ХХІV Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2019»

XXIV International Conference Ion-Surface Interactions «ISI–2019» МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ» МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ АКАДЕМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАН МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ ИНСТИТУТ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАН ЯРОСЛАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РАН

Взаимодействие ионов с поверхностью

ВИП-2019

Труды XXIV Международной конференции

19 - 23 августа 2019 г. Москва, Россия

Редакторы:

Е.Ю. Зыкова Московский Государственный Университет

П.А. Карасев Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук

А.И. Титов Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

В.Е. Юрасова Московский Государственный Университет Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation Russian Academy of Sciences National Research Nuclear University MEPhI Moscow State University St. Petersburg State Polytechnic University St. Petersburg National Research Academic University of RAS Moscow Aviation Institute Institute of Microelectronics Technology RAS Yaroslavl State University Yaroslavl branch of Institute of Physics and Technology RAS

Ion-Surface Interactions

ISI-2019

Proceedings of the XXIV International Conference

August 19–23, 2019 Moscow, Russia

Editors E.Yu. Zykova Moscow State University P.A. Karaseov St. Petersburg Academic University

A.I. Titov St. Petersburg State Polytechnic University

V.E. Yurasova Moscow State University

Секция 3. Эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновского излучения при ионной бомбардировке

Section 3. Emission of ions, electrons, photons and X-rays under ion-surface interaction

RECENT ACTIVITIES WITH THE USE OF C₆₀ ION BEAMS IN TIARA, QST/TAKASAKI

K. Narumi, A. Chiba, Y. Hirano, K. Yamada, Y. Saitoh

Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), 1233 Watanuki-machi, Takasaki, Gumma 370-1292, Japan, e-mail: narumi.kazumasa@qst.go.jp

When an energetic molecular or cluster ion is incident on a solid target, its constituent ions or atoms simultaneously collide with many atoms in a small space: typical time and space scales are 10^{-17} to 10^{-16} s and ~nm, respectively. This leads to high-density energy deposition and simultaneous bombardments of a target with many ions, which cannot occur with monatomic projectiles. A large molecule or cluster such as fullerenes should induce such effects significantly. C₆₀-ion beams are a promising tool for high-density energy deposition. There are several possibilities of the applications. One is to use ion tracks. C₆₀ion bombardment can form ion tracks even in materials where they are never formed by monatomic ions. Si is such a material, but 30-MeV C₆₀ ions have been reported to form ion tracks in Si [1]. Furthermore, ion tracks can be formed even at sub-MeV region according to studies at QST/Takasaki [2]. Another possibility is surface processing. C₆₀-ion bombardment only affects shallow surface layers in a nm scale and the energy deposition is significantly large even at several 10's keV. The other possibility is a highly sensitive analytical tool; for example, Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), of which investigation and development are in progress in some groups in the world [3].

For application use of C_{60} -ion beams, stable and intense beams are indispensable. We succeeded in supplying stable C_{60} - and C_{70} -ion beams from 30 keV to 1 MeV with enough flux from a 400-kV ion implanter of Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application (TIARA) at QST/Takasaki; several important and interesting results have been obtained [4]. Recently we have succeeded in generating stable and intense negative C_{60} -ion beams for a tandem accelerator. In this paper, development of a negative fullerene ion source for a tandem accelerator is focused on and recent activities using C_{60} -ion beams at QST/Takasaki are given as well.

There are an AVF cyclotron and 3 electrostatic accelerators at TIARA, QST/Takasaki. The 400-kV ion implanter, one of the electrostatic accelerators, provides sub-MeV C_{60} ion beams, which have been used for ion-track formation studies and SIMS [3, 4]. We have been trying extending studies using C_{60} -ion beams to the range of MeV, because higher-density energy deposition can be expected. Problems, however, are that C_{60} -ion beams from our 3-

MV tandem accelerator is unstable and that the intensity is low. Such a situation seems to be the same for IPN/Orsay in France, where C_{60} ions were accelerated with a tandem accelerator for the first time, even if the type of the ion source is different from ours [5].

Conventional negative-ion production in a Cs-sputter negative-ion source commonly used for tandem accelerators is as follows: Cs atoms vaporized in an oven are ionized at a surface of an ionizer heated over 1,000°C. The Cs ions are accelerated towards a cathode equipped with a solid sample by an electric field between the ionizer and the cathode. Some of the particles sputtered from the sample are converted to negative ions as they pass through a cesium layer on the sample, and are extracted from the ionizer chamber. Negative C_{60} ions produced according to this



Fig. 1 Mass spectra of negative ions extracted (a) from the conventional Cs-sputter ion source and (b) from the electron-attachment ion source.

method, however, rapidly decrease in intensity because of the accumulation of C_{60} fragments on the surface of the C_{60} sample in collision with the Cs^+ ions. Figure 1(a) shows an example of the mass spectra of negative ions extracted from the conventional Cs-sputter ion source. A lot of C_{60} fragments, which result from the Cs-ion bombardment, are obviously observed.

In order to avoid the problem, we focused on a strong electron affinity of fullerenes and modified the ion source: A micro-oven, which is similar to the cathode in shape, is set in the ionizer chamber instead of the cathode. Negative fullerene ions are produced with attachment of thermal electrons emitted from the ionizer to fullerene molecules introduced from the micro-oven to the ion source. An example of the mass spectra of negative ions extracted from the electron-attachment ion source is shown in Fig. 1(b). It is quite different from Fig. 1(a), and more than 90% of the extracted ions are intact C_{60} . This modification made it possible to have the negative C_{60} -ion beam intensity of 30 nA, which was approximately 1000 times higher than our previous results with the use of the conventional ion source, and the stability for 12 hours at least.

The modification of the ion source seems to have been successful. According to measurements of electron emission from the ionizer, however, it was inferred that the intensity of thermal electrons in the ion source is extremely lower than the amount of sublimated C_{60} . This means that supplying denser thermal electrons in the ion source leads to more intense negative C_{60} -ion beams. Then, another two improvements were made: One is to equip an oven-rod with an electron-



Fig. 2 Time evolution of a negative C_{60} ion beam current measured with a Faraday cup located downstream of an analyzing magnet before the acceleration.

attachment cell including a filament instead of the ionizer, and the other is to add CsI powder in a C_{60} sample. It is expected that the former improvement makes the electron-attachment efficiency increase due to confinement of sublimated C_{60} 's and thermal electrons to the small volume of the electron-attachment cell. Concerning the latter, on the other hand, thermally dissociated Cs can reduce the work function of the surface of the filament, due to which enhancement of the electron emission from the filament is expected even at lower temperature, *i.e.*, a lower filament current. Figure 2 shows an example of the time evolutions of a negative C_{60} -ion beam current after the two improvements. As expected, the current of a negative C_{60} -ion beam has increased over 1 μ A, and keeps stable for 11 hours at least. The result demonstrates the availability of the present new method for fullerene-beam production.

It should be noted that this technique is compatible with the existing Cs-sputter negativeion source: What you have to do is just to replace the micro-oven with the cathode. In addition, it is easy to apply it to many tandem accelerators.

With the use of intense MeV C_{60} -ion beams from the 3-MV tandem accelerator, studies on fundamental phenomena, ion-track formation and surface modification, and development of SIMS are in progress at QST/Takasaki. Especially, sputtering is one of the most important subjects, because it is not only a characteristic of cluster-ion bombardment but also closely related to C_{60} -ion stopping in a solid and secondary-ion emissions by C_{60} ions. We have investigated Si sputtering by sub-MeV C_{60} ions [6] and that of SiN films by 540-keV C_{60} ions [7] using Rutherford-backscattering spectroscopy. Concerning the former, observed Si sputtering yields by sub-MeV C_{60} -ion bombardment are several hundred times higher than those by monatomic C-ion bombardment with the same velocity obtained with the SRIM code. On the other hand, sputtering yields are obtained as several thousands for the latter. Such large sputtering yields indicate that the synergy effect between the elastic sputtering and the electronic sputtering plays an important role. Now, it is put into practice to measure energy dependence of sputtering yields extended to the range of MeV using a quartz-crystal microbalance technique; some preliminary results will be given in the presentation. Some other recent results in our research on C_{60} -ion bombardment of solid materials are going to be given as well.

This work was supported in part by JSPS KAKENHI Grant Number JP18K05005, and also partially supported by the Inter-organizational Atomic Energy Research Program in an academic collaborative agreement among the Japan Atomic Energy Agency, the National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology and the University of Tokyo.

