное вакуумное условие достаточно для проведения одной серии измерений. Как показывает опыт, по мере осаждения чужеродных атомов из состава остаточного газа

сглаживается тонкая структура кривых электрического распределения фотоэлектронов $N(E)$ - фотоэлектронного спектра, свидетельствующего об очень чувствительности обнаруженных пиков в спектре $N(E)$ к чистоте исследуемой поверхности.

Экспериментальный прибор, схематический разрез которого приведен на рис.2.1.1. включает в себе следующие методы исследования: электронная оже-спектроскопия, масс-спектрометрия, имплантация ионов тугоплавких металлов.

Экспериментальная установка имеет следующие технические характеристики:

- намотанным на установку ленточным нагревателем прогревается до 300-350 °С

- в одном цикле в манипулятор прибора монтируются три катодных узлов с образцами и осуществляется автономный их прогрев электронной бомбардировкой. Такая система позволяет осуществить длительный высокотемпературный (2200-2500 К) прогрев каждого образца в отдельности.

- контроль элементного состава исследуемой поверхности осуществляется как при комнатной температуре, так и при прогревом образце до - 2000 К.

- не нарушая вакуумные условия в камере прибора с помощью манипулятора образцы поочередно подводятся в оптический центр анализаторов или на против соответствующего метода исследования.

§ 2.1. Конструкция многофункциональной сверхвысоковакуумной установки

Все узлы экспериментальной установки изготовлены из нержавеющей стали марки X18H10T. В качестве изоляторов использованы кварцевые трубки и шайбы, также вакуумные керамические шайбы и трубки марки 22ХС. Все швы сварены аргонно-дуговой сваркой. Место соединения узлов на фланцах изготовлены в виде канавочно-клиновой формы [23,24]. В качестве уплотнителя использовалась безкислородная медь марки М1 с толщиной 0,5-2 мм. Канавочно-клиновое соединение благодаря высокой надёжности герметичности стыка, удобству сборки и обслуживания получили широкое распространение в вакуумной технике.

Схематический разрез камеры экспериментальной установки представлен на рис. 2.1.1, где основными узлами являются: 1 - Оже-электронный анализатор, 2 - масс-спектрометр типа МХ-7304, 3,6 - смотровые окошки, 4- цилиндр Фарадея, 5 - испаритель, 7 - ионно-аргоновая пушка, 8 - твердотельный ионный источник с сепаратором масс, 9 - катодные узлы с исследуемыми образцами.

Юстировка исследуемого образца в оптический центр Оже-анализатора контролируется с помощью окошки 6. Окошка 3 позволяет производить юстировку образцов на коллектор 4 (цилиндр Фарадея) в режиме измерения термоэмиссионного тока.

Вкратце рассмотрим конструкцию и назначение основных узлов экспериментальной установки.

Оже-электронный анализатор

Контроль химического состава поверхности исследуемых объектов был осуществлен квазисферическим 120-градусным четырехсеточным Оже-

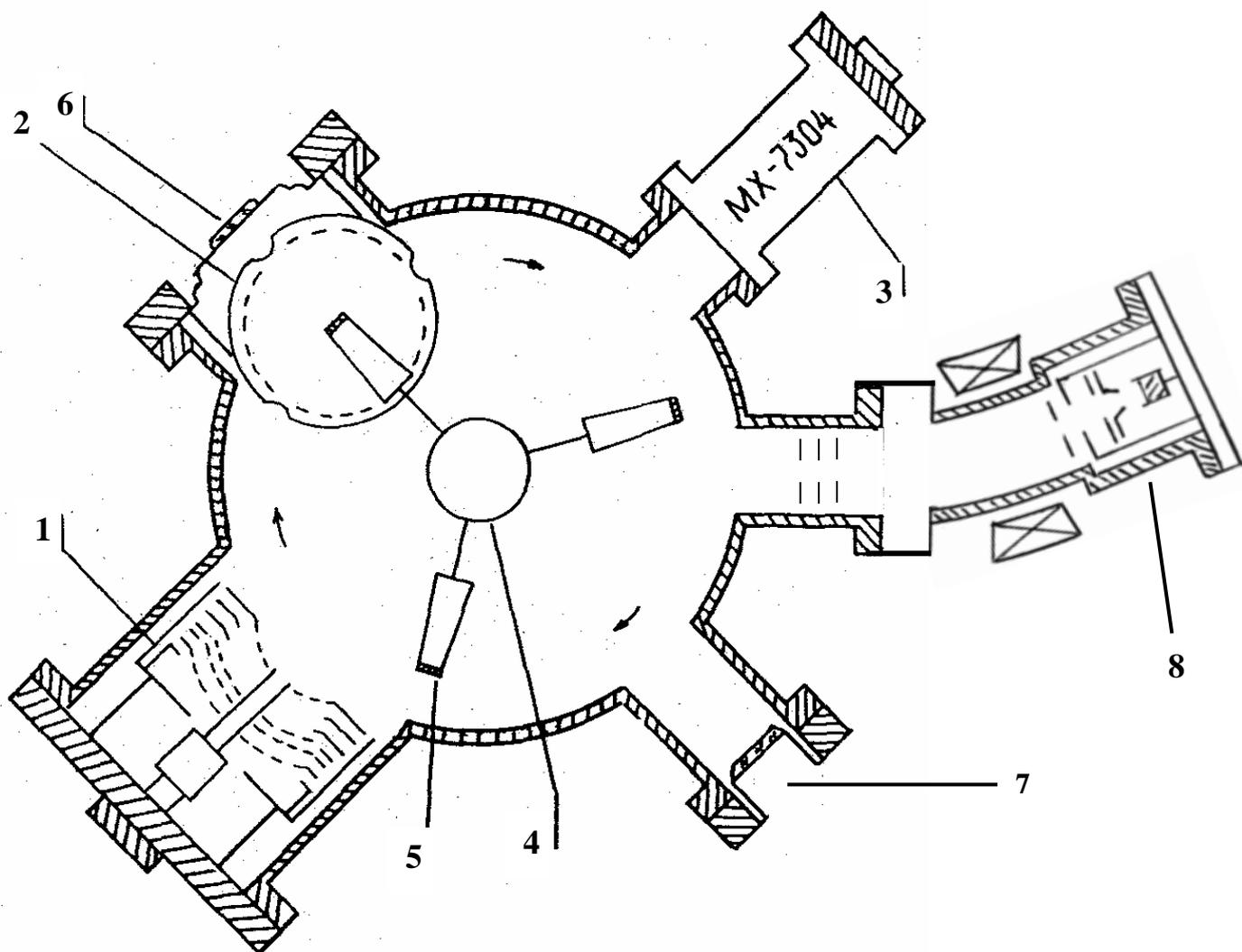


Рис.2.1.1 1-Квазисферический четырехсеточный оже-анализатор; 2-Анализатор фотоэлектронов; 3- Масс-спектрометр типа MX-7304; 4-Вращающаяся (манипулятор) система; 5-Образец; 6-Окно из MgF_2 ; 7-Смотровое окно; 8-Твердотельной источник ионов.

анализатором с задерживающим потенциалом. Данный тип анализатора конструктивно удобен для совмещения с такими методами, как масс-спектрометрия, имплантация ионов тугоплавких металлов в металлы, определение концентрационных профилей распределения легированных ионов, измерения термоэмиссионных параметров, а также для одновременного исследования нескольких образцов в одинаковых условиях, кроме того, этот тип анализатора имеет высокую светосилу и достаточно хорошее разрешение 0,2-0,3%.

В работах [25,42,27] исследованы возможности получения высокого разрешения в квазисферических электронных Оже-анализаторах. Максимальное энергетическое разрешение в этом типе анализатора достигается выбором соотношения радиусов кривизны первой и третьей анализирующей сеток, которое должно быть $R1/R3 = 2$. [26], а также установлением образцов в оптический центр анализатора. Небольшое отклонение электронного пучка от центра приводит к ухудшению разрешения анализатора [27].

Все требования к конструкции Оже-анализатора были учтены, при его сборке. Монтажные кольца анализатора (держатели сеток) были выточены из нержавеющей стали со следующими внутренними диаметрами соответственно 40:55:75: 88:93:99 мм, а наружные диаметры всех колец 116 мм, их толщина составляет ~ 1 мм. Дрейфовое пространство между первой и третьей сетками создается дополнительным монтажом двух колец с внутренними диаметрами : 55 и 75 мм, но без сеток. Радиус кривизны первой сетки равен $R1 = 52$ мм. Расстояние между первой и второй сетками ~ 4 мм, между двумя анализирующими сетками ~ 1 мм, а между четвертой сеткой и коллектором ~ 4 мм. Четвертая сетка является электростатическим экраном для уменьшения паразитного сигнала в цепи коллектора. Сетки анализатора изготовлены из молибдена с прозрачностью ~ 80 %. Энергетическое разрешение анализатора, вычисленное как $\Delta E/ E_p \times 100$ %

в интервале ускоряющего напряжения 1000В - 1500В равнялось 0,2% , здесь ΔE полная ширина на полувысоте (ПШПВ) пика упругоотраженных электронов, E_p - энергия первичного пучка. Сетки анализатора и электронная пушка (ЭП) крепятся на большой фланец с помощью траверсов. Электронный луч от ЭП фокусируется на оптический центр анализатора, куда вставляется мишень. В качестве источника электронов нами использована электронная пушка от промышленной электронно-лучевой трубки типа 5Л038И с импрегнированным катодом. Диаметр электронного пучка составляет $\sim 1,5$ мм при токе $10 \div 20 \mu\text{A}$. Энергия первичного пучка электронов изменялось в диапазоне от 500 эВ до 2000 эВ. В работе мы использовали в основном $E_p = 1500$ эВ. Во избежание влияние облетных электронов из ЭП, анализатор и ЭП имеют отдельную экранировку. Электронный пучок на поверхность мишени падает по нормали.

2.1.2. Твердотельный источник ионов

Для получения и имплантации ионов тугоплавких металлов в тугоплавкие металлы нами использована твердотельная ионная пушка*, схематический разрез, которого приведен на рис.2.1.2, где: 1 - имплантер (испаритель) , 2 - промежуточный анод, 3 - кольцевой катод, 4 - формирующие электроды, 5 - электромагнитный сепаратор, 6 - дополнительный формирующий электрод, 7 - система отклоняющих пластин, 8 - мишень. Все пластины и электроды ионной пушки изготовлены из отожженной вакуумной нержавеющей стали за исключением чашечки для помещения испарителя, который изготовлен из отожженного тантала и молибденового прутка. Кольцевой катод изготовлен из проволоки вольфрам-рениевого сплава $\varnothing 300 \mu\text{к}$. Работа твердотельной ионной пушки основана на ионизации электронным ударом атомов рабочего вещества. Испарение имплантера происходит в результате

теплового воздействия сфокусированного на металл- эмиттера электронного пучка. Задавая мощность электронного пучка можно поддерживать определенное оптимальное давление паров рабочего вещества в ионизационном пространстве.

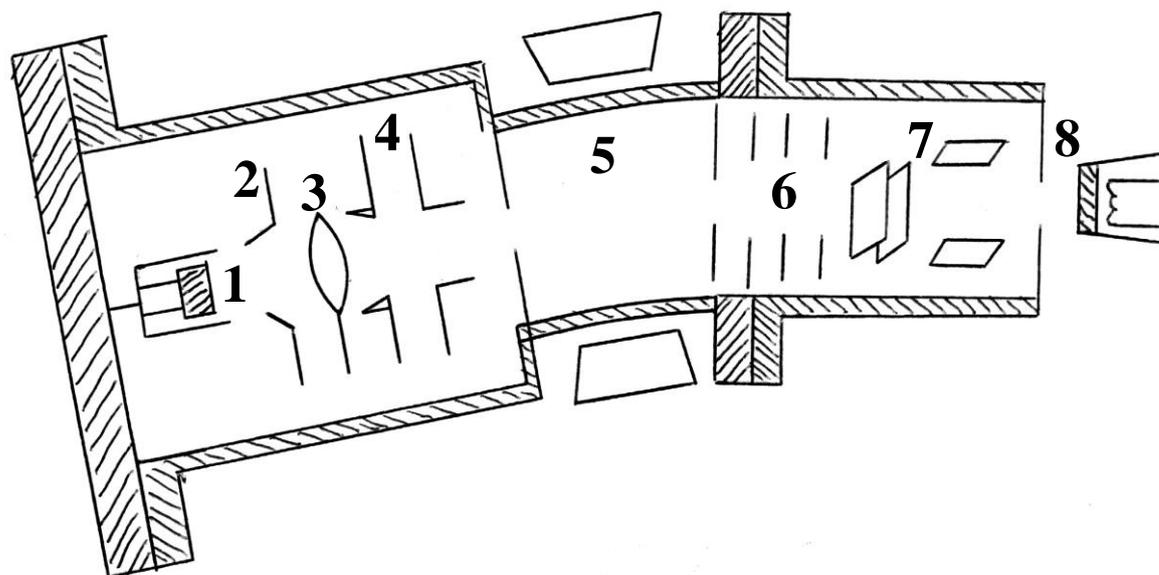


Рис. 2.1.2 Схема твердотельного источника ионов.