- B. Canut, N. Bonardi, S.M.M. Ramos, S. Della-Negra, Nucl. Instrum. Methods B 146 (1998) 296-301.
- K. Nakajima, Y. Morita, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojou, M. Tsujimoto, S. Isoda, K. Kimura, Nucl. Instrum. Methods B 291 (2012) 12-16.
- For example, K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, M. Adachi, K. Yamada, K. Narumi, Nucl. Instrum. Methods B 266 (2008) 2450-2452.
- For example, Y. Morita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, W. Vandervorst, K. Kimura, Nucl. Instrum. Methods B 269 (2011) 2080-2083.
- 5. B. Waast, S. Della-Negra, A. Lafoux, Nucl. Instrum. Methods A 382 (1996) 348-356.
- 6. K. Narumi, unpublished.
- K. Nakajima, Y. Morita, T. Kitayama, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, M. Tsujimoto, S. Isoda, Y. Fujii, K. Kimura, Nucl. Instrum. Methods B 332 (2014) 117-121.

ION-BEAM SOURCES BASED ON SUPERIONIC CONDUCTORS

<u>A. Tolstoguzov</u>^{*,•,#}, D.J. Fu[#], W. Zuo[#], V. Pelenovich[#], X. Zeng[#], S. Belykh, G.P. Gololobov^{*} and D.V. Suvorov^{*}

^{*} Ryazan State Radio Engineering University, Gagarin Str. 59/1, Ryazan 390005, Russian Federation, e-mail: <u>a.tolstoguzov@fct.unl.pt</u>;

 Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, Caparica 2829-516, Portugal [#]Key Laboratory of Artificial Micro, and Nano-Materials of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Nuclear Solid Physics, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China

This presentation is a continuation and further development of our works devoted to the novel ion-beam sources based on modern ion-conducting materials. At the last ISI-2017, we have discussed the state-of-the-art and prospects of ion-beam sources with room-temperature ionic liquids [1]. Ion-beam sources based on solid electrolytes with fast ion transport (superionic conductors) [2, 3] represent a fundamentally new class of ion-emissive devices, whose distinctive features are high efficiency, compactness, long service life, and low power consumption. These sources do not typically require additional reservoirs and systems for feeding the working gaseous or liquid substances into the ionization chamber, thus making them especially attractive for the developing of the field electric propulsion systems (miniature ion thrusters), which can be used in the spacecrafts with constrained onboard resources. The application of ion-beam sources with superionic conductors (ISSICs) is not limited only to aerospace engineering. They also can be successfully used for the fabrication of ultra-shallow junction devices in microelectronics, technological processing of materials and microprobe investigations.

In ISSICs, solid electrolyte cannot be considered as a working substance (propellant) in

an usual sense of this word. However, it plays a role of an efficient transport system, in which owing to the directional mass transfer the replacement of the mobile ions in solid electrolyte constantly occurs. In case of the source with cation conductivity, the mobile ions arrive from the solid reservoir that is made of the same material as these ions. As a variant, a reservoir can be made in the form of miniature cone or pyramid of a pure Ag, on whose apex a thin film of solid silver-conducting electrolyte is deposited (Fig. 1). The ion emission in



Fig. 1. Schematic view of point-like Ag^+ ion-beam source with solid electrolyte deposited at an apex of silver rod [4].

such source occurs mainly due to the field-assisted evaporation/desorption of the positive ions. Such ISSICs operate at lower electric field than common field-ion sources because ionization of the emitted particles is not principally required. Heating of the source to the temperature below the eutectic point of solid electrolyte stimulates ion transport. However, in that case the operating temperature of ISSICs is lower than that of common thermionic emitters. Since the loss of the mobile ions in solid electrolyte due to their emission is constantly compensated by their suppling from the reservoir, in an ideal case ISSICs can operate until the entire the reservoir's volume is expended.

Historically, ion-beam sources with anion-conducting solid electrolytes (the field-

assisted thermionic emitters) were developed and tested prior to the cation-conducting ones. The first works in this field were carried out in Japan at the end of the last century. The emission of O⁻ ions from the surface of YSZ ceramics (ZrO₂-Y₂O₃) was observed in [5]. Electric contacts (electrodes) in the form of thin layers of porous metal (Ag or Au) are deposited on both sides of this plate. The acceleration potential of 100-200 V is applied between these contacts, and a reservoir with working gas (oxygen) is



Fig. 2. Schematic view of anion-conducting ion-beam source [6].

closely appended to an emitter from the side of the cathode electrode (Fig. 2). Molecules of oxygen diffuse through this electrode, and then doubly charged oxygen negative ions by means of electrochemical reactions are formed on the surface of the cathode electrode. Under an influence of the internal electric field these ions move inside solid electrolyte towards the anode electrode, and their transport is stimulated by the heating of the electrolyte. Finally, from the surface of the anode electrode O^- ions are emitted in vacuum. The main disadvantages of such source are elevated working temperature reaching 500-700 °C, low mass of emitted ions, and necessity of the special equipment for supplying and storage of gaseous oxygen. These shortcomings limit the possibility to employ the field-assisted thermionic emitters in aerospace engineering. However, they successfully used in microelectronics for the fabrication of thin film SiO₂/Si structures.

The first cation-conducting ion-beam source was developed and tested in 2005-2006 years at the Physical Institute of the University of Zurich (Switzerland) [4]. In this source, amorphous (glassy) electrolyte $(AgI)_{0.5}(AgPO_3)_{0.5}$ was deposited onto the inner and outer surface of a thin glass capillary. After annealing this electrolyte began contacting with Ag wire placed inside a capillary, and an ion emitter with a curvature radius lower than 100 nm

was formed at its apex. Measurements of the current-voltage characteristics showed that at an accelerating potential of 15 kV, stable ion current in the of several hundred nA can be obtained. However, this research did not obtain further continuation and development, probably, due to an absence of the data on the elemental composition of emitted ion current.

During 2014-2015 years in the frame of the innovation project funded by the European Space Agency one of the authors of this presentation (A. Tolstoguzov) has developed and tested a point-like ion-beam source with a thin film of crystalline electrolyte $RbAg_4I_5$ (silver-rubidium pentaiodide) possessing one of the highest cation conductivities (ca. 0.3 S.cm⁻¹) at room temperature. It has been shown [7] that at an acceleration potential of 10-15 kV this source could produce ion current in the range of several hundred pA over a long period of time. According to TOF-SIMS data, the emitted ion current consists mainly of Ag^+ with a small contribution of Rb^+ , less than 0.5%. This research was conducted at the Center of Physical and Technological Research of the New University of Lisbon (Portugal), and the design and operational features of such sources are protected by the Russian patents [8-10].

Very recently, Daiko *et al.* [11] from the Nagoya Institute of Technology (Japan) have studied Ag^+ ion emission from a sharp $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ glass-fiber emitter. The ion current of approximately 2 nA at 7 kV of the acceleration potential was obtained. In [12], they developed and tested a palm-sized ion-beam sources based on AgI–Ag₂O–B₂O₃ super cation-conducting glass, which can produce Ag^+ ion current, even at room temperature and non-vacuum conditions.

The further development of ISSICs aimed improving their efficiency by using novel stable and highly-conducting solid electrolytes are presently performed at the School of Physics and Technology of the Wuhan University (China). In the course of this work, using mechano-chemical synthesis we prepared crystalline superionic conductor $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$. This electrolyte was firstly produced by means of solid-phase synthesis and oriented crystallization from melt by Despotuli *et al.* [13]. It has been shown that for $0.25 \le x \le 1$ $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$ does not inferior to silver-rubidium pentaiodide in the value of ionic conductivity and, at the same time, it is less susceptible for the decomposition and degradation at environmental conditions.

In current stage of research, the weight fraction of different phases appearing during ballmilling was determined by XRD. Grained structure of $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$ powder with a size of 200-500 nm was observed in SEM image, and the *x*-value estimated by EDS was 0.32. The Ag⁺-conducting property of the prepared solid electrolyte was tested in the course of ionbeam generation. The ion current of in the range of several nA was obtained at 177 °C working temperature and 20 kV accelerating potential, and the dependences of ion current versus temperature and accelerating potential were measured (Fig. 3). EDS and XPS spectra shower



Fig. 3. Temperature (a) and current-voltage (b) characteristics of the ionbeam source with CsAg_{3.68}BrI_{2.32} superionic conductor.

- 1. A.B. Tolstogouzov, S.F. Belykh, V.S. Gurov, A.A. Lozovan, A.I. Taganov, O.M.N.D. Teodoro, A.A. Trubitsyn, S.P. Chenakin, Instrum. Experimental Techn. 58 (2015) 1.
- 2. R.C. Agrawal, R.K. Gupta, J. Mat. Sci. 34 (1999) 1131.
- 3. A.B. Tolstoguzov, S.F. Belykh, G.P. Gololobov, V.S. Gurov, S.I. Gusev, D.V. Suvorov, A.I. Taganov, D.J. Fu, Z. Ai, C.S. Liu, Instrum. Experimental Techn. 61 (2018) 159.
- 4. C. Escher, S. Thomann, C. Andreoli, H.-W. Fink, J. Toquant, D.W. Pohl, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 053513.
- 5. Y. Torimoto, A. Harano, T. Suda, M. Sadakata, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L238.
- T. Sakai, A. Kaimai, T. Otake, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, M. Nihioka, Solid State Ionics 177 (2006) 1601.
- A. Tolstogouzov, H. Aguas, R. Ayouchi, S.F. Belykh, F. Fernandes, G.P. Gololobov, A.M.C. Moutinho, R. Schwarz, D.V. Suvorov, O.M.N.D. Teodoro, Vacuum 131 (2016) 252.
- 8. A.B. Tolstoguzov, A.A. Dyagilev, Patent for Useful Model RU 165683 (2016).
- 9. A.B. Tolstoguzov, A.A. Dyagilev, Patent RU 2618761 (2016).
- A.B. Tolstoguzov, G.P. Gololobov, S.I. Gusev, D.V. Suvorov, Patent for Useful Model RU 181882 (2018).
- 11. Y. Daiko, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, Sol. State Ionics 322 (2018) 5.
- 12. Y. Daiko, K. Segawa, K. Machida, H. Imataka, S. Honda, Y. Iwamoto, Adv. Eng. Mater. (2018)1800198.
- A.L. Despotuli, N.V. Lichkova, V.N. Zagorodnev, N.A. Minenkova, Fizika Tverdogo Tela 31(1989) 242 (in Russian).

АТОМНАЯ СТРУКТУРА, ТИП СВЯЗИ И МОРФОЛОГИЯ КАРБИНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК

ATOMIC STRUCTURE, BONDING AND MORPHOLOGY OF THE CARBYNE-CONTAINING FILMS

<u>Бунтов Е.А.</u>¹, Зацепин А.Ф.¹, Зацепин Д.А.^{1,2}, Щапова Ю.В.^{1,3}, Парулин Р.А.¹, Ошева Д.К.¹ <u>Випtov Е.А.¹</u>, Zatsepin A.F.¹, Zatsepin D.A.^{1,2}, Shchapova Yu.V.^{1,3}, Parulin R.A.¹, Osheva D.K.¹

¹Уральский федеральный университет, 620002, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия, e-mail: e.a.buntov@urfu.ru;

²Институт физики металлов УрО РАН, 620108, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, Россия

³Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, 620016, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, Россия

The purpose of this work is to study the surface layer of carbon composites with a variable ratio of carbon bonds with sp^1 , sp^2 and sp^3 hybridization. As a system of samples, we used carbon films with a thickness of 20–400 nm on copper and silicon substrates synthesized using ionic condensation in high vacuum, where a combination of carbon and argon beams can provide film growth of hexagonally packed sp1 chains. A combination of Raman scattering and electron photoemission techniques is used to study the bonding types, electron work functions and band gaps for carbyne-containing films on copper and silicon substrates. Raman mapping shows the nonuniform distribution of sp^1 hybridization across the carbon-coated area on polycrystalline copper substrate due to adhesion differences. UV-excited electron emission dependence on thickness confirms the difference between the silicon- and copper-based samples.

Многообразие углеродных материалов и их характеристик обусловлена сильной зависимостью их физических свойств от соотношения sp¹ (карбиноподобных), sp² (графитоподобных) и sp³ (алмазоподобных) связей. После теоретического открытия [1], одномерная форма углерода – карбин – вызвала большой интерес благодаря выдающимся механическим и электрическим свойствам, в том числе механической прочности на порядок выше, чем у алмаза [2]. Синтез монокристалла карбина или цепей длинных изолированных углеродных представляет собой серьезную технологическую проблему. Причиной является неустойчивость и химическая активность sp1 углерода. Получение стабильных цепей большой длины требует присоединения громоздких групп на их концах, либо инкапсуляции в нанотрубки [3]. Одной из недавних разработок в этой области является метод ионно-стимулированной конденсации углерода из плазмы в форме карбиноподобных цепочек, упорядоченных в гексагональной структуре с межцепочечным расстоянием около 5 ангстрем – так называемый линейно-цепочечный углерод (ЛЦУ) [4].

Многие экспериментальные и теоретические методы использовались для изучения структуры и свойств ЛЦУ. Тем не менее, не удалось получить неоспоримых доказательств структуры ЛЦУ, что объясняет сомнения в его существовании. Например, рентгенограмма и электронография показывают двумерный порядок, но не проливают свет на распределение изломов или присутствие примесей. В то же время метод комбинационного рассеяния способен обнаруживать углеродные цепи и отражает их структурные особенности [5]. Форма спектра комбинационного рассеяния пленок ЛЦУ существенно отличается от формы изолированных углеродных цепей из-за кулоновского и ван-дер-ваальсового взаимодействия цепочек в решетке. Линии в спектре в значительной степени уширены, их интерпретация затруднена и не может быть выполнена в рамках простой структурной модели, подобной предложенной М.Б. Гусевой и В.Г. Бабаевым [4]. Причина может быть в не учтенных модельных факторах: влияние подложки, примесных атомов и степень структурного беспорядка.

Целью настоящей работы является исследование поверхностного слоя углеродных композитов с переменным соотношением углеродных связей с sp^1 , sp^2 и sp^3 -гибридизацией. В качестве системы образцов использованы углеродные пленки толщиной 20 - 400 нм на медных и кремниевых подложках, синтезированные с помощью ионной конденсации в высоком вакууме, где совмещение пучков ионов углерода и аргона может обеспечить рост пленки гексагонально упакованных sp^1 -цепей.

Технология ионно-стимулированного синтеза [4] была предложена в 1990-х годах и позволила получить двумерные упорядоченные пленки с линейной цепью углерода (ЛЦУ) толщиной в сотни нанометров с гексагональной упаковкой цепей и расстоянием между цепями 5 Å. Экспериментальная установка для осаждения пленок LCC представляет собой вакуумную систему, которая обеспечивает импульсный пучок ионов углерода из углеродной плазмы с плотностью 10¹³-10¹⁴ см⁻³ и степенью ионизации 95%. Частота пульса варьировалась в диапазоне 1-30 Гц, длительность импульса составляла порядка 100 микросекунд. Рост пленки стимулировался дополнительным облучением ионами Ar⁺. Ионный пучок формировался источником ионов низкого давления. Энергия Ar⁺, бомбардирующего поверхность растущей пленки, находилась в диапазоне от 0 эВ до 500 эВ в зависимости от напряжения

извлечения и параметров углеродной плазмы. Рабочее давление в вакуумной камере составляло 10⁻⁴ Па.

Рамановские спектры измеряли с помощью спектрометра Horiba LabRam HR с лазерным возбуждением 633 нм и фокусировали в области диаметром 2 мкм. Измерения фотостимулированной электронной эмиссии (ФСЭЭ) проводились с помощью спектрометра АСЭД-1. Оптическое стимулирование поверхности образца проводилось с использованием монохроматора МСД-2, кварцевой оптической системы, дейтериевой лампы ДДС-400 и вторичного электронного умножителя ВЭУ-6. Измерения проводились в безмасляном вакууме 10⁻⁴ Па при комнатной температуре.

Оптическая микроскопия была использована для характеристики образцов. В то время как образцы на основе кремния имеют более гладкую поверхность (слева на рис. 1 показана область с максимальной плотностью трещин), изображение покрытия на основе меди демонстрирует значительный микромасштабный ландшафт с неоднородностями в покрытии (рис. 1, справа).





Рис. 1. Оптическая микроскопия пленок ЛЦУ толщиной 20 нм на кремниевой (слева) и медной (справа) подложках.