1 - имплантер (испаритель) , 2 - промежуточный анод, 3 - кольцевой катод, 4 - формирующие электроды, 5 - электромагнитный сепаратор, 6 - дополнительный формирующий электрод, 7 - система отклоняющих пластин, 8 - мишень.

Ускоренные до ~ 4 кВ электроны, проходя вдоль оси анодно-ионизационной камеры ионизируют атомы имплантера, испаренные из металлического образца циркония или молибдена – эмиттера ионов.

При использовании тугоплавких металлов в качестве эмиттеров ионов следует особо обратить внимание на наличие в них легко испаряемых примесей. Даже, в хорошо очищенных зонной плавкой монокристаллах в начальной стадии работы источника могут наблюдаться в большом количестве ионов примесных элементов. При этом ток примесных ионов значительно превышает ток ионов основного вещества.

В связи с этим обстоятельством, чистые образцы металлов-эмиттеров после их длительной тренировки в рабочем режиме могут обеспечить преимущественный выход ионов рабочего вещества.

Одним из способов распознавания примесей является наблюдение динамикой роста ионного тока от мощности электронного луча источника $I_i = f(Wэ)$. Пики примесей в зависимости $I_i = I_i(Wэ)$ появляются еще до достижения рабочего режима по мощности, тогда как ионы рабочего вещества при этом отсутствуют.

В исследованиях по имплантации ионов металлов на металлические поверхности возникает необходимость сепарации образующих ионов. Она дает возможность несколько ослабить требования к чистоте имплантера и вакуумных условий в момент имплантации. Дело в том, что за счет разогрева электродов в камере ионного источника существенно ухудшается вакуумное условие и в ионизирующем пространстве образуются ионы различных типов, которые одновременно направляются на поверхность мишени. Для отделения ионов эмиттера от ионов примесей нами сконструирован и изготовлен электромагнитный сепаратор ионов.

Диаметр входного и выходного щелей сепаратора составляет ~ 8 мм. После формирования ионного пучка фокусирующей диафрагмой ионный пучок поступает в пространство электромагнитного сепаратора. Ионы выходящие из сепаратора дополнительно формируются системой электродов и отклоняющих пластин. Твердотельный источник ионов позволяет получать пучки ускоренных ионов тугоплавких металлов Mo, Nb, Zr, и т.д. Источник хорошо совмещается с остальными измерительными блоками высоковакуумной экспериментальной установки, не требуется дополнительная система откачки и отличается высокой стабильностью и монокинетичностью ионного пучка.

Конструкция данной ионной пушки позволяет фокусировать ионный пучок на расстояние 25-30 см. При оптимальном режиме работы ионной пушки, ионный ток на мишени составляет $\sim 3 \times 10^{-8}$ А.

2.1.3. Масс – спектрометрия

Химический состав остаточного газа и продуктов испарения в процессе прогрева экспериментальной установки и исследуемых образцов анализируется с использованием масс-спектрометра типа МХ-7304. Масс-спектрометр соединен в камеру экспериментальной установки через фланец ДУ-50. Масс-спектрометр является прибором динамического типа принцип действие, которого основан на том, что при прохождении ионов анализируемого вещества в поперечном гиперболическом высокочастотном электрическом поле ионы определенной массы имеют ограниченную амплитуду колебаний. Эти ионы собираются коллектором и их интенсивность регистрируются. Превращение молекул анализируемого вещества в ионы происходит в источнике ионов электронной бомбардировкой. Сфокусированный в источник ионов пучок поступает в поле анализатора масс. Анализирующее поле создается системой электродов, состоящей из заземленного стержня, установленного внутри углового электрода на изоляторах. Коллектором для ионов, выходящих из анализатора является первый диод вторично электронного умножителя (ВЭУ). Коэффициент усиления ВЭУ зависит от напряжения его питания, которая может изменится в пределах от -2 кВ до -4 кВ. Разрешающая способность масс-спектрометра на уровне 50% интенсивности линии составляет 2М. Порог чувствительности по аргону не менее 2НРа с диапазоном измеряемых масс $1 \div 200$.

2.1.4 Манипулятор с исследуемыми объектами

Манипулятор состоит из следующих основных частей: сильфона из нержавеющей стали, двух вакуумных немагнитных подшипников, ось которых проходит по оси подшипников, прикрепленных на оправу и скрепленных на траверсы, вращающей и фокусирующей системы. Извне, с помощью сильфона и коленчатообразной части манипулятора регулируется вращение оси. При этом не нарушаются вакуумные условия в камере установки. На другом конце оси установлена оправка из нержавеющей стали. На оправку смонтированы три подогревателя в отдельности. На каждый подогреватель надевается катодный узел в виде усеченного конуса с плотно приваренным к нему кристаллом. Количество катодных узлов ограничено количеством металлокерамических вводов. С помощью сильфонного устройства и подшипниками манипулятор с катодными узлами вращается на 360° . Это обеспечивает пребывание каждого исследуемого образца на против соответствующего метода исследования или в центре анализаторов. Монтаж трех и более образцов в манипулятор дает возможность проведение сравнительных экспериментов в одинаковых вакуумных условиях, а также использовать один из кристаллов в качестве тест-объекта, или же эталона при количественной обработке Оже и фотоэлектронных спектров.

2.1.5 Блок анализатора фотоэлектронов

При выборе анализатора фотоэлектронов мы исходили из следующих требований: 1. анализатор имел большую светосилу; 2. высокую разрешающую способность ($\Delta E \sim 0,1$ эВ) в диапазоне энергии фотонов $\sim (4 \div 10)$ эВ; 3. совместимость анализатора фотоэлектронов с другими методами исследования поверхности кристаллов и блоком твердотельного ионного источника, а также измерение фотоэмиссионных параметров образцов в ближнем ультрафиолетовом диапазоне излучения; 4. Возможность исследовать монокристаллические, поликристаллические и

пленочные объекты. Вышеперечисленные требования хорошо удовлетворяются сферическим анализатором Лукирского. Кроме этого этот тип анализатора легко изготавливается и в литературе хорошо изучено соотношение размеров кристаллов и самого анализатора, распределение потенциалов в межэлектродном пространстве [29,30].

Для изготовления сферического анализатора нами использовались две полусферы, соединенные друг с другом. В передней сфере вырезано отверстие диаметром 10 мм для введения потока излучения. В другой полусфере имеется прорезь шириной 15 мм для перемещения и установления исследуемого образца в оптический центр анализатора. Диаметр сферы 90 мм. В анализаторе установлена молибденовая сферическая сетка диаметром 84 мм. Прозрачность сетки составляет 80%. Она служит для снижения обратного тока с коллектора на мишень. Размеры коллектора и сетки подобраны так, чтобы соблюдалось условие 10:1 с диаметром объектов исследования. Диаметры кристаллов, исследованных нами образцов составляет 8 мм. В некоторых случаях он составляет 9-10 мм. Как указано в [29], при соблюдении вышеуказанных соотношений диаметра образцов и сферы анализатора энергетическое разрешение анализатора фотоэлектронов не превышает $\sim 0,1$ эВ. Оценка энергетического разрешения по наклону вблизи уровня Ферми кривых энергетического распределения фотоэлектронов снятых в этом анализаторе с поверхности граней (100), (111) и (110) Nb при $h\nu=8,4$ эВ и 10 эВ показало, что оно не превышает 0,15 эВ. В качестве источника излучения нами использовались криптоновая и ксеноновая лампы. Они устанавливались в откачиваемый патрон (камеру). Камера с лампой уплотняется на большой фланец на против магний-фторового окошко. На этот же фланец вмонтирован анализатор фотоэлектронов. Откачивая до давления остаточного газа $\sim 10^{-5}$ Торр камера-патрон охлаждается проточной водой.

§ 2.2. Вакуумная система

Блок схема вакуумной системы экспериментальной установки представлена на рис 2.2.1. Предварительная откачка камеры до давления остаточных газов $\sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ Торр производится двумя цеолетовыми насосами типа ЦВН-1-2. Они подключаются к системе последовательно. Затем включается магниторазрядный насос типа НМД - 0,25 и из установки откачивается остаточный газ до давления $\sim 10^{-8}$ Торр в камере прибора. Давление остаточных газов в камере экспериментальной установки 10^{-9} Торр. достигается после тщательного прогреве при 300-350 °С всех узлов установки ленточным нагревателем в течение 14-16 часов. После прогрева катодных узлов с кристаллами достигается сверхвысокий вакуум ($P \sim (2-5) \times 10^{-10}$ Торр) в камере прибора. Магниторазрядный диодный насос НМДИ - 0,25 предназначен для откачки остаточных газов и инертных газов. Поэтому, этот насос параллельно с насосом НМД-0,25 подключается сразу же после выключения аргоновой ионной пушки.

Поскольку все узлы экспериментальной установки одновременно прогревать невозможно, при конструировании установки учтена независимая откачка и прогрев основных узлов. Это дает нам возможность повысить производительность и оперативность установки, параллельно выполнять несколько операций, как проведение измерение в камере, получение вакуума в другой части и прогрев в третьей части. Такая конструкция экспериментальной установки дает нам максимум удобств при поэтапном получении вакуума в разным участках установки.

Масс-спектрометром МХ-7304 контролируется химический состав остаточного газа. На рис. 2.2.2 представлены масс-спектры остаточных газов в камере прибора до и после прогрева экспериментальной установки. Видно, что после прогрева установки заметно уменьшается количество H_2 , CO , H_2O , CO_2 и т.д.

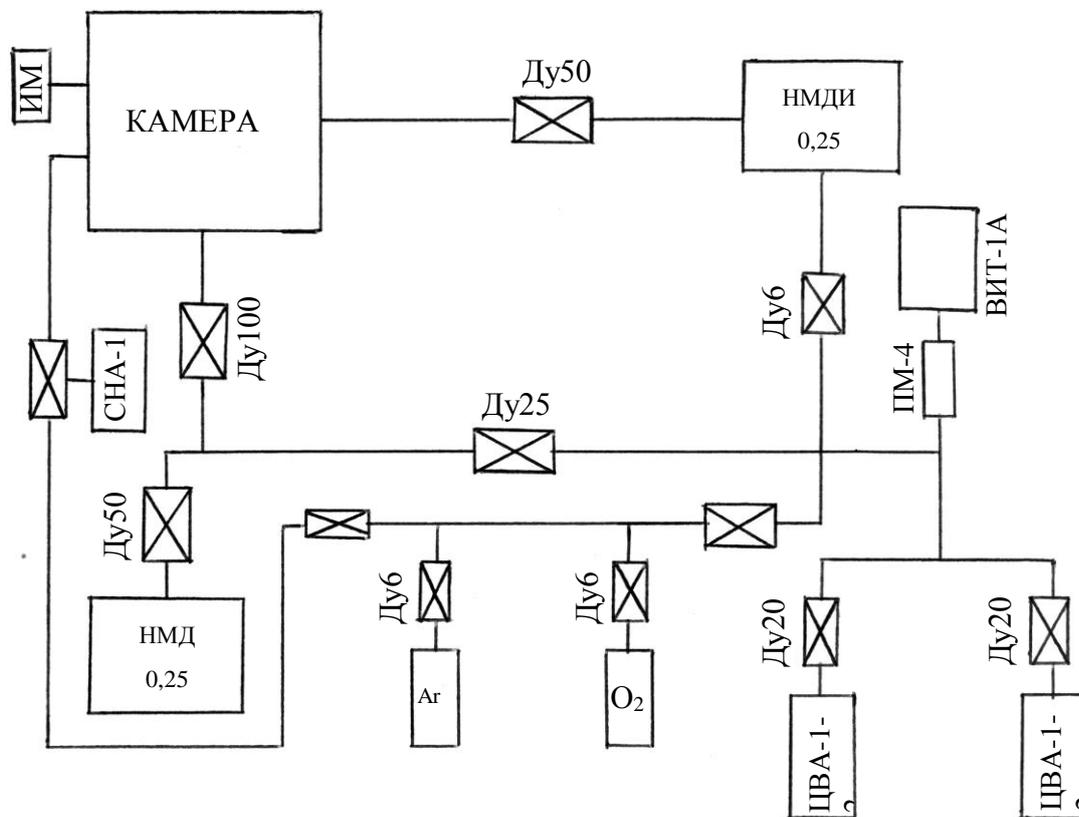


Рис. 2.2.1 Блок схема вакуумной системы экспериментальной установки.

§ 2.3. Методика изучения изменения элементного состава поверхности исследуемых объектов с помощью электронной Оже-спектроскопии

При исследовании тонкой структуры кривой энергетического распределения вторичных электронов в области неупругого рассеяния используется метод двойного дифференцирования кривой задержки. Электрическое дифференцирование кривой задержки $i_k(U_k)$ осуществляется следующим образом [31].

На коллектор анализатора вместе с напряжением $U_{к1}$ создающим задерживающее поле, подается переменное синусоидальное напряжение с малой амплитудой ΔU_0 . При этом ток в цепи коллектора будет определяться постоянным задерживающим напряжением U_k и переменным напряжением $\Delta U_0 \sin \omega t$ т. е.

$$i_k(U_k) = f(U_k + \Delta U_0 \sin \omega t) \quad (2.3.1)$$

Проводим разложение в ряд Тейлора функцию $i_k(U_k)$ (2.3.1) вблизи $U = U_k$. Если коэффициенты при первой гармонике пропорциональны функции энергетического распределения вторичных электронов $N(E)$, то коэффициенты при второй гармонике, т.е.:

$$A_2 = \left[\frac{\Delta U_0^2}{4} i_k^{(2)}(U_k) + \frac{\Delta U_0^{(4)}}{48} i_k^{(4)}(U_k) + \dots \right] \cos 2\omega t \quad (2.3.2)$$

содержит член пропорциональный.

$$i_k^{(2)}(U_k) = \frac{dN(E)}{dE}$$

При этом амплитуда переменного напряжения (U_0) должно быть значительно меньше чем постоянного т.е. $U_0 \ll U_k$. В этом случае переменное напряжение не искажает функцию распределения. Кроме этого с очень малой погрешностью можно отбросить все члены, кроме первого в коэффициенте A_2 (2.3.2.)

$$A_2 = \frac{\Delta U^2}{4} i_k^{(2)}(U_k), \text{ т.е. } A_2 \approx \frac{dN(E)}{dE}$$

Такой метод позволяет регистрировать очень слабые сигналы при наличии большого фона. Если этот фон однороден, то сигнал $\frac{dN(E)}{dE}$ на частоте 2ω будет равен нулю везде за исключением мест расположения пиков.

Блок-схема регистрации оже-сигналов, основанная на двойном дифференцировании кривой задержки, приведена на рис. 2.3.1, которая состоит из следующих узлов: 1 - генератор пилообразного напряжения для питания тормозящих сеток плавно меняющимся постоянным напряжением. 2 - генератор звуковых сигналов (ГЗ-18 или ГЗ-109) для подачи на тормозящие сетки модулирующего синусоидального напряжения, 3 - разделительный трансформатор, 4 - блок питания электронной пушки и делитель напряжения для подачи на отдельные электроды пушки, 5 - цифровой вольтметр В7-23, 6- селективный усилитель и синхронный детектор, 7- двухкоординатный самопишущий прибор ПДС-021, 8- батарея (крона).

Входная чувствительность усилителя 10 мкВ при входном сопротивлении $R=1\text{Мом}$. Кроме того имеется переключатель с которой можно изменить коэффициент усиления от 10^2 до 2×10^4 . Усилитель настроен на частоту $f = 1$ кГц с полосой пропускания $\pm 10\text{Гц}$.
Электрическая схема

селективного усилителя и синхронного детектора собраны на основе интегральных микросхем и малошумящих транзисторов [32,33].

Для снятия оже-спектров на вторую и третью сетку подаются тормозящее напряжение от источника, которое меняется в пределах 40-1000В. Одновременно на тормозящие сетки подаётся модулирующее напряжение 1,5-2В. Четвертая и первая сетки находятся под потенциалом Земли. Промежуточные электроды-кольцы между первой и

анализирующими сетками тоже находятся под потенциалом Земли. Таким образом, переменная составляющая тока в цепи коллектора, соответствующая второй гармонике, усиливается, соответственно селективным усилителем и синхронным детектором и сигнал поступает на вход самопишущего прибора, где записываются оже-спектры с поверхности исследуемых объектов. Энергия первичных электронов E_p в нашем оже-анализаторе может изменяться до 2кэВ. При снятии оже-спектров с поверхности исследованных нами материалов ускоряющее напряжение первичных электронов в основном было равно 1500 В.

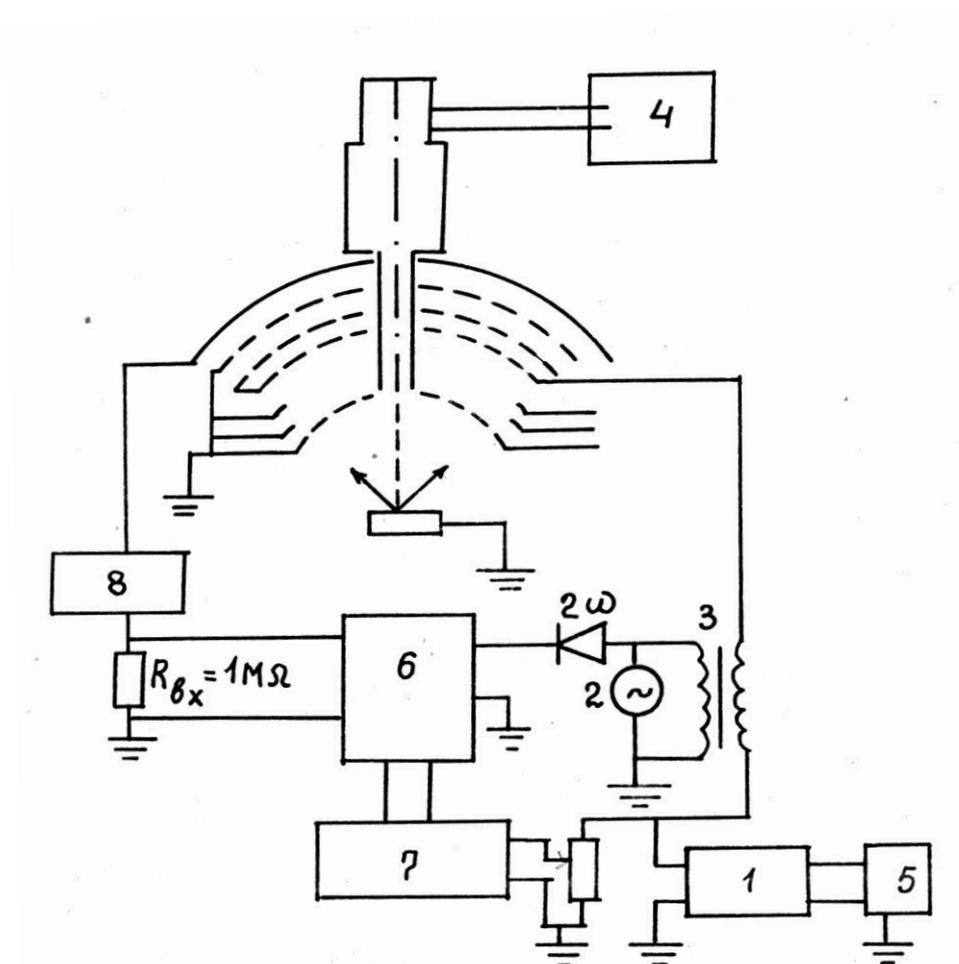


Рис. 2.3.1 Электрическая блок-схема для регистрации оже-сигналов. 1-генератор пилообразного напряжения; 2-генератор звуковых сигналов (ГЗ-18, ГЗ-109); 3-разделительный трансформатор; 4-блок питания ЭП; 5-цифровой вольтметр В7-23; 6-селективный усилитель и синхронный детектор; 7-ПДС-021; 8-батарея (крона).

Контроль элементного состава поверхности кристаллов производился в следующей последовательности. После соответствующей обработке поверхности, образец устанавливается в оптический центр анализатора и снимаются оже-спектры при определенной температуре. После записи Оже-спектров при каждой фиксированной температуре определялась атомная концентрация элементов, обнаруженных на поверхности образца методом факторов элементной чувствительности [34,35]. Прежде чем переходит к количественному анализу оже-спектров, снятых с поверхности исследуемых образцов, нам хотелось бы отметить основные факторы, влияющие на ток оже электронов. Известно, что выражение для тока оже электронов элемента А образовавшиеся из-за оже-переходов XYZ нормированный на ток первичных электронов в общем виде может быть записано следующим образом [35].

$$J(E_{xyz}, E_p) = N(d) \delta(E_x, E_p) r(E_p, Z) a_{xyz} \gamma_{xyz} \lambda(E_{xyz}, Z, \theta) R(E_p, E_{xyz}, \varphi) G(E_{xyz}) \quad (2.3.3)$$

где: E_p - энергия первичных электронов, E_{xyz} - энергия Оже-электрона, обусловленного переходом XYZ, $N(d)$ - атомная плотность элемента на глубине d от поверхности, $\delta(E_x, E_p)$ - сечение ионизации уровня x с энергией связи E_x ; $r(E_p, Z)$ - член описывающий обратное рассеяние. Оно зависит от кристаллической решетки матрицы M , в которую входят атомы A и от угла α ; a_{xyz} - вероятность оже-перехода, γ_{xyz} - «вес» аналитической линии; $R(E_p, E_{xyz}, \varphi)$ - геометрический фактор поверхности (шероховатость); $G(E_{xyz})$ - приборная функция электронного спектрометра; Z - атомный номер; φ - угол падения первичных электронов; $\lambda(E_{xyz}, Z, \theta)$ - глубина выхода оже-электронов, равная в первом приближении средней длине свободного пробега оже-электронов до неупругих соударений; θ - угол выхода оже-электронов.

В [36] исследовано влияние ряда факторов на количественный анализ оже-спектров. $\lambda(E_{xyz}, Z, \theta)$ - характерная глубина с которого могут быть

испущены оже-электроны, θ - угол эмиссии по отношению к нормали поверхности. В [54,55] проанализировано влияние глубины выхода оже-электронов на интенсивность линии, а следовательно на возможность количественного анализа при помощи оже-спектроскопии. Показано, что если для Ga она соответствует ~ 1 монослою, то в системе GaP глубина выхода оже-электронов из P равна $\sim 2,5$ монослоя. Для In (403 эВ) авторы получили ~ 4 атомных слоев. Практически, в случае металлов λ равна средней длине свободного пробега по отношению к электрон-электронным взаимодействиям [35]. Например, для Mo на W в [37] получено $\lambda \sim 5$ и 8 \AA для энергии оже-электронов 50-500эВ. Значение глубины выхода лежат в интервале 2-4 атомным слоев.

Исследованные нами переходные металлы Zr, Nb и Mo расположены рядом, $Z_{Zr}=40$, $Z_{Nb}=41$, $Z_{Mo}=42$ в таблице Менделеева. При количественном определении концентрации компонент двойных сплавов нами был использован оже-пик с энергией 169 эВ с атомно-чистой поверхности монокристалла ниобия грани (110) или (100). По этой причине влияние таких факторов, как $\delta_A(E_p)$, $r_m(E_p, \alpha)$, $G(E_{xyz})$ относятся ко всем элементам одинаково. На основании вышесказанного, для однородных бинарных систем выражение (2.3.3) очень упрощается. Можно ещё больше сократить число неизвестных параметров, если перейти к рассмотрению отношения интенсивностей образцов чистых элементов, полученных в той же установке [36]. На практике метод факторов элементной чувствительности при количественном оже-анализе используется в виде [37,38]

$$C_i = \frac{H_i / S_i}{\sum H_j / S_j} \quad (2.3.4)$$

Здесь: N_i -измеренная из спектров $\frac{dN(E)}{dE}$; S-фактор элементной чувствительности; $\sum H_j/S_j$ -означает суммирование отношения H_j/S_j для всех элементов, присутствующих в образце. Величина S зависит не только от параметров δ , λ , γ но и от параметров спектрометра, а также от параметров R образцов [36]. При оценке химического состава этим методом необходимо для каждой установки определить свои факторы S. Для устранения вышеперечисленных источников ошибок определения C_i в качестве стандартного спектра был использован интенсивный оже-пик ниобия (169 эВ-переход $M_5N_3N_3$), записанный в том же приборе после длительного высокотемпературного прогрева. Отметим, что оже-спектры снимались при прогретом состоянии образцов до $\sim 1900\text{K}$. При выполнении требований указанных в работе [35] и указанных нами выше погрешность определения C_i методом факторов элементной чувствительности составляет 3-10%. Дальнейшее ее уменьшение до 1-3% достигается привлечением в расчетное уравнение параметров, учитывающих матричный эффект [35].

§ 2.4. Методика измерения кривых энергетического распределения фотоэлектронов (КЭРФ) ионно-имплантированного металла

Для изучения энергетического распределения фотоэлектронов в экспериментальный прибор монтирован анализатор фотоэлектронов. (Рис. 2.4.1) В качестве источника фотонов мы использовали стандартные калиброванные лампы.