На рис. 2 приведены экспериментальные спектры комбинационного рассеяния карбинсодержащих пленок. В спектре можно заметить, что существуют наиболее интенсивные полосы комбинационного рассеяния G и D между 1000 и 1700 см⁻¹, характерные для sp^2 - и sp^3 -гибридизированного углерода и пары артефактов из кремниевой пластины при 500 см⁻¹ и 1000 см⁻¹. Другая группа полос наблюдается на более низких и более высоких частотах. В низкочастотной части спектров имеется несколько пиков при 250 см⁻¹, 450 см⁻¹, 720 см⁻¹ и 1000 см⁻¹. При 2000 см⁻¹ наблюдается характерная полоса, обычно приписываемая модам растяжения цепи [5].



Рис. 2. Слева: спектры комбинационного рассеяния пленок ЛЦУ на подложках из меди и кремния, полученные при воздействии лазера с длиной волны 630 нм. Затененные пики представляют гауссову деконволюцию спектров пленки толщиной 400 нм. Зеленая пунктирная линия - сумма найденных полос. Справа: карта распределения для соотношения интенсивностей линий 2100 см⁻¹ и 1500-1600 см⁻¹. Наибольшее соотношение наблюдается на извилистых границах.

Процедура комбинационного картирования была проведена для выявления микромасштабного распределения цепочечных структур (рис. 2). Предполагается, что концентрация углерода с линейной цепью пропорциональна отношению рамановской полосы 2000 см⁻¹ к величине пика 1500 см⁻¹ G, поскольку последняя представляет общий рамановский отклик исследуемого покрытия. Можно видеть (рис. 3), что зеленые, желтые или даже красные области повышенного соотношения расположены на краях синих островов, где преобладает пик G. Это может быть связано с тем, что пленки ЛЦУ хорошо растут только на определенных кристаллографических плоскостях подложки из поликристаллической меди. Предположительно синие области соответствуют углероду sp^2-sp^3 , так называемой пленке DLC.

Помимо спектров комбинационного рассеяния, другим чувствительным методом контроля качества карбинсодержащих пленок может быть работа выхода электронной эмиссии, значение которой может составлять всего 0.4 эВ для чистых цепей. Спектры фотостимулированной электронной эмиссии показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что порог фотоэмиссии зависит от толщины углеродных пленок на кремнии, в то время как образцы на основе меди демонстрируют изменения исключительно в интенсивности излучения.



Рис. 3. Слева: спектр РФЭС пленки ЛЦУ-содержащей пленки на медной подложке. Справа: спектры ФСЭЭ для пленок на подложках из меди (красный) и кремния (черный).

Таким образом, образцы тонких и толстых пленок, содержащих углеродные цепи, были изучены методами дополнительной оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и электронной эмиссии. Результаты РФЭС-аттестации карбиноподобные sp^{1} образцах присутствуют продемонстрировали, что В гибридизованные структуры, хотя их содержание не может быть определено количественно. Полученные микроскопические изображения показывают неоднородность покрытия на подложке из поликристаллической меди из-за различий в адгезии, в то время как монокристаллический кремний обеспечивает лучшее качество пленки. Кремниевая подложка также обеспечивает лучшую связь мод колебаний, что приводит к более сильным комбинационным КРС-сигналам в низкочастотной области.

Зависимость толщины УФ-возбужденной электронной эмиссии подтверждает разницу в качестве между образцами на основе монокристаллического кремния и поликристаллической меди. Оптически стимулированная эмиссия электронов в вакууме показывает изменение работы выхода с толщиной и подложкой, отражая соответствующие изменения качества пленки. Значения средней ширины запрещенной зоны, рассчитанные по измерениям давления окружающей среды, показывают полупроводниковый характер исследуемых пленок.

1. В.И. Касаточкин, А.М. Сладков Ю.П. Кудрявцев и др. Доклады АН СССР. 1967. Т.177. С.358360.

2. M. Liu, V.I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, B.I. Yakobson. ACS Nano. 2013. V.7. No.11. P.10075–10082.

3. L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J.C. Meyer et al. Nature Materials. 2016. V.15. P.634-639.

4. V.G. Babaev, M.B. Guseva. Ion-assisted condensation of carbon, in: Carbyne and Carbynoid Structures, ed. by R.B.Heimann, S.E.Evsyukov. L.Kavan.. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P.159-171.

5. E.A. Buntov, A.F. Zatsepin, M.B. Guseva et al. Carbon. 2017. V.117. P.271-278.

THE METAL ION SOURCE: RESULTS ACHIEVED AND PROSPECTS FOR FUTURE APPLICATIONS

S. Belykh¹, A. Tolstogouzov^{1,2,3}, A. Bekkerman⁴, R. Yevtukhov⁵, D.J. Fu¹

¹Key Laboratory of Nuclear Solid Physics, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China, e-mail: serolg@rambler.ru

²*Ryazan State Radio Engineering University, Gagarin Str. 59/1, Ryazan 390005,Russian Federation,*

³ Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, Caparica 2829-516, Portugal,

⁴ Schulich Faculty of Chemistry, Technion–Israel Institute of Technology, Haifa, 32000 Israel,

⁵ Veeco Instrument Inc., Plainview, NY 11803, USA.

By now the ion sources are widely applied in scientific, analytical, and technological goals. As a rule, setting new tasks stimulates a creation of original ion sources suitable for their solution. At the same time, a practice shows that possibilities for using of ion sources in areas essentially different from the goals of the specific tasks, most often, remain outside the field of view of researchers. Some time ago we developed the source of metal ions [1] for studies of the ion- photon emission of metals [2] and the oxidation reactions on the metal surface bombarded with rare-earth element ions [3]. During these studies unexpected properties of a metal ion source were identified. These properties are of scientific and technological interest. In this report, the results achieved and the prospects for possible applying the source of metal ions in various directions are discussed.

Design and operating parameters of the metal ion source. The operational principle of the ion source based on the use of the highly focused electron beam for evaporation of metals and subsequent ionization of evaporated atoms during their collisions with fast electrons (see Fig. 1). The ion-beam extraction was performed with a variety of metals (Al, Sc, Cu, Nb, Gd, Dy, Ho,



Fig. 1. Schematic view of a metal ion source [1]: 1–cathode (polycrystalline tungsten wire); 2 - reservoir–anode; 3-reflecting electrode; 4 – accelerating electrode; 5 and 7 - single electrostatic lenses; 6 – immersion lens, 8 - deflector.

Yb). The following operating parameters were used. The electric potentials: cathode (+3.5 kV); reservoir-anode (+3 kV); reflecting

electrode (+3.6 kV); accelerating electrode (0 kV). The electron current and energy: (0.07 - 0.1) A and (0.5 – 0.6) keV. The input power of the electron beam: ≈ 60 W. The vapor pressure

in the reservoir-anode: ~ 10^{-4} - 10^{-3} Torr. Background pressure: ~ 10^{-8} Torr. The work duration was of 30-60 h at a loading of 1-2 grams of the metal.

Finding: the ion source produces multiply-charged M^{q+} (q=1-6) metal ions (see Fig. 2).

Characteristics of produced ions. (1) The energy of singly-charged ions can vary from 1 to 20 keV while the energy of six-fold charged ions changed from 1 to 120 keV by variation of

electrical potential applied to the immersion lens. (2) The total ion current is of $(1-25) \times 10^{-6}$ A. (3) The ion current stability is of 0.1%. (4) The cross-section diameter of the ion beam can be changed from 1 to 20 mm.

Finding: modification of the cathode properties. During operating with the ion source, a coating from metal atoms evaporated from reservoir-anode is created on the cathode surface. The coating from the rare-earth metal atoms strongly decreases the work function of the cathode



surface, and the sufficient electron current is achieved at a lower temperature. This coating is stable because ion self-sputtering of coating is minimized due to the fact that, for singly-charged ions, the sputtering ratio at the energy of 600 eV is

Fig. 2. Mass spectrum for Dy^{q+} (q=1-6) ions. much less than one. Multiply-charged ions give also a small contribution to coating sputtering due to lesser ion currents (see Fig. 2), but these ions can penetrate into subsurface layers of the cathode and create over there the "root system" that increases a stability of coating.

Finding: plastic modification of the polycrystalline tungsten wire. By now it is well known that: (1) monocrystalline tungsten wire is very ductile and can be bent on a large angle without any damage; (2) polycrystalline tungsten wire is very elastic and it breaks down (splits) at a large ang le bending; (3) polycrystalline tungsten wire heated to the temperature up to 2300 K in UHV conditions becomes very fragile and breaks down at the minimal impact.