После легирования исследуемого образца ионами молибдена или циркония определенным режимом, катодный узел с образцом перемещается в оптический центр анализатора фотоэлектронов и при различных энергиях фотонов $h\nu$ измеряется абсолютное значение фототока. Затем снимается КЭРФ при определенной $h\nu$. КЭРФ получают дифференцированием кривых задержек, т.е. из зависимости коллекторного тока от напряжения развертки - $I_k(U_k)$. Известно, что

$$I_k(U_k) = \theta \int_{U_k}^{\infty} N(E) dE \quad (2.4.1)$$

где $I_k(U_k)$ - фототок, достигающий коллектора при наличии задерживающего потенциала U_k , а $N(E)dE$ представляет собой число электронов, вылетающих с энергией в интервале $E, E+dE$. Производная от выражения (2.4.1) по U_k дает распределение электронов по энергиям. Эту процедуру можно провести графически, но в этом случае вносится значительная погрешность, которая достигает $20 \div 30 \%$. Для уменьшения погрешности измерения был предложен метод электрического дифференцирования кривой задержки. Разработка этого метода описана в [5]. Сущность электрического дифференцирования кривой задержки заключается в следующем.

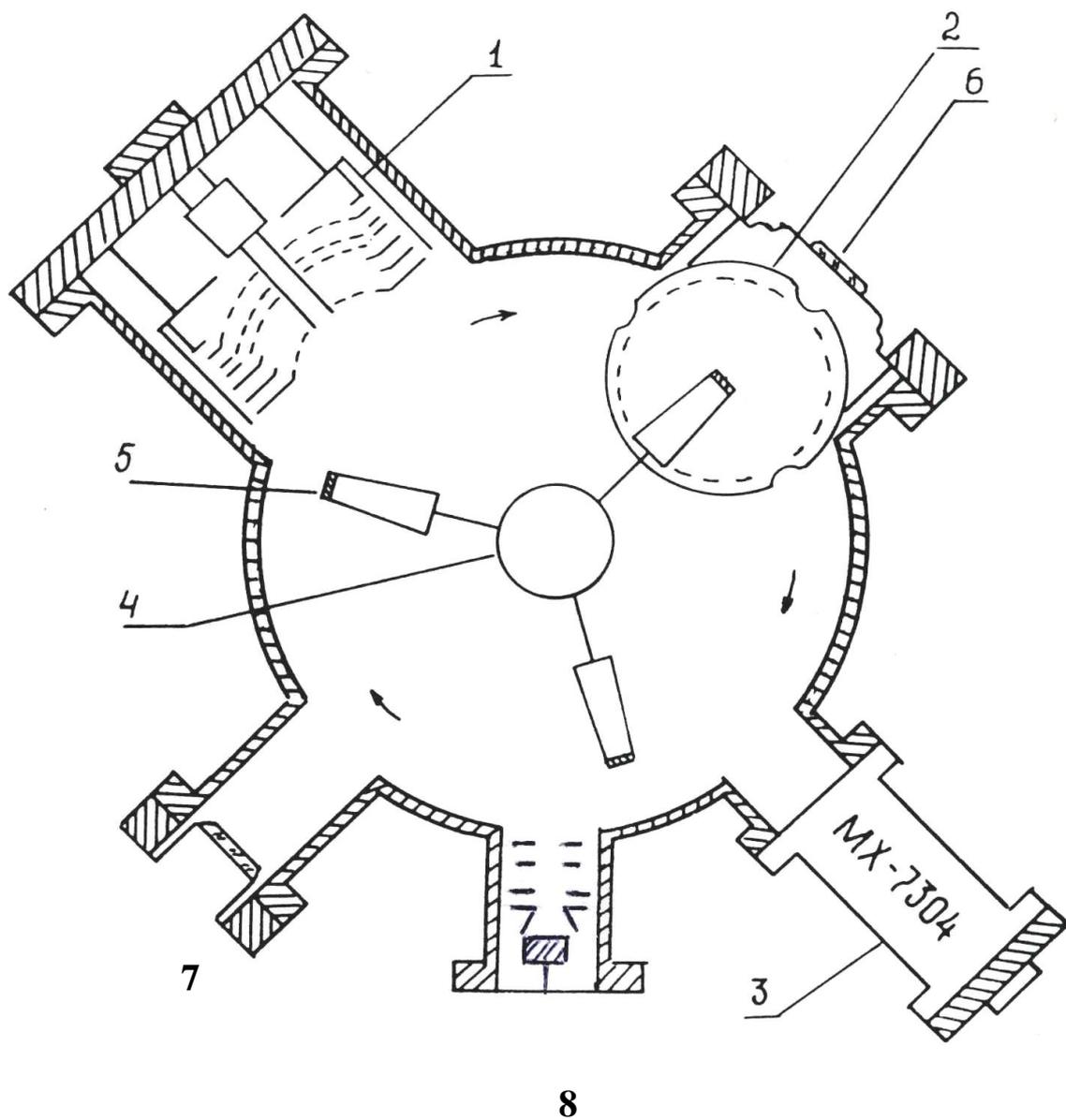


Рис. 2.4.1 Схематический разрез экспериментального прибора.
 1-Квазисферический четырехсеточный оже-анализатор; 2-Анализатор фотоэлектронов;
 3- Масс-спектрометр типа МХ-7304; 4-Вращающаяся (манипулятор) система;
 5-Образец; 6-Окно из MgF_2 ; 7-Смотровое окно; 8-Твердотельной источник ионов.

На коллектор вместе с напряжением U_k создающим задерживающее поле, подается переменное синусоидальное напряжение с малой амплитудой ΔU_0 . Ток в цепи коллектора будет определяться и с постоянным задерживающим напряжением U_k , и с переменным напряжением $\sim U_0$, т.е.

$$I_k(U) = f(U_k + \Delta U_0 \sin \omega t) \quad (2.4.2)$$

При соблюдении условия $\Delta U_0 \ll U_k$ переменное напряжение не искажает функцию распределения. Функцию (2.4.2) разложим в ряд Тейлора вблизи $U=U_k$ и объединив коэффициенты при первой гармонике, получим:

$$A_o = \left[\Delta u_0 I_k^{(k)}(U)_{U=U_k} + \left(\frac{\Delta U_0^3}{8} \right) I_k^3(U)_{U=U_k} + \dots \right] \sin \omega t \quad (2.4.3)$$

Из выражения (2.4.3) видно, что амплитуда первой гармоники A_0 пропорциональна $I_k^{(1)}(U_k)$, т.е. функции энергетического распределения фотоэлектронов - $N(E)$. Как выше отмечалось, ΔU_0 достаточно мала, поэтому в выражении (2.4.3), начиная со второго члена, достаточной точностью можно пренебречь. Как правило, $\Delta U_0 < 0,5$ эВ. При таких условиях погрешность метода электрического дифференцирования составляет 1-2% [31].

Электрическая блок-схема для снятия кривых энергетического распределения фотоэлектронов - $N(E)$ приведена на рис. 2.4.2. Она состоит из генератора пилообразного напряжения (блок развертки), дающего постоянное стабилизированное напряжение в диапазоне от -14 до +10В; звукового генератора типа ГЗ-109; блока обратной связи и делителя напряжения: постоянное отрицательное напряжение -4В. При этом величина обратного тока уменьшилась до $\sim 5\%$. Блок обратной связи и делитель напряжения собраны так же, как и в работе [41]. Но входная чувствительность этой схемы на один порядок хуже той схемы, которую мы собрали на базе синхронного усилителя и используем в настоящее время. Кроме того в электрическую блок-схему по методу снятия КЭРФ

необходимо включить источники для питания криптоновой и ксеиновой резонансных ламп типа КрР-2-1 и КсР-2-1.

Таким образом, после серии экспериментов по снятию спектральной зависимости фотоэмиссионного тока в области энергии фотонов $h\nu = (4-5,2)$ эВ и определения спектральной зависимости квантового выхода фотоэмиссии в этой области спектра для каждого исследуемого образца включается электрическая схема снятия кривых энергетического распределения фотоэлектронов при энергии фотонов $h\nu=8,4$ эВ и $h\nu=10$ эВ. Интегральные фототоки при этих значениях энергии фотонов $\sim 10^{-10}$ А. В области ближнего ультрафиолета фотоэмиссионный ток составлял $\sim 10^{-14}$ - 10^{-12} А. Поэтому нам не удалось снять КЭРФ электрическим дифференцированием в области энергии фотонов $(4-5,2)$ эВ и мы ограничились снятием кривых задержек при различных значениях $h\nu$.

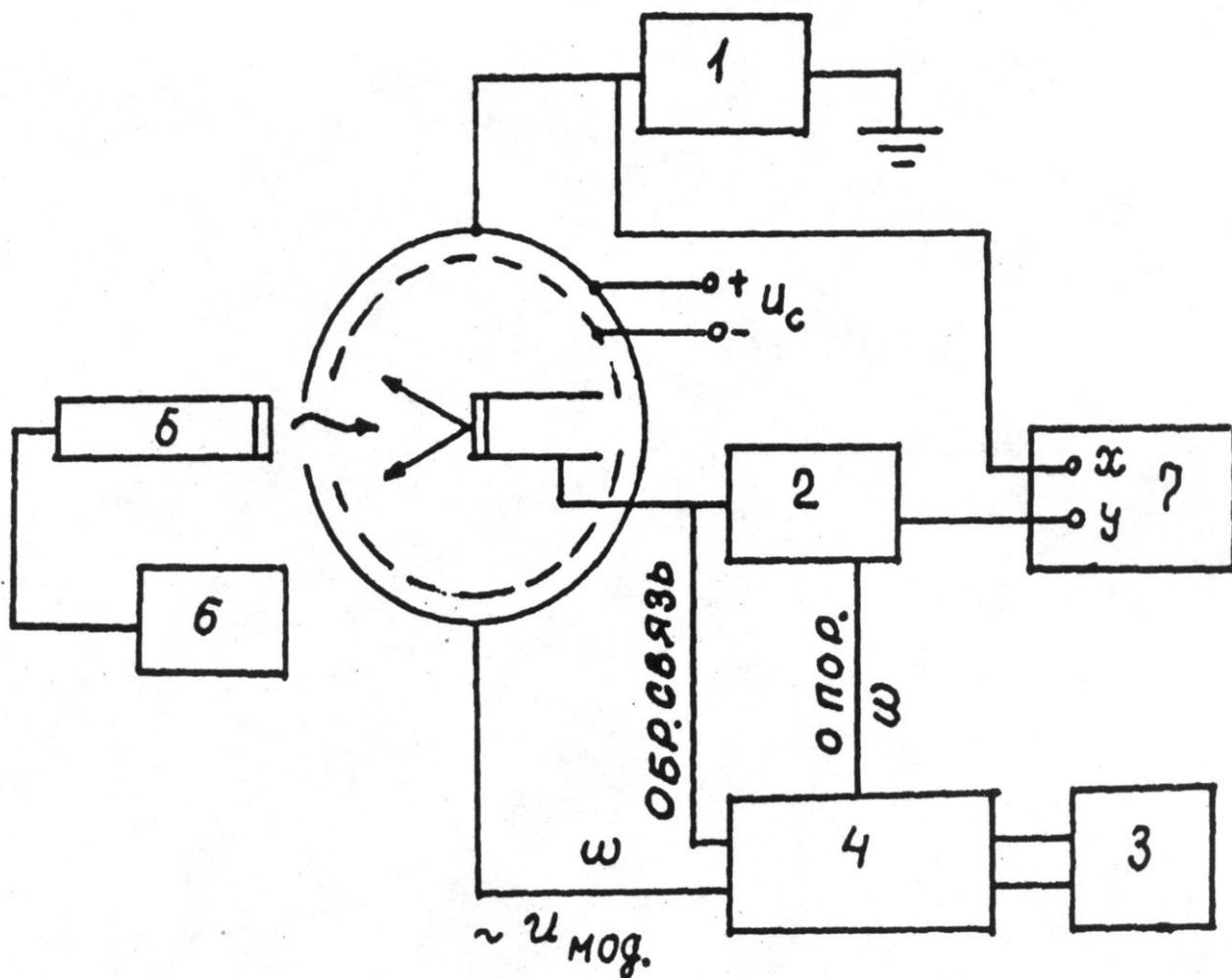


Рис. 2.4.2 Электрическая блок-схема для снятия КЭРФ.

1-источник пилообразного напряжения; 2- синхронный усилитель;
 3-генератор типа ГЗ-109; 4-делитель напряжения; 5-источник фотонов в области ВУФ; 6-питания источника фотонов; 7-самопишущий прибор ПДС-021; U_c -источник напряжения смещения.

Фотоэлектронная эмиссия в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) является перспективным методом изучения электронной структуры металлов и их сплавов. После создания Спайсером и сотрудниками [42] теории фотоэмиссии металлов в области ВУФ эта методика приобрела для экспериментального исследования энергетического спектра металлов. Основой теории Спайсера является то, что при возбуждении электронов проводимости металла светом главную роль играют непрямые переходы с сохранением энергии и необязательным сохранением волнового вектора. При этом значение матричных элементов переходов для расчета спектра эмитированных фотоэлектронов не требуется с учетом сделанных допущений для функции распределения эмитированных фотоэлектронов по энергиям $N(E) dE$. В работе [42] получено следующее выражение:

$$N(E)dE = \frac{CT(E)\rho(E)\rho(E+h\nu)dE}{\int_{E_f}^{E_f+h\nu} T(E)\rho(E)\rho(E+h\nu)dE} \quad (2.4.4)$$

где: $T(E)$ - функция выхода. Функции $\rho(E)$ и $\rho(E+h\nu)$ являются распределениями плотности электронных состояний при энергиях E и $E+h\nu$.

При рассмотрении модели фотоэмиссии, где преобладающими являются непрямые оптические переходы, функция распределения фотоэлектронов по энергиям выражается через распределения плотности электронных состояний заполненной зоны металлов [42,43]. Если несущественны процессы неупругого рассеяния, и не учитывать видоизменения спектра фотоэлектронов, обусловленные уширением, связанным с конечным временем жизни возбужденных электронов в модели непрямых переходов кривые $N(E)$ выражаются через $\rho(E)$ следующим образом:

$$N(E)dE = \text{Const.} T(E)\rho(E)\rho(E+h\nu)dE \quad (2.4.5)$$

В модели не прямых переходов взаимодействия электронов с фотонами приведет к тому, что плотность возбужденных электронных состояний получится при сдвиге всей кривой $\rho(E)$ влево на $h\nu$, т.е. $\rho(E+h\nu)$.

Из выражения $N(E)$ приведенной в (2.4.5) видно, что кривая энергетического распределения фотоэлектронов в этой модели определяется функции т.е максимум обнаруженные в $N(E)$, при определенных условиях соответствуют максимумам в распределении плотности электронных состояний.

ГЛАВА 3.

Спектральной зависимости квантового выхода, работа выхода монокристалла молибдена при имплантации ионов ниобия

§ 3.1. Получение низкоэнергетических ионов ниобия

Получение ионов тугоплавких металлов представляет собой самостоятельную задачу. Существует множество типов ионных пушек для получения ионов инертных газов и ионов легкоплавких материалов. Однако, получение ионов тугоплавких металлов связано с определенными трудностями. Дело в том, что для получения ионов тугоплавких металлов сначала необходимо получение потока атомов материала путем распыления или термического испарения: затем бомбардируя их заряженными частицами можно получить ионы данного материала.

При использовании тугоплавких металлов в качестве эмиттера ионов следует особо обратить внимание на наличие в них легко испаряемых примесей. Даже в хорошо очищенных зонной плавкой монокристаллах в начальной стадии работы источника могут наблюдаться в большом количестве ионы примесных элементов. При этом ток примесных ионов может значительно превышать ток ионов основного вещества. При использовании тугоплавких металлов в качестве источника ионов чашечка имплантера изготавливается из того же материала что и сам имплантер. При этом резко уменьшается количество примесей из чужеродных элементов.

В исследованиях по имплантации ионов тугоплавких металлов на поверхностный слой тугоплавких металлов возникает необходимость сепарации ионов. Она дает возможность несколько ослабить требования к чистоте имплантера и вакуумных условий в момент имплантации. Дело в том, что за счет разогрева электродов в камере ионного источника

существенно ухудшается вакуумное условие и в ионизирующем пространстве образуются ионы различных типов, которые одновременно направляются на поверхность мишени.

Работа твердотельной ионной пушки, которая использовалась нами основана на ионизации электронным ударом атомов рабочего вещества. Схематический разрез источника приведен на рис. 2.1.2. Испарение имплант,ра происходит в результате теплового воздействия сфокусированного на металл-эмиттер электронного пучка из кольцевого катода. Задавая мощность электронного пучка можно получить и поддерживать определенное оптимальное давление паров рабочего вещества- атомов ниобия в ионизационном пространстве. Ускоренные до $\sim 4\text{кВ}$ электроны проходя вдоль оси анодно-ионизационной камеры ионизируют атомы имплантера.

При получении ионов ниобия чашечка имплантера выточена из крупного нибиевого прутка и в него устанавливался имплантер из монокристалла ниобия. Чашечка одновременно служит держателем имплантера, а также направляет поток атомов имплантера в ионизационную камеру. Кроме того, она служит экраном для изоляторов и токовводящих вводов от образования проводимости между электродами и вводами.

Для отделения ионов эмиттера от ионов примесей нами сконструирован и изготовлен электромагнитный сепаратор ионов. Диаметр входного и выходного щелей сепаратора составляет ~ 8 мм. После формирования ионного пучка фокусирующей диафрагмой ионный пучок поступает в пространство электромагнитного сепаратора. Ионы выходящие из сепаратора дополнительно формируются системой электродов и отклоняющих пластин. На рис. 3.1.1 приведена зависимость интенсивности тока ионов имплантера (Nb) (часть I) и примесных ионов (часть II) в зависимости от тока электромагнита при оптимальном режиме работы

ионной пушки. Видно, что ионный ток имплантера примерно 4-5 раз превышает ток примесей. Твердотельный источник позволяет получить поток ускоренных ионов любых тугоплавких металлов. Одно из ограничений получения ионов тугоплавких металлов с большой плотностью является создание достаточно большого давления паров этих металлов в ионизационной камере источника.

Наш опыт показывает, что твердотельный источник такой конструкции хорошо совмещается с остальными измерительными блоками цельнометаллической высоковакуумной экспериментальной установки, не требуется дополнительная система откачки и отличается высокой стабильностью и монокинетичностью ионного пучка. Конструкция данной ионной пушки позволяет фокусировать ионный пучок на расстояние 25–30 см. Отметим, что в ионизационной камере кроме однозарядных ионов образуются двухзарядные и трехзарядные ионы. Экспериментальные результаты на примере ионов ниобия показывают, что интенсивность двухзарядных и трехзарядных ионов примерно втрое уменьшается по мере роста кратности заряда по сравнению с предыдущим зарядом. На рис. 3.1.2 приведена зависимость интенсивности тока ионов от их кратности заряда для имплантера из ниобия. В связи с этим в экспериментах по имплантации ионов Nb мы использовали только однозарядные ионы.

В данной конструкции ионной пушки, нами получен интегральный ионный ток на мишени $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ А.

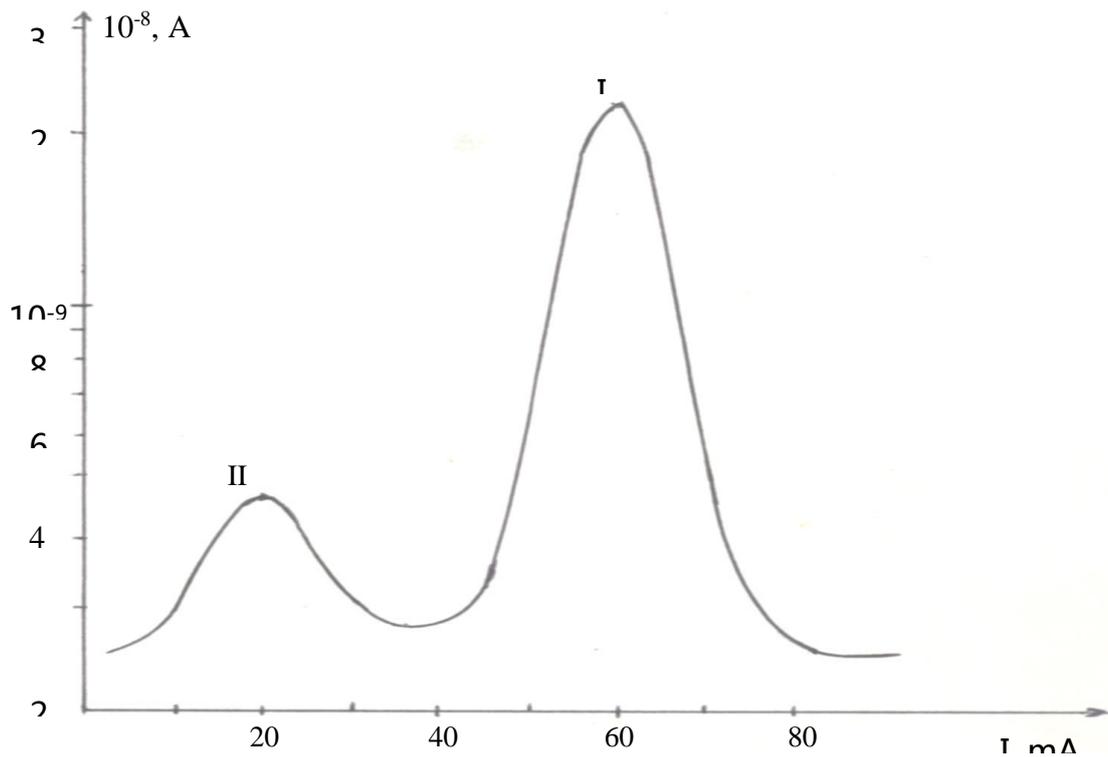


Рис.3.1.1 Зависимость интенсивности тока ионов от тока электромагнита:
 I – ток ионов ниобия, II – ток ионов примесей

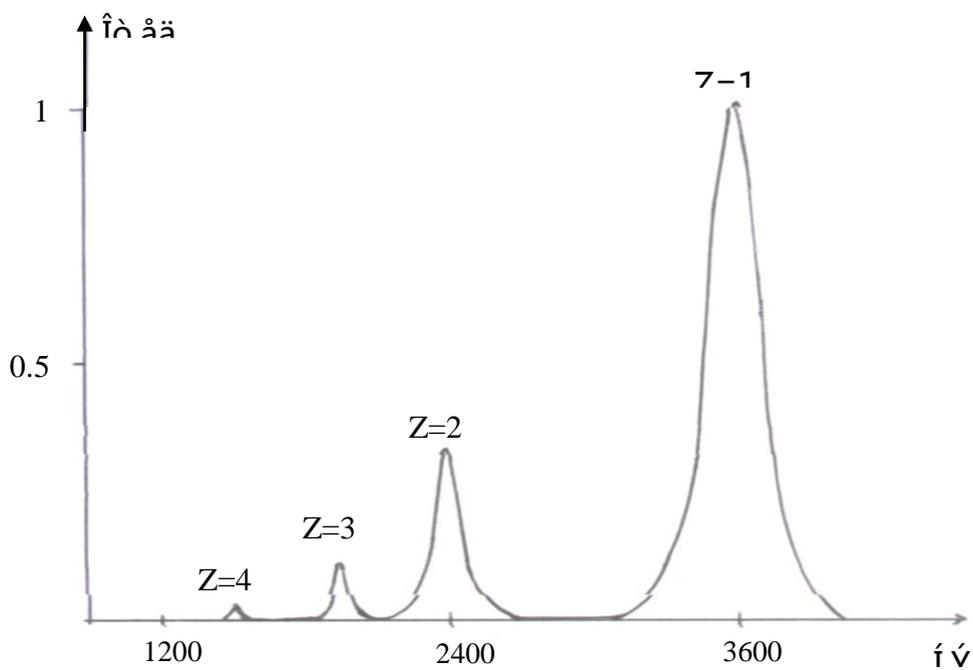


Рис.3.1.2 Спектрограмма тока ионов Nb

При использовании ниобия в качестве имплантера, интегральный ионный ток составляет $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ А. При этом производилась тренировка ионной пушки в течение пяти часов. Поток ионов ниобия в этом режиме составляет $\sim 10^{11}$ ион·см⁻²·с⁻¹, энергия ионов $E_p=3$ кэВ.

При этих же значениях потока ионов ниобия можно увеличить дозу за счет времени облучения. Однако, при этом растет амплитуда оже-пика углерода, свидетельствующего об ионно-стимулированной реакции между бомбардируемой поверхностью и молекулами остаточного газа в камере прибора. Сразу же после имплантации ионов ниобия в Мо мы снимаем оже-спектры и далее ионно-легированный кристалл устанавливается в оптический центр анализатора фотоэлектронов и снимаются фотоэлектронные спектры – кривые $Y=f(h\nu)$, которые дают информацию об изменениях квантового выхода поверхности ионно-легированного молибдена. В связи с этим чистота поверхности кристаллов от загрязняющих примесей представляет для решения поставленной задачи особое значение.