During operation with the ion source we discovered **a new effect** – **the plastic modification of the polycrystalline tungsten wire.** The effect essence is that the polycrystalline tungsten wire subjected to high temperature combined with both adsorption of rare-earth metal atoms on the wire surface and implantation of rare-earth metal ions into subsurface layers of the wire becomes plastic. As a result, the modified wire may bend at an angle of 180 degrees or may even be tied by a knot. Why a plastic modification of the polycrystalline tungsten may be of interest for practical applications? (1) At present time polycrystalline tungsten wire is widely used for a production of cathodes of various types and geometrical shapes. However, the high resilience of such wires leads to a large manufacturing defect. The use of modified polycrystalline tungsten wire will simplify the production of cathodes and hence will reduce a manufacturing defect. (2) Cathodes made from the modified polycrystalline wire produce intense electron emission at lower temperatures and can operate in the conditions of high vibration. (3) On a basis of our observation it can assume that plastic modification of tungsten is possible not only for wires but also for plates (foils). In this case, it will be possible to produce heat-resistant structural elements of any geometry by the extrusion of modified polycrystalline tungsten plates. By now such a technology is missing.

In this context, the possibility to produce multiply-charged ions of various metals and to change the ion energy in the wide range in the same experimental conditions seems very attractive for using of this ion source in the ion implantation tasks, such as the doping profile formation in the subsurface layers of the targets and the creation of the plastic modification of the tungsten wires (and maybe tungsten foils).

Finding: long-live excited states of produced ions. We discovered **a new effect**: for rareearth metals (Sc, Dy, Ho, Gd, Yb), the essential part of produced ions is in the long-lived excited states with lifetime of 10⁻⁵-10⁻⁴ s. The decay of these states leads to the **light emission** with the **line radiation spectrum** located in the **visible range** [4-6]. An analysis of spectroscopic data shown that such long-lived excited states of rare-earth metal ions have not been observed so far [7, 8]. The mere existence of the long-lived excited states of rare-earth metal ions and a possibility of forming from such ions of the extended **"luminous ion beams"** is of special interest.

Characteristics of luminous ion beam. (1) Long-lived excited ions emit the intense light radiation that can be observed visually without any adaptation of view at the ion current of (2-3)



Fig.3. Optical spectrum of the light radiation emitted by the Dy $^+$ ion beam (ion energy was 3 keV; ion current was 2 x 10^{-6} A).

x10⁻⁶A. (2) The light radiation is isotropic emitted by excited ions and visualizes the trajectories of ion beams. (3) The radiation intensity is independent on the residual gas pressure within the range of $3x10^{-8} < P$ $< 5x10^{-5}$ Torr. (4) The line radiation spectrum lies in the visible region (see Fig. 3). (5) The radiation intensity of the luminous ion beam decreases weakly with a distance. For the rare-earth metal ions with the

energy of 3 keV, we observed the radiation of a luminous ion beam in a propagation length up to 1 m from the ion source. It corresponds to a lifetime $\tau \ge 10^{-5}$ s.

Examples of transmissions of luminous ion beams through ion-optical systems containing various electrical fields are shown in Figs. 4 and 5. It is important to emphasize that the observed trajectories of ion beams are automatically self-consistent with respect to its own space charge.

Summary: the source of transition and rare earth metal ions can be applied successfully in following scientific and technological goals. (1) An implantation of solid state element ions to the subsurface layers of samples. (2) The development of technology of plastic modification of the polycrystalline tungsten wire (and maybe foils also). (3) The device for an effective generation of the transition and rare earth metal ions in long-lived excited states. (4) In an optical spectroscopy for the study of long-lived excited states of transition and rare-earth element ions. (5) The use of luminous ion beams in direct measurements of ion-optical system characteristics. (6) Searching of the ion beam trajectories in real ion-optical systems consisted both constant and variable electrical and magnetic fields. (7) The use of luminous ion beams for optimizing the transmission of ion beams through complex ion-optical systems. (8) A study of the influence of the electric field of an own space charge of the ion beam (Stark effect) on the behavior of long-lived excited states of the rare-earth metal ions. (9) A searching of the long-lived excited states of multiply-charged ions of rare-earth metals suitable for the development of the optical clock problem and a quantum logic application [10]. (10) A searching of new working media for lasers operating on metal vapors.



Fig. 4 Passage of a luminous ion beam through a single symmetric electrostatic lens at various values of potential $V (E = 3 \text{ keV}; i = 8 \times 10^{-6} \text{ A};$ d = 18 mm; D = 24 mm). (a)-(c) Photos and (d) schematic drawing.



Fig. 5. The passage of luminous ion beams in the electric field of: (a) a 270° coaxial-cylindrical capacitor; (b) a set of two parallel-plate capacitors; (c) a plane mirror. Each of the photographs is supplemented with a schematic diagram.

- [1] R.N. Evtukhov, S.F. Belykh, I.V. Redina, Rev.Sci. Instrum. 63 (1992) 2463.
- [2] S.F. Belykh, Ju.N. Lysenko, I.V. Redina, U.Kh. Rasulev, V.Kh. Ferleger, NIM B78 (1993) 134.
- [3] S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, I.V. Redina, V.Kh. Ferleger, NIM B95 (1995) 300.
- [4] S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, U.Kh. Rasulev, I.V. Redina, NIM B59 (1991) 106.
- [5] S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, L.V. Lutkova, Y.N. Lysenko, U.K. Rasulev, I.V. Redina. Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 62(6), (1992)179, in Russian.
- [6] S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, U.K. Rasulev, I.V. Redina. Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 15 (24), (1989) 72, in Russian.
- [7] A.A. Radcyg and B.B. Smirnov. Parametry Atomov i Atomnyh Ionov (Energoizdat, Moscow, 1986) .
- [8] N.P. Penkin, V.N. Gorshkov, V.A. Komarovskij, J. Priklad. Spectr. 41 (1984) 533, in Russian.
- [9] S.F. Belykh, U.Kh. Rasulev, I.V. Redina, Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS XI; Proceedings of the Eleventh International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XI), Orlando, Florida, USA, September 7-12th, 1997, p. 715.
- [10] V. I. Troyan, P. V. Borisyuk, A. V. Krasavin, et al., Eur. J. Mass Spectrom. 21, (2015) 1.

CHARGING OF DIELECTRICS UNDER ION IRRADIATION

E. Zykova, I. Ivanenko, K. Markovets, K. Minnebaev, E. Rau, A. Tatarintsev, V. Khvostov

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia. E-mail: <u>zykova@phys.msu.ru</u>

Recently, the phenomena of ion-ion and ion-electron emission from the dielectric surface are of great interest in conjunction with the development of ion-beam technologies and surface analysis methods in particular focused ion beam (FIB) microscopy. The mechanism of charging of dielectric targets under medium energy electron beams is well established [1]. However, there are only a few publication devoted to the charging of dielectrics under ion irradiation. Most of these works deal with the charging of thin dielectric films [2-5].

The purpose of this study is to investigate the charging kinetics of bulk dielectrics under medium energy Ar^+ ion irradiation.

Experiment

The experiments were carried out in a setup with a base pressure 10^{-6} Torr shown in Fig.1. 1-10 keV Ar⁺ ion beam from Ardenne duoplasmatron *1* irradiated a bulk dielectric sample 2 placed on a metal substrate 3 and insulator 4 inside a grounded shield 5. Sputtered and reflected ions were energy filtered using ion spectrometer 6. The current of sputtered and reflected ions I_s was measured by means of MCP detector. The current from the metal substrate I_D represented the sum of the displacement and leakage currents. The charge accumulated during the ion bombardment Q_t was determined by integrating displacement current over the irradiation time.

Inside the vacuum chamber the spectrometer could be replaced by a hemispherical collector 8 for measuring the emitted particle current I_c . It was possible to apply voltage of different polarity either to the collector Uc or to the sample U_s . After ion beam collimation by a system of diaphragms D₁, D₂, D₃, the diameter of irradiated spot on a sample was 1 mm.



Fig.1. Experimental setup scheme. 1 ion gun, 2 - dielectric target, 3 - metal substrate, 4 - insulator, 5 - shielding chamber for samples, 6 - toroidal sector energy analyzer, 7 - housing of the energy analyzer spectrometer, 8 hemispherical collector, 9 microchannel plate detector (MCP), D1, D2, D3 - collimating diaphragms.

3. Experimental results and discussion.

Figure 2 presents the charging kinetics of Teflon samples (the size of 10x10x0.5 mm) under Ar^+ ion bombardment with the energy of 6 keV and the beam current $I_0 = 0.5 \text{ nA}$ for irradiated spot diameter of 1 mm which gave the ion current density of $6 \cdot 10^{-6} \text{ A} / \text{cm}^2$.