§ 3.2. Изучение имплантации ионов ниобия в монокристаллические мишени из молибдена граней (111)

Изучение процесса имплантации ионов ниобия в молибдена проводилось для грани (111) Мо.

В манипулятор экспериментальной установки описанной в §2.1. нами были одновременно установлены катодные узлы с кристаллами молибдена грани (110) и (111). Получение атомно-чистой поверхности монокристаллов молибдена высокотемпературным прогревом описано в [66]. Кристаллы прогревались в температурном интервале 2000-2300 К с кратковременным повышением до 2400 К в течении более 30 часов. Общее время прогрева каждого кристалла более 50 часов. При этом через каждые

2-3 часа снимались оже-спектры и проводилось измерение фотоэмиссионного тока и определялась работа выхода кристаллов. Выбор в качестве тест-объекта монокристалла молибдена обусловлен: во-первых, с возможностью сопоставления оже-пиков чистого молибдена и легированного ионами ниобия мишени из монокристалла ниобия.

Имплантация ионов ниобия в молибден производилось при дозах (3-4) 10^{14} ион см^{-2} . Энергия ионов ниобия равна $E_p = 3\text{кэВ}$. Основные эксперименты проводились при дозе ионов ниобия $D=3 \cdot 10^{14}$ ион.см⁻². Увеличение дозы ионов выше чем $5 \cdot 10^{14}$ ион см^{-2} приводил к существенному увеличению амплитуды оже-пика углерода, который появляется одновременно с оже-пиками молибдена, а также слабого оже-пика ниобия при 108 эВ (рис. 3.2.1).

Количественный анализ оже-спектров снятых с поверхности молибдена (111) легированного ионами ниобия с дозой $3 \cdot 10^{14}$ ион.см⁻² показал, что концентрация атомов ниобия в поверхностном слое ионно-имплантированного ниобия составляла $\sim 2-3$ ат%.

Количественный анализ оже-спектров проводился методом факторов элементной чувствительности, в качестве эталона нами был использован интенсивный оже-пик ниобия с энергией 169 эВ (переход $M_5N_3N_3$). В связи с тем, что концентрация атомов Nb в поверхностном слое ионно-легированного молибдена составляла всего ~ 2 ат%, построит кривую распределения атомов Mo по глубине ионно-имплантированного ниобия представлял определенную трудность.

Прогрев молибдена легированного ионами Nb в температурном интервале до 1300 К не приводил к увеличению концентрации атомов Nb в молибдена. А повышение температуры прогрева до 1400К и выше с

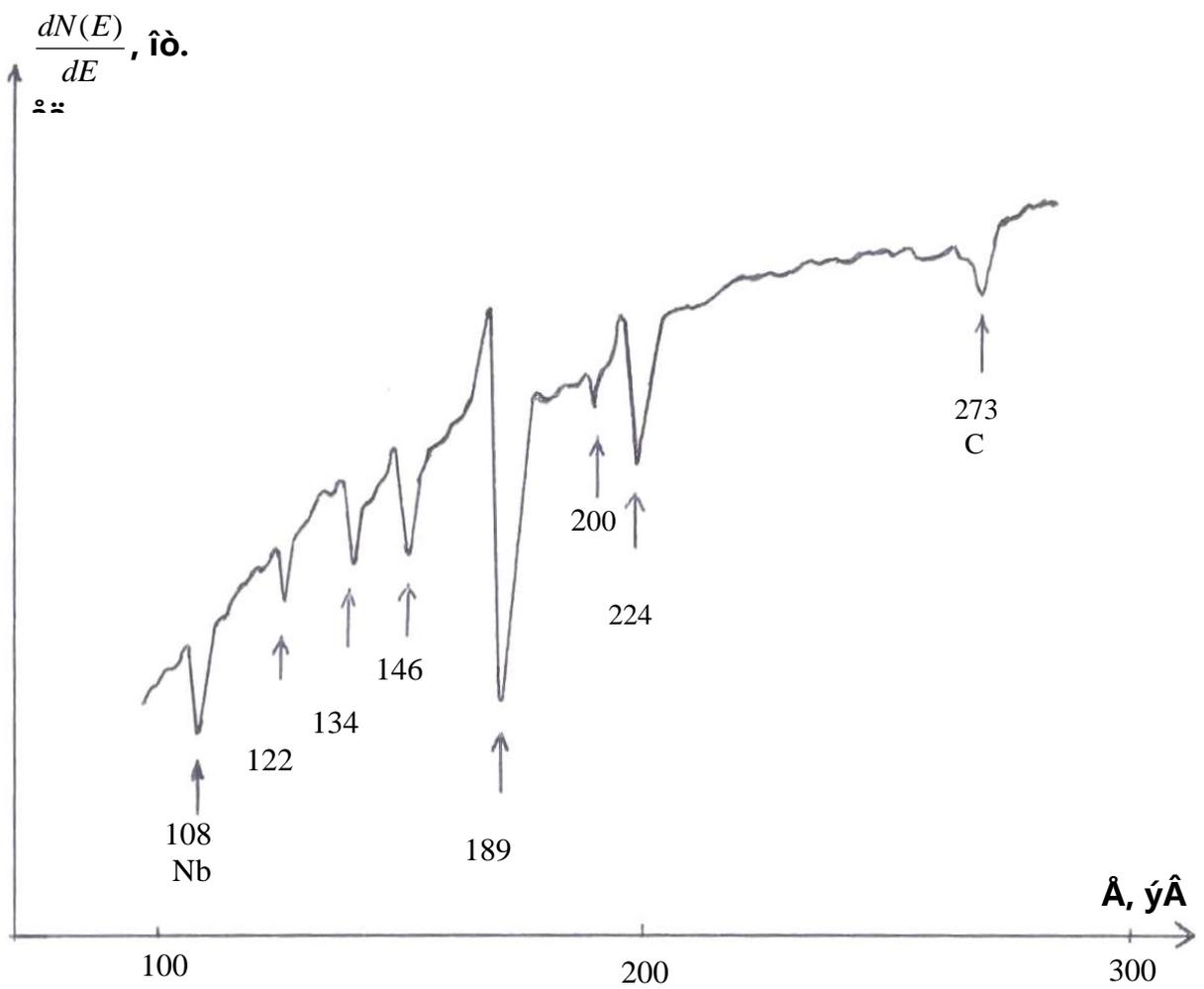


Рис.3.2.1 Оже-спектры поверхности молибдена (111) имплантированного ионами ниобия при $D=3 \cdot 10^{14}$ ион.см⁻²

одновременным снятием оже-спектров, приводил к уменьшению концентрации атомов ниобия в приповерхностной области ионно-легированного молибдена. Данное явление мы связываем с тем, что как показано в [46], в результате термодиффузии и сегрегации атомов примесного элемента и металла основы в разбавленных металлических сплавах, в зависимости от атомных размеров этих элементов поверхностный слой сплава может обогатиться атомами примесного элемента, либо наоборот, концентрация примесного элемента может заметно уменьшиться. В [47] на примере ряда сплавов тугоплавких металлов данное явление хорошо проиллюстрировано. В частности, для сплавов ниобия с примесями молибдена наблюдалось уменьшение концентрации атомов молибдена в приповерхностной области разбавленных сплавов ниобия с молибденом.

§ 3.3. Изучение изменения спектрального распределения квантового выхода (КВ) фотоэлектронов монокристалла молибдена граней (111) в результате имплантации ионов ниобия

Эксперименты по изучению изменения спектральной зависимости КВ молибдена при легировании ионами ниобия, проводились в сверхвысоковакуумной установке имеющие следующие методы: высокотемпературная оже-электронная спектроскопия, спектроскопия вакуумного ультрафиолета и спектральное распределение квантового выхода фотоэмиссии в области ближнего ультрафиолета. Возможности этой установки, вакуумные условия и методика фотоэмиссионных исследований в области ближнего и вакуумного ультрафиолетового спектра излучения описаны в [22]. После того как был отработан режим имплантации ионов ниобий в молибдена грани (111) и определены основные параметры ионно-легированного Молибдена: концентрация атомов ниобия в поверхностном слое Молибдена, изменение поверхностной концентрации молибдена в

процессе прогрева ионно-имплантированного кристалла молибдена, твердотельный ионный источник с имплантером из кристалла ниобия перенесен в эту установку. В манипулятор установки были смонтированы катодные узлы с кристаллами молибдена граней (111) и (100). Прежде чем производить имплантацию ионов ниобия, кристаллы Мо (111) и Мо (100) по режиму описанному в § 3.2. прогревались до получения атомно-чистой поверхности кристаллов. На рис. 3.3.1 приведен оже-спектр снятый с поверхности грани (111) молибдена. Из рис. 3.3.1 видно, что в энергетическом диапазоне до 300 эВ все основные оже - пики ниобия хорошо проявляются. Поскольку спектр был снят сразу же после прогрева при 2000 К, то в оже - спектре даже следы углерода (оже – пик при 273 эВ) не обнаруживаются.

Одновременно снимались спектральные распределения квантового выхода фотоэмиссии (КВФ) атомно-чистых поверхностей граней (111) молибдена в диапазоне энергии фотонов от $h\nu = 3,95$ эВ до $h\nu = 5,2$ эВ. На рис. 3.3.2 кривые $Y(h\nu)$ и прямые Фаулера ($Y^{\frac{1}{2}} = f(h\nu)$) для этих кристаллов. Фотоэлектронная работа выхода (ФРВ) кристаллов по методу прямой Фаулера [48,49] соответственно равны $e\phi = 4,48 \pm 0,02$ эВ значения ФРВ этих граней молибдена хорошо совпадают с их значениями приведенными в [50].

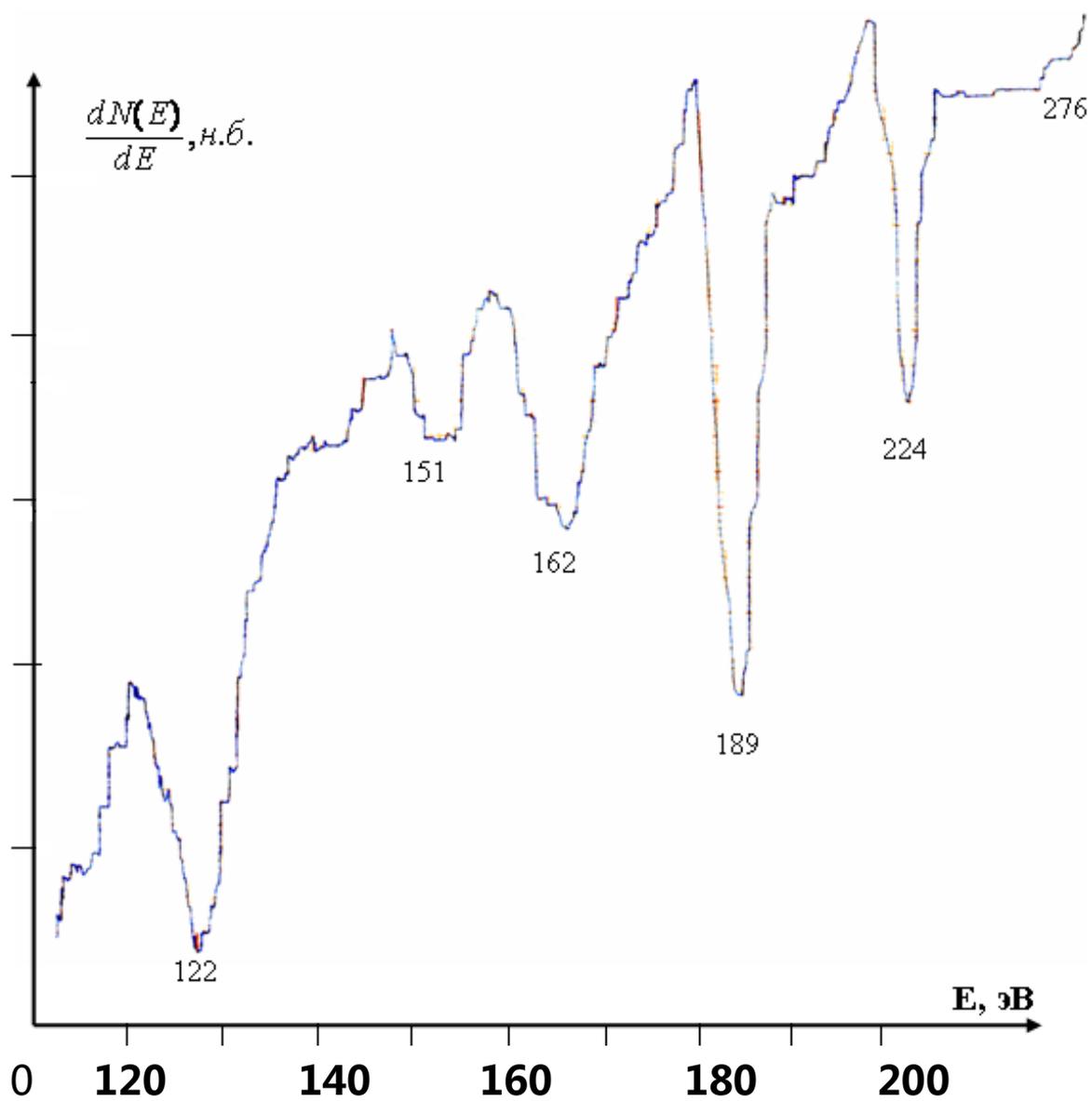


Рис.3.3.1 Оже-спектры атомно чистой поверхности молибдена (111)

После такой предварительной подготовки кристаллов была произведена имплантация ионов Nb сначала в поверхностный слой грани (100) Mo и изучались изменения фотоэлектронных спектров данной грани, фотоэлектронные спектры Mo(111).

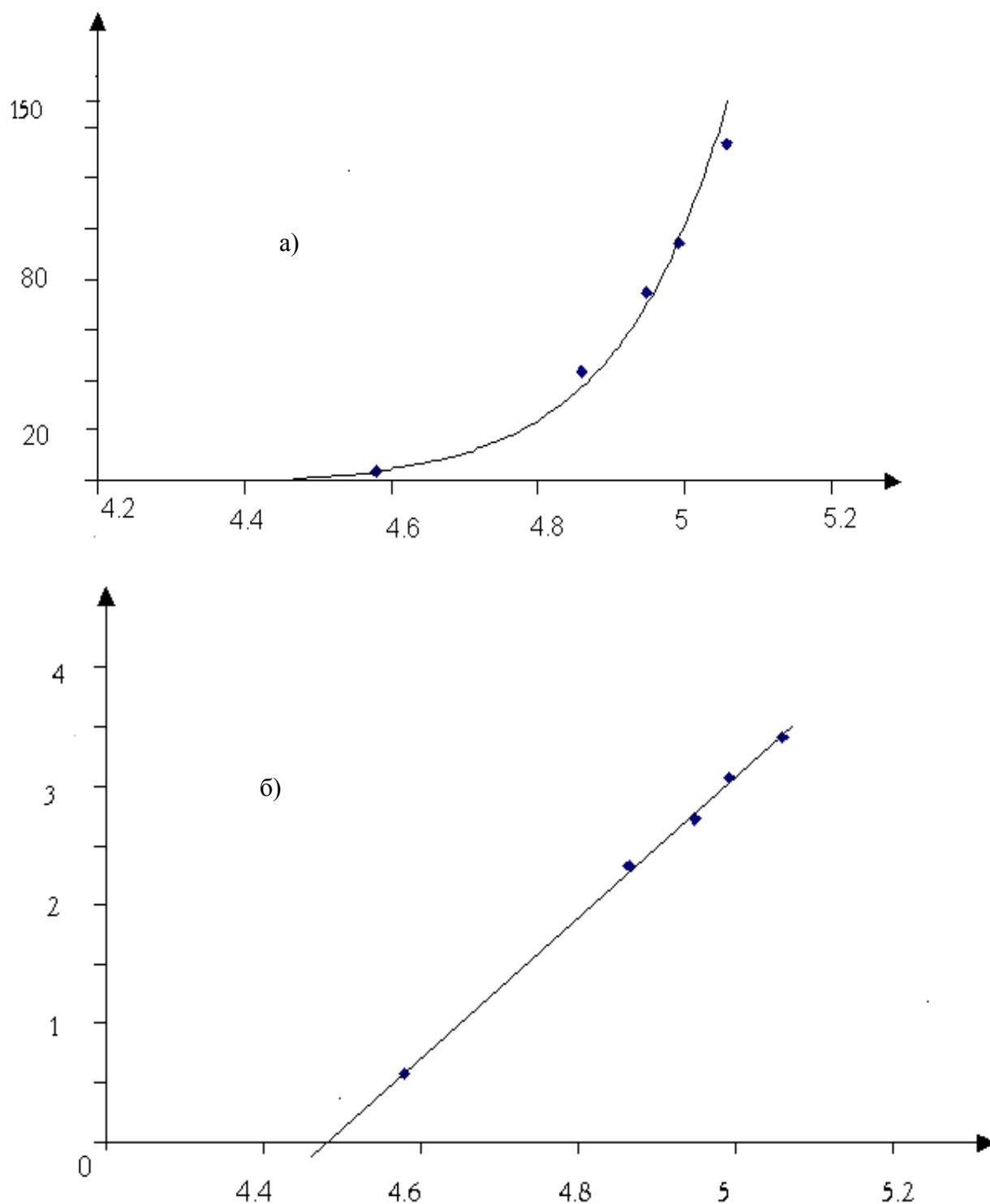


Рис.3.3.2 Спектральные зависимости квантового выхода - а) и зависимости $Y^{1/2}=f(h\nu)$ - б) для Mo(111)

На рис 3.3.3 (а, б) приведены спектральные зависимости квантового выхода фотоэмиссии после ионной имплантации атомов ниобия на на поверхность молибдена.

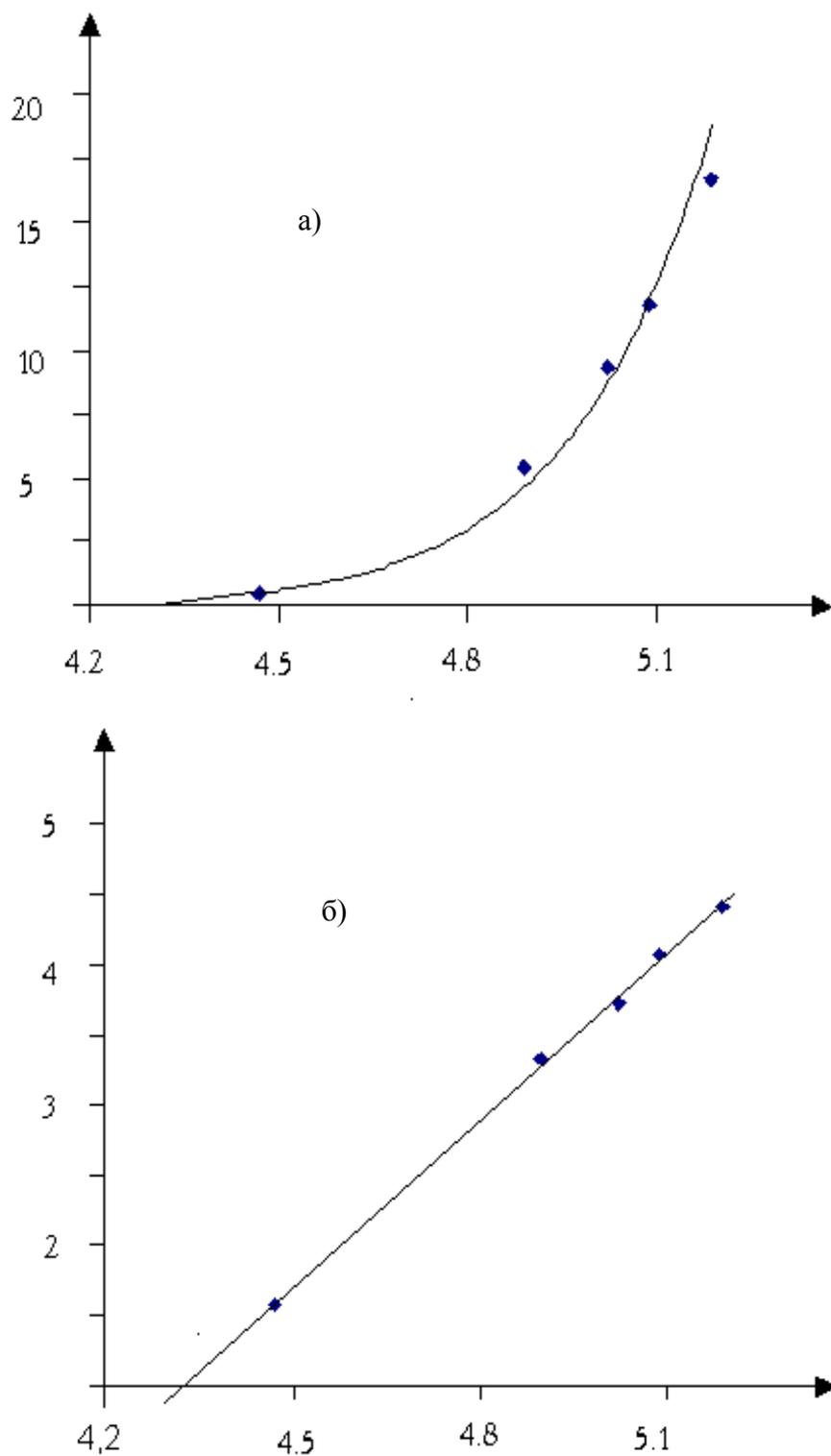


Рис.3.3.3 Спектральные зависимости квантового выхода - а) и зависимости $Y^{1/2}=f(h\nu)$ - б) для Mo(111)

Из рисунка видно что ход $Y=f(h\nu)$ имеет параболический зависимость, а зависимость $Y^{1/2}=f(h\nu)$ ложотся на прямую линию. По пересечение этой прямой была определена фотоэлектронная работа выхода сплава, $\phi=4,32\pm 0,02$ эВ. Если сопоставит $Y=f(h\nu)$ для сплавов Nb-Mo (2%) рис.3.3.4 то можно сказат, во первых КВ примерно 2 раза отличается, а работа выхода в случае Mo-Nb меньше на $\sim 0,7$ эВ. Эти разницы по всей видимости связаны с чистотой сплавов и технологией их получения.

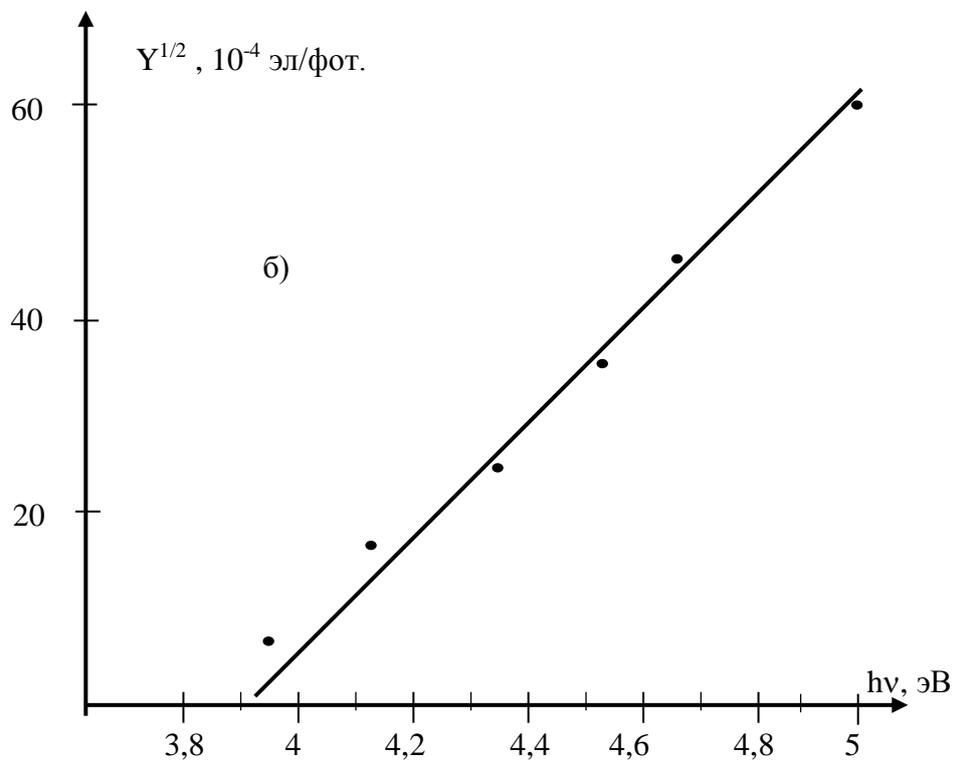
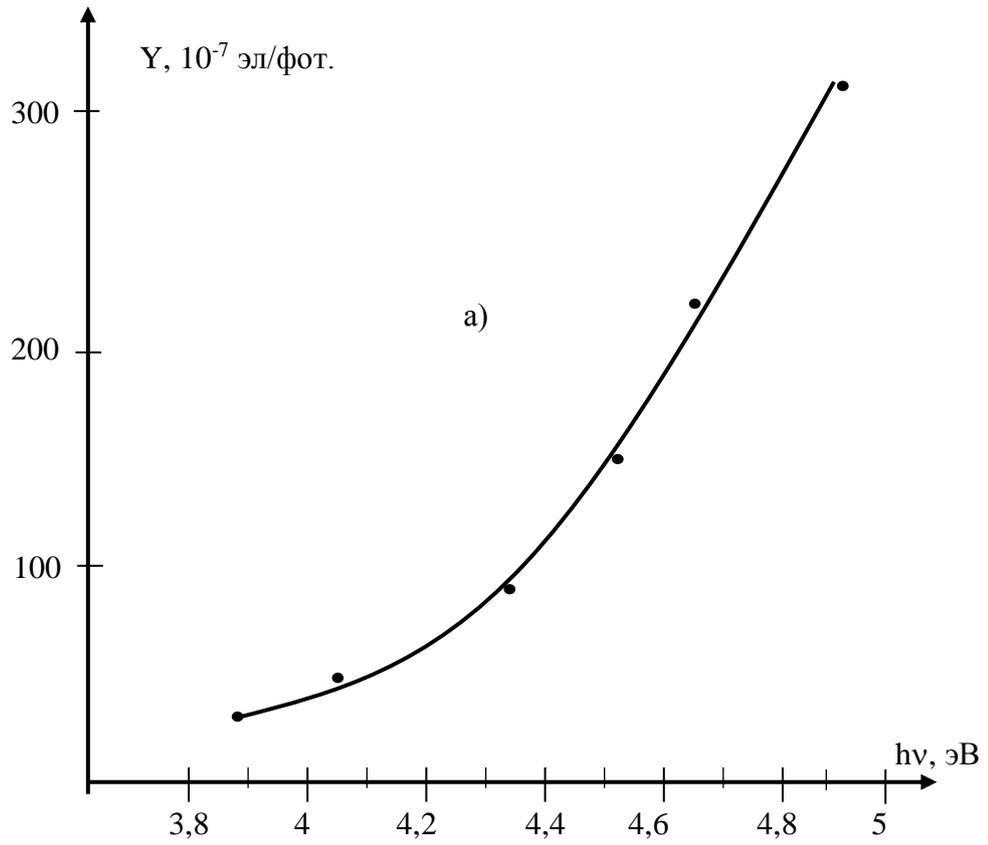