Fig. 2. Time evolution of Teflon surface potential $V_S(t)$, displacement current $I_{L+D}(t)$, emission current $I_{\sigma}(t)$ and primary ion landing energy $E_L(t)$ under 6 keV Ar⁺ ions irradiation. Ion current density $j_0=6\cdot10^{-6}$ A/cm².

As can be seen from the figure, the resulting emission current I_{σ} reaches the value of 0.45 nA for the first 10 seconds, then slowly increases to the steady-state value. The sum of the displacement current I_D and the leakage current I_L (graph I_{L+D} in Fig. 2) dropped nearly to zero. This indicates the establishment of an equilibrium state.

If Q_0^+ is the charge deposited on the sample surface by Ar^+ ion beam at each moment of time, then the charge conservation law can be expressed by the following equation:

$$Q_0^+ = \left| Q_{sp}^{\pm} \right| + Q_{sc}^+ + Q_t^+ + Q_L^+ + Q_e^-, \tag{1}$$

where Q_{sp}^{\pm} – the total charge of positive and negative ions sputtered from the surface, Q_{sc}^{+} – the charge of backscattered ions, Q_{t}^{+} – the accumulated charge of primary Ar⁺ ions, Q_{L}^{+} – charge due to leakage current, Q_{e}^{-} – the negative charge of electrons ejected from the surface via ionelectron emission. If the sample surface is clean and the steady-state surface potential is less than a breakdown potential, the leakage current, and hence the term Q_{L}^{+} in (1), tends to zero. The emission current (term Q_{e}^{-}) also tends to zero due to rapid formation of positive surface potential V_{s} . Therefore, the steady-state charge balance in equation (1) can be rewritten as:

$$Q_0^+ = \left| Q_{sp}^{\pm} \right| + Q_{sc}^+ + Q_t^+ \,. \tag{2}$$

Considering charged dielectric as a flat capacitor of thickness d (sample thickness) with a charge Q_t accumulated in the thin layer on the irradiated surface we determine the accumulated charge Q_t from the formula:

$$Q_t = K^{-1} \int_0^t I_D dt,$$
 (3)

where I_D is the displacement current, $K = (1 + d/L\varepsilon_r)$ is the electrostatical coefficient, d – sample thickness, ε_r - sample dielectric constant, L – the distance from the charged surface to the nearest external electrode. In our experiments (see Fig. 1), L = 4 mm is the distance to the spectrometer housing, and L = 10 mm is the distance to the electron collector walls.

Measuring Q_t we determined the surface potential V_S using formula:

$$V_s = Q_t / [\pi a(\varepsilon_r + 1)\varepsilon_0], \tag{4}$$

 $\varepsilon_0=8.85\cdot 10^{-14}$ F/cm is the vacuum dielectric constant.

Integrating the experimental curve I_{L+D} , presented in fig. 2 over the irradiation time t = 100 s, we obtained $Q_t = 0.15$ nC and after substitution Q_t in (4) V_S =4.5 kV. This surface potential value is in a good agreement with V_S measured experimentally by the shifts of the ion energy spectra (graph $V_S(t)$ in fig.2).

While the positive surface potential grows under ion irradiation, the landing energy of incident Ar^+ ions decreases from E_0 to $E_L(t) = E_0 - V_S(t)$. Therefore, the steady-state energy of primary Ar^+ ions is only handreds of eV. The temporal dependence of Ar^+ ion landing energy $E_L(t)$ is also shown in fig.2. It is known [6] that sputtering yield decreases with the decreasing of the incident energy of ions $E_L(t)$. However, we can see from the curve $I_{\sigma}(t)$ of fig.2 that the emission current $I_{\sigma}(t)$ increases during ion irradiation. We can suppose that the contribution of sputtered atoms to the current of emitted ions decreases, while the fraction of reflected Ar^+ ions grows.

Fig.3 shows the steady-state surface potentials V_{S0} of bulk dielectric samples (Teflon, SiO₂, Al₂O₃) and isolated metal (Cu) plate as a function of Ar⁺ ion energy. As can be seen from the figure, the positive charging potentials are very high for all samples. They are significantly (by 20-30%) higher than negative charging potentials of these samples under electron irradiation [7,8].



Fig. 3. Dependence of steady-state charging surface potential V_{S0} of bulk dielectrics (Teflon, SiO₂, Al₂O₃) and isolated metal plate (Cu) on Ar⁺ ion energy E_0 .

We can assume that under certain experimental conditions (high vacuum $(10^{-8} - 10^{-9} \text{ torr})$ in the experimental setup, absence of atmospheric contamination layers on the surface, elimination of surface recharging by emitted and scattered electrons generated by primary and secondary ions on all the details of the experimental setup) bulk dielectrics can charge to the potential (energy) of the irradiating ion beam $eV_S = E_0$ minus the threshold energy of target atom sputtering (tens of eV) [9].

Conclusions

The kinetics of high-voltage surface potentials of bulk dielectrics charging under medium energy Ar^+ ion irradiation has been studied. Complex measurements of ion emission yield, accumulated charges and surface charging potential have been carried out. It has been found an effective charging of dielectrics to high positive potentials. The measured values of surface potentials are close to the potential of the ion gun. We assumed that at the early stage of charging, the only sputtered ions contribute to ion emission from the surface, whereas at the final stage, backscattered ions dominate.

Acknowledgments

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-02-00813 a.

References

[1] É.I. Rau, E.N. Evstaf'eva, M.V. Andrianov. Phys. Solid State, 50, 621 (2008)

[2] J.Shi, M. Fama, B.Teolis, R.A. Baragiola. Nucl. Instr. Meth. Phys.Res. B 268, 2888 (2010)
[3] S.Yogev, J.Levin, M.Molotskii, A.Schwarzman, O. Avayu, Y. Rosenwaks, J. Appl. Phys. 103, 064107 (2008)

[4] T. Nagatomi, T. Kuwayama, Y. Takai, K. Yoshino, Y. Morita, M.Kitayama, M.Nishitani. Appl. Phys. Lett. 92, 084104 (2008)

[5] K. Ohya. J. Vac. Sci. Technol. B 32, 06FC01-1-8 (2014)

[6] D.N. Vance. J. Appl. Phys. 42, 5430 (1971)

[7] E.I.Rau, A.A.Tatarintsev, V.V.Khvostov, V.E.Yurasova. Vacuum 129, 142 (2015)

[8] E.I.Rau, A.A.Tatarintsev, E.Yu.Zykova, I.P.Ivanenko, S.Yu.Kupreenko, K.F.Minnebaev,

A.A.Khaidarov. Phys. Solid State 59, 1526 (2017)

[9] Y.Yamamura, J.Bohdansky. Vacuum, 35, 561 (1985)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ ИОНОВ ТАНТАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЭМИТТЕРА.

REGULARITIES OF FIELD EVAPORATION OF TANTALUM IONS AT HIGH EMITTER TEMPERATURE

О.Л. Голубев, Н.М. Блашенков

O.L. Golubev, N.M. Blashenkov

Лаборатория физики элементарных структур на поверхности

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021 ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия

O.Golubev@mail.ioffe.ru

Steady-state field evaporation of Ta at high emitter temperatures (T~2000 K) has been studied using a magnetic mass spectrometer equipped with a field ion source. Mainly low-charged ions (Ta⁺²and Ta⁺) has been observed in the course of evaporation. The measured ion energies and evaporation fields were used to determine the critical ionization distances x_{cr} and ionization zones Δ for singly and double charged ions. The obtained x_{cr} and Δ values show that the formation of ions takes place at a certain distance from the emitter surface.

Процесс полевого испарения заключается в удалении поверхностных атомов эмиттера в виде положительных ионов только под воздействием внешнего сильного электрического поля напряженностью F порядка нескольких десятков вольт на нанометр (обычно F ~ 10-60 V/nm), известно это явление довольно давно [1]. Поле такой напряженности снижает потенциальный барьер для испарения ионов практически до нуля вследствие чего становится возможным испарение даже самых тугоплавких металлов практически при любой сколь угодно низкой температуры Т, но положительных ионов. Для нейтральных же атомов внешнее только в виде электрическое поле только затрудняет процесс испарения, поскольку поляризует поверхностный атомы и как-бы «прижимает» дополнительно его к поверхности, увеличивая реальную теплоту испарения на величину т. наз. полевой энергии связи, которая при таких сильных полях составляет величины 0,1-0.2 eV. Большинство ранее выполненных работ касалось полевого испарения при криогенных Т эмиттера, однако в последние годы начал проявляться интерес и к изучению процесса полевого испарения при высоких Т эмиттера от Т ~ 1000 К и выше главным образом в связи с проблемами создания точечные источников ионов непрерывного действия [2].