Рис.3.3.4 Спектральные зависимости квантового выхода - а) и зависимости $Y^{1/2}=f(h\nu)$ - б) для Mo(111)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов и их обсуждения сформулированы следующие основные выводы выпускной работы:

1. Сконструирована и изготовлена многофункциональная сверхвысоковакуумная экспериментальная установка, включающая в себя твердотельный ионный источник с сепаратором масс, высокотемпературный электронный оже-анализатор, масс-спектрометр и блоки для измерения эмиссионных и адсорбционных параметров ионно-имплантированных кристаллов из тугоплавких металлов.

2. Разработана и реализована методика позволяющая в одном цикле эксперимента провести измерение КВФ атомно-чистых поверхностей кристаллов, имплантацию низкоэнергетических ионов тугоплавких металлов и определение поверхностную концентрацию ионно-имплантированных атомов примесных элементов, а также измерение фотоэлектронных спектров с поверхности ионно-имплантированных тугоплавких металлов.

3. Термоотжиг системы Mo – Nb показал, что максимальная концентрация атомов Nb на поверхности образца составляет ~2-3% при $T=1250-1300$ К.

4. Исследованы спектральные зависимости квантового выхода фотоэмиссии (КВФ) в области ближнего ультрафиолета имплантация ионов ниобия в молибден незначительно уменьшает значение КВФ.

5. Установлено, что уменьшение КВФ ионно-имплантированного сплава связано в результате неупругих соударений электронов примесных и ионно-легированных атомах.

6. Методами прямых и изотермических кривых фаулера определена работа выхода образца до и после имплантации где их значение составляет $(4,48 \pm 0,02)$ эВ и $(4,34 \pm 0,02)$ эВ соответственно.

7. Сопоставлены КВФ сплава Nb-Mo (2%) полученные традиционным способом и ионноимплантированного сплава Mo-Nb.

Работа выхода ионно-имплантированного сплава Mo-Nb больше на $(0,6 \div 0,7)$ эВ чем сплава Nb-Mo (2%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлах // Ж. Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. - № 4. – С. 27-51.
2. Риссел Х. , Руге И. Ионная имплантация. – М.: Наука. 1983. -286 с.
3. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Ионная и лазерная имплантация металлических материалов.– М.: Энергоатомиздат. 1991.-240 с.
4. Мартыненко Ю.В., Московкин П.Г. Механизмы изменения глубоких слоев твердого тела при ионной бомбардировке. //Ж. Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. -№4. –С. 44-50.
5. Теодоску К. Упругие модели дефектов в кристаллах. –М.:-1989. –311с.
6. Жуков В.П., Болдин А.А. Взаимодействие атомных частиц с веществом. // 9 Всесоюзная конф. Тез. докл.–М. 1989. –С. 79.
7. Мартыненко Ю.В., Московкин П.Г. Эффект дальнего действия и перенос энергии в твердых телах при ионной бомбардировке. //Ж.Неорганические материалы 1998. –Т. 34, -№9 –С. 1142-1144.
8. Диденко А.Н., Козлов Е.В., Шаркаев Ю.П. и др. Дислокационные структуры приповерхностных слоев чистых металлов после ионной имплантации. //Ж. Поверхность. Физика, химия, механика. -1989. -№3. –С.132.
9. Морозов Н.П., Тетельбаум Д.И. Глубокие проникновения радиационных дефектов из ионно-имплантированного слоя. //Ж. Физика и техника полупроводников. -1983, -Т.17, -№5, -С 838.
10. Скупов В.Д., Тетельбаум Д.И., Шенгуров В.Г. Влияние протяженных дефектов в исходных кристаллах на эффект дальнего действия при ионной бомбардировке. // Ж. Письма в ЖТФ. -1989. –Т.15 вып.22, -С. 44.

11. Семин Ю.А., Скупов В.Д., Тетельбаум Д.И. Усиление генерируемых ионной бомбардировкой упругих волн при распространении в кристалле с кластерами дефектов. //Ж. Письмо в ЖТФ. -1988. -Т. 14. -№3 –С.273.
13. Мартыненко Ю.В. Эффект дальнего действия при ионной имплантации. //Материалы XV-Международной конференции. Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2001. -Москва. -2001. -Т.2. – С. 150.
14. Владимиров Б.Г., Гусев В.М., Цыпленков В.С. //Ж. Атомная энергия. -1979., -Т.47. –С. 50-51.
- 15 Троян В.А. Радиационные дефекты и структурные превращения в металлах при ионном облучении. Дис.... канд. тех.наук. -М. МИФИ, -1977. -128с.
16. Девятко Ю.Н., Плясов А.А. Подвижность дислокаций в облучаемых материалах. // Материалы XV-Международной конференции. Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2001. -М.: -2001. -Т.2. – С. 126-129.
17. Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Чернов В.М. Современное состояние теории радиационных повреждений конструкционных материалов. //Материалы XV-Международной конференции. Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2003. -Москва. -2003. -Т.2. – С. 37-40.
18. Дроздов А.Ю., Баранов М.А., Баямкин В.Я. Исследование эволюции микротрещины в модельных металлах при ионной имплантации. Компьютерный эксперимент. // Материалы XVI-Международной конференции. Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2003. -Москва. -2003. -Т.2. – С. 137-140.
19. Трушин Ю.В., Куликов Д.В. Харламов Б.С. Теория и компьютерное моделирование взаимодействия ионов с поверхностью многокомпонентных материалов. //Материалы XVII-Международной конференции.

- Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2005. –Москва. -2005. -Т.1. -С. 71-74.
20. Трушин Ю.В. Радиационные процессы в многокомпонентных материалах. Теория и компьютерное моделирование. Изд. ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, -Санкт-Петербург. -2002. -148 с.
21. Implantation of Ta ions in to a copper (100), (111) single crystal. Pogrebnjak A.D, Kshnuakov V.S, Bondarenko V.V. Critsenko V.P.// 6 International conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. –Tomsk. -2002. –P. 445-450.
22. Бурибаев И., Нурматов Н.А. Фотоэлектронная эмиссия монокристаллов ниобия и сплава ниобий – молибден в области ВУФ. // Ж. Изв. РАН. Сер.физ. - 1991. -Т-55. -№ 12. -С.2450-2454.
23. Балицкий . Технология изготовления вакуумных материалов. -Л. Машиностроение. -1975. -218 с.
24. Львов Б.Г., Шувалов А.С. Современные сверхвысоковакуумные уплотнения. -М. Высшая школа. -1984. -С. 1-28.
- 25.Кораблев В.В. Электронная оже-спектроскопия. -Ленинград. Изд. ЛПИ. - 1973. -62 с.
- 26.Тейлор Н. О разрешении и чувствительности спектрометра оже-электронов на базе оптики низковольтного электронографа. // Ж. Приборы для научных исследований. -1969. -№6. -в. 43. -С. 43-55.
- 27.Гнучев Н.М., Литвинов О.К. Разрешающая способность прибора с четырёхсеточным квазисферическим анализатором. Труды ЛПИ. -№ 345 Серия физическая электроника. -Л. -1975. -С. 103-105.
- 28.Kornelsen E.V. Vac.Sci I. and Technol, , -1976. -№ 3. -P.716.
- 29.Козлов И.Г. Современные проблемы электронной спектроскопии. -М.: Атомиздат. -1978. -248 с.

- 30.Соболева Н.А. О точности метода сферического конденсатора. // Радиотехника и электроника . -1958, -№ 3, -С. 339.
- 31.Шульман А.П., Фридрихов С.А.. Вторично эмиссионные методы исследования твердого тела. -М.: Наука. -1977. -488 с.
- 32.Селективный избирательный усилитель, формирователь и инвертар (фазовращатель). Даншин Е.А., Сотников В.Т., Тугин О.Б, Чайковский Э.Ф. -Черкассы,-1979. 16 с. -Дел. В ГФНТИ ГКНТ -№824.
- 33.Котов Б.А., Абдурахмонов К.А. Фазочувствительный синхронный детектор. // Ж. Приборы и техника эксперимента.- 1971. -С. 127.
- 34.Под.ред. Зандерны А. Методы анализа поверхностей. М.: Мир. - 1979. -584 с.
- 35.Под.ред. Бриггса Д.И. и Сиха М.П. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир. -1978. -598 с.
- 36.Иванов В., Кораблев В.В., Брытов И.А. Достижение в области количественной электронной оже-спектроскопии поверхности твердого тела. Сб. науч. тр. серия «Физика процессов у границ раздела». Л.: Труды ЛПИ -1985, -№412, -с 3-11.
- 37.Chang C.C., General Formalizm for Qvantitive AUGER analisis, Surf. Sciance, -1975, -vol.48 –P. 9-21.
- 38.Oechsner H. // Zs. Phys. -1973. -v.261. –P.37.
- 39.Jacobson R.L., Wehner G.K. // Journ. Appl Phys. -1965. –v.36, -P.2674.
- 40.Overbury S.H. Bertrand P.A., Somerjai G .A., // Chem. Rev. 1979.
- 41.Удоев Ю.П. Исследование энергетического распределения фотоэлектронов методами модуляции задерживающего потенциала. // Ж. Приборы и техника эксперимента. -М. -1971. -В. 3. -С. 142-143.

42. Berglund C.N., Spicer W.E. Photoemission studies of Copper and Silver // Phys. Rev. A. -1964. -V. 136. -№ 4. -P. 1030.
43. Бурибаев И. Исследование и анализ особенностей электронной структуры поверхности ряда переходных металлов и их сплавов: Дис.... докт. физ. – мат. наук. -Ташкент. ИЭ им. У.А. Арифова АН РУз. -2000,-255 с.
44. Нурматов Н.А. Исследование влияния особенностей зонной структуры переходных металлов и сплавов на их фотоэмиссионные параметры (Mo, Nb, Zr): Дис...канд. физ.-мат. наук. Ташкент, ИЭ АН РУз. -1994, -141 с.
45. Tarng M.L., Wehner G.K. // J. Appl.Phys. – 1972. -V.43. – P. 2268.
46. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М., Metallurgia. -1978, -245 с.
47. Талипов Н. Исследование влияния сегрегации и термодиффузии легирующих элементов на эмиссионные параметры и электронную структуру поверхности сплавов на основе ниобия. Дис...канд. физ.-мат. наук. Ташкент, ИЭ АН РУз., -2002. -154 с.
48. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. -М.: Наука. -1966. -564 с.
49. Соболева Н.А., Меламид А.Е. Фотоэлектронные приборы. -М. Высшая школа. -1977. -376 с.
50. Buribaev I, Nurmatov N.A., UV photoelectron spectra of Nb and Mo single crystal surface // Journal of Elect. Spect. and Relat. Phenom. -1994, -V.68. -P. 547-551.