Ранее нами была выполнена работа по изучению высокотемпературного полевого испарения Мо и были определены важные параметры процесса ионизации, такие как критическое расстояние ионизации x_{cr} и зона ионизации Δ [3]. Задачей же данной работы было определить характер полевого испарения другого тугоплавкого металла -Та при высоких Т и определить при этом величины x_{cr} и Δ, Та в отличие то Мо является одноизотопным металлом и имеет только один стабильный изотоп с массой 180 - Та¹⁸⁰, тогда как Мо имеет 7 стабильных изотопов с массами 92, 94 – 98 и 100 и было интересно определить, зависит ли характер полевого испарения и величины x_{cr} и Δ от изотопного состава металла эмиттера. Величина x_{cr} и Δ , определялась таким же способом, как и для случая испарения Мо т.е. вначале было необходимо определить энергии образующихся в поле ионов. Ионы в ионном источнике вначале ускоряются до потенциала ускоряющего электрода U_a = 10-15 kV, а затем замедляются до потенциала на коллекторе U_c. Если максимальная энергия иона в точности равна разности потенциалов между эмиттером и ускоряющим электродом, то $U_{c} = 0$, величина x_{kp} отсутствует и ионы образуются непосредственно на поверхности эмиттера, если же ионы рождаются на каком-то расстоянии от поверхности эмиттера, то энергии ионов будут меньше разности потенциалов на величину U_c и чем дальше от поверхности рождается ион, тем больше будет величина Uc. После определения величины Uc необходимо определить также и величину испаряющего поля Fev, при которой испаряется данный ион и затем поделить эти величины.

Эксперименты по полевому испарению Та при высоких Т проводились на масс-спектрометра, который установке магнитного обладал разрешающей способностью по массам m/δm ~ 200 и был снабжен уникальным полевым источником ионов с фокусировкой ионного пучка, не зависящей от величины приложенного внешнего поля. Острия с радиусом закругления r ~ 0.1 µм вытравливались электролитически постоянным током в смеси азотной и плавиковой кислот. Вакуум в приборе не был слишком высоким р ~ $10^{-8} - 10^{=9}$ тор, однако большого значения это не имело вследствие того, что эксперименты проводились при достаточно высоких Т ~ 2000 К. Как и для случая полевого испарения Мо, одноизотопный Та в случае испарения при комнатной T демонстрировал только трехзарядные ионы Ta⁺³, увеличение Т эмиттера приводило в процессе испарения к падению заряда испаряемого иона – появлялись ионы Ta^{+2} и падал ток ионов Ta^{+3} . Следует при этом отметить, что в случае испарения при высоких T ≥ 2000 К ионный ток носит принципиально импульсный характер, т.е. наблюдается в виде отдельных всплесков разной амплитуды

от нескольких ионов до сотен ионов в секунду. Во всем исследованном интервале теператур $1950 \le T \le 2500$ К все же преобладало испарение двухзарядных ионов Ta^{+2} , однако во всем исследованном диапазоне T уверенно наблюдались и однозарядные ионы Ta^+ только со скоростями испарения примерно на порядок меньшими, наблюдались также и ионы Ta^{+3} однако в еще меньшем количестве, что даже и ионы Ta^+ . Таким образом, испарение однозарядного Ta также имеет место просто интенсивность испарения таких ионов в этих условиях значительно меньше.

Для определения величин x_{cr} и Δ необходимо определить величины потенциалов задержки для ионов U_c и значение напряженности поля F_{ev}, при которой происходит процесс испарения. Если ионы рождаются непосредственно на поверхности эмиттера то ионные токи должны наблюдаться при U_c = 0. Однако было показано, что величины U_c совсем не равны нулю и ток ионов Ta⁺ наблюдается в интервале U_c = 27 – 35 V, а для ионов Ta⁺² наблюдается несколько более узкий интервал U_c = 30 – 35 V, получить кривую задержки для трехзарядных ионов не представлялось возможным вследствие нестабильного характера тока этих ионов при таких высоких Т. При этом нужно иметь в виду, что подобные результаты по определению потенциала U_c не позволяют непосредственно определить величины x_{cr} и поскольку значения U_c могли быть обусловлены также и различными приборными Δ эффектами. Для устранения подобной ошибки в той же масс-спектрометрической системе был проведен эксперимент по поверхностной ионизации Cs на W эмиттере, дело в том, что Cs, адсорбированный на W, изначально является ионом, поскольку его потенциал ионизации I = 3.9 eV меньше величины работы выхода W - ϕ = 4.5 eV и для иона цезия величина U_c принципиально должна быть равна нулю. Однако эксперимент с цезием показал, что величина потенциала на коллекторе, соответствующая прохождению всего ионного тока Cs^+ составила $U_c = 11 V$, следовательно, реальными величинами потенциалов задержки для однозарядных и двухзарядных ионов Ta⁺ и Ta⁺² являются величины $U_c = 16 - 24$ и $U_c = 19 - 24$ V.

Теперь для определения величин x_{cr} и Δ , необходимо определить величину напряженности поля F_{ev} при которой происходит испарение. Для этого будем следовать подходу, изложенному в [3]. Согласно работе [3], полагаем, что величина ионного тока определяется обычным законом Аррениуса, только величина энергии активации процесса зависит от приложенного поля, тогда величина тока определяется выражением:

$$i = v_0 \exp(-Q_n/kT) \tag{1}$$

где v₀ – предэкспоненциальный множитель, а Q_n – энергия активации процесса испарения n-кратно заряженного иона. Выражение для Q_n удобно представить в виде:

$$Q_n = \lambda_0 + \sum_n I_n - n\phi - 1.2n (nF)^{1/2} + 3.45 \cdot 10^{-7} \alpha F^2$$
(2)

где λ_0 - теплота испарения материала эмиттера, I_n - потенциал ионизации n-кратно заряженного иона, φ - работа выхода эмиттера и α - поляризуемость испаряемого атома. В работе [3] мы полагали, что в точке пересечения токов ионов Mo⁺ и Mo⁺² будут равны и величины Q_n, что позволяло получить выражение для определения величины Fev. Однако в данном исследовании нам не удалось наблюдать пересечение ионных токов, поскольку ионов Ta^{+2} во всем диапазоне T было много больше, чем всех других ионов. Поэтому пришлось пойти другим путем, был проведен расчет величины Fev. Такой расчет был проведен по выражению (2) с Q_n в зависимости от использованием величин $\lambda_{0,} \phi$ и I_n для всех ионов Ta^+ , Ta^{+2} и Ta^{+3} [3], (величина α , которая неизвестна для атомов Та была принята равной $\alpha = 6.5 \text{ \AA}^3$ как для атомов W [1]) и естественно, что чем больше величина Q_n, тем меньше вероятность испарения данного иона. Графики Q_n(F_{ev}) показали, что в интервале F_{ev} от 30 до 40 V/nm преобладать должны ионы Ta⁺² и при этом ионы Ta⁺ и Ta⁺³ должны наблюдаться примерно в равном количестве, что и наблюдалось в эксперименте, а точка пересечения кривых для ионов Ta^+ и Ta^{+3} соответствует величине $F_{ev} \sim 36$ V/nm. Таким образом, используя величины U_c и F_{ev} мы смогли определить и величины критического расстояния ионизации и зоны ионизации для одно и двухзарядных ионов Та и величины эти составляют $x_{cr}^{1} = 0.44$ nm, и $x_{cr}^{2} = 0.53$ nm, а соответствующие величины зон ионизации $\Delta^1 = 0.23$ nm и $\Delta^2 = 0.14$ nm. Сравнивая результаты, полученные для Мо и Та следует отметить, что для Та, также, как и для Мо однозарядные ионы рождаются ближе к поверхности эмиттера, что говорит об их первичности, а с другой стороны величины x_{cr} и Δ для Та меньше по сравнению со случаем Мо, поскольку испарение Та происходит все же при несколько более сильных испаряющих полях F_{ev.}

Литература

- Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг // Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М. Наука. 1980. 217 с.
- 2. О.Л. Голубев, В.Н. Шредник // ЖТФ. 2002. Т. 72. В.8. С. 109-115.
- 3. О.Л. Голубев, Н.М. Блашенков // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В.14. С. 80-86.

О КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

KINETICS OF HETEROGENEOUS PROCESSES IN THERMOLDESORPTION SURFACE-IONIZATION SPECTROMETRY OF ORGANIC COMPOUNDS

A.Ш. Раджабов, С.С. Исхакова, У.Х. Расулев A.Sh. Radjabov, S.S. Iskhakova, U.Kh. Rasulev

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова Академии Наук Республики Узбекистан, Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан, Email: a.radjabov0217@gmail.com

Institute of Ion-plasm and laser technologies named after U.A. Arifov, Academy of science of Uzbekistan, Tashkent E-mail: <u>a.radjabov0217@gmail.com</u>

The paper presents the results of mathematical modeling of the kinetics of heterogeneous processes on the hot surface of a solid in thermal desorption surface-ionization spectrometry, which allows determining the heats of sublimation of organic compounds in atmospheric air pressure.

Термодесорбционная поверхностно-ионизационная (ТДПИ) спектроскопия является способом регистрации и анализа труднолетучих органических веществ азотистого основания в условиях атмосферы воздуха [1]. Схема ТДПИ спектрометра представлена на рис.1.



Рис.1. Схема поверхностноионизационного спектрометра "Искович-1". 1 - ПвИ эмиттер; 2 - образец для анализа; 3 - лента испарителя; 4фокусирующие электроды; 5-нагреватель эмиттера; 6-коллектор ионов [1].



Рис.2. Схема регистрации тока ионов и развертки температуры испарителя [1].

В ТДПИ спектрометре температура испарителя повышается с линейной скоростью *r*. Испаренные молекулы веществ с потоком воздуха-носителя поступают на

поверхность эмиттера. Адсорбированные молекулы, десорбируясь, могут ионизироваться путем поверхностной ионизации (ПвИ) [3], сигнал которых регистрируется в виде спектра представленный в рис.2. Особенность данного метода заключается в том, что оно объединяет в себе закономерности термодесорбционной спектрометрии [2] и нестационарных процессов ПвИ [3]. Анализ показал, что, выявления закономерностей процессов этой системы, кроме практического возможность исследовать использования данного метода, даёт кинетических характеристик взаимодействия многоатомных молекул с поверхностью нагретых тел. Данная работа посвящена математическому моделированию этих процессов.

Из закономерностей термодесорбционной спектрометрии известно, что временное изменение число молекул на поверхности испарителя описывается уравнением [2]

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{Vn}{r} \approx \frac{Vn_0}{r} \exp\left[-\frac{kT^2}{rq}D\exp\left[-\frac{q}{RT}\right]\right],$$
(1)

где n_0 – начальная число молекул веществ на испарителе; v – скорость испарения; q – теплота испарения; D – константа; T – температура испарителя; k – постоянная Больцмана. Считаем, что процесс поступления молекул на поверхность эмиттера происходит мгновенно, а также каждая поступившая молекула адсорбируется на поверхности эмиттера, то тогда число адсорбирующихся молекул в единицы времени на поверхности эмиттера равен $v_{ads} = \eta \frac{dn}{dT}$, где η – коэффициент использования веществ [1]. Адсорбция молекул азотистых оснований осуществляется в следствии установления координационной связи неподеленной пары электронов атома азота с поверхностью эмиттера [3]. Число этих молекул меняется соответственно уравнению

$$\frac{dN}{dT} = -\eta \frac{dn}{dT} - \frac{A(T_E)}{r} N, \qquad (2)$$

где $A(T_E)$ -вероятность убыли молекул на поверхности эмиттера из-за термодесорбции молекул и их диссоциации в адсорбированном слое. Оттягивание неподеленной пары электронов атома азота к эмиттеру приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда. Это вызывает существенное ослабление β-связей по отношению к атому азота, что приводит к возможности образования в адсорбированном слое (M+H), (M-H), (M-R) или (M+H) частиц [3]. Отсюда, решению уравнения (2) можно записать в виде

$$N = \eta (n_0 - n) - \int_{T_0}^{T} \frac{A(T_E)}{r} N dT + N_0, \qquad (3)$$

где $\eta(n_0 - n)$ – общее число молекул адсорбированных в течение времени *t* на поверхности эмиттера; N_0 – начальная число молекул при температуре испарителя T_0 ; $\prod_{T_0}^T \frac{A(T_E)N}{r} dT = N_{des}^M + \sum_i N_i^o$ – суммарная число молекул N_{des}^M , десорбированных не подвергаясь к гетерогенным химическим реакциям и частиц $\sum_i N_i^o$, образованных в следствии гетерогенных химических реакций, в течение времени *t*. Среднее время жизни этих частиц на поверхности эмиттера соответственно равны $\tau_i = 1/K_i$ и $\tau_M = 1/K_M$, где $K_i -$ и K_M – скорости их термодесорбции. Число этих частиц меняется соответственно по уравнениям

$$\frac{dN_i}{dT} = \frac{\gamma_i AN}{r} - \frac{K_i N_i}{r} \quad \text{M} \quad \frac{dN_M}{dT} = \frac{\gamma_M AN}{r} - \frac{K_M N_M}{r}, \qquad (4)$$

где γ_i – коэффициент определяющий количества образующих частиц в следствии всех гетерогенных химических реакции на поверхности эмиттера; $\gamma_M = 1 - \sum_i \gamma_i$. А суммарное число этих частиц меняется соответственно уравнению

$$\frac{dN_{sum}}{dT} = \frac{dN_M}{dT} + \sum_i \frac{dN_i}{dT} = \frac{AN}{r} - \frac{K_M N_M}{r} - \sum_i \frac{K_i N_i}{r} \cdot$$
(5)

Из решения уравнении (4) и (5) получим

$$N_{i} = \eta \gamma_{i} (n_{0} - n) + \gamma_{i} (N_{0} - N) + N_{i0} - N_{i}^{des}, \quad N_{M} = \eta \gamma_{M} (n_{0} - n) + \gamma_{M} (N_{0} - N) + N_{M0} - N_{M}^{des},$$
(6)
$$N_{sum} = \eta (n_{0} - n) - N - N_{M}^{des} - \sum_{i} N_{i}^{des} + N_{0},$$

ГДе $N_i^{des} = \int_{T_0}^T \frac{K_i N_i}{r} dT -$ И $N_M^{des} = \int_{T_0}^T \frac{K_M N_M}{r} dT -$ ЧИСЛО ЧАСТИЦ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ

химических реакции и молекул десорбированых в течение времени t; N_{i0} – и N_{M0} – число частиц при температуре T_0 . Из (6) получим выражения для тока ионов

$$I_{i} = K_{i}(Q_{i0} - Q_{i}) - eK_{i}E_{i}n + e\gamma_{i}\beta_{i}K_{i}(N_{0} - N) + e\beta_{i}K_{i}N_{i0},$$
(7)

$$I_{M} = K_{M} (Q_{M0} - Q_{M0}) - eE_{M} K_{M} n + e\beta_{M} \gamma_{M} K_{M} (N_{0} - N) + e\beta_{M} K_{M} N_{M0}, \qquad (8)$$

где Q_{i0} – и Q_{M0} – полный заряд продуктов гетерогенных химических реакции и молекул десорбированных в исходном состоянии, сумма которых равен полному заряду ТДПИ спектра анализируемых веществ $Q_0 = Q_{M0} + \sum_i Q_{i0}$; Q_i – и Q_M – заряд ионов

соответствующих видов десорбированных за время t; $\beta_i - \mu \beta_M - коэффициенты ПвИ; <math>E_i = \eta \gamma_i \beta_i - \mu E_M = \eta \gamma_M \beta_M$ – ионизационные эффективности. Суммарный ТДПИ ток ионов

равен $I_{sum} = I_M + \sum_i I_i$. Из закономерностей ПвИ известно, что обычно путем ПвИ ионизируется не сами молекулы, а продукты гетерогенных химических реакций. Учитывая это, и того, что в области температур испарителя $T_0 < T$ величин N_0 , N_{i0} и N_{M0} в (6) и (7) можно приравнять ~0, суммарный ток можно считать равным

$$I_{sum} = \sum_{i} I_{i} = \sum_{i} K_{i} (Q_{i}^{0} - Q_{i}) - e(\eta n + N) \sum_{i} \beta_{i} \gamma_{i} K_{i}$$

$$\tag{9}$$

Отсюда, в ТДПИ спектрометрии органических соединений ионный ток определяется двумя процессами: диссоциацией молекул в адслое и термодесорбцией регистрируемых ионов, и имеет сложный характер. Но бывают случаи, когда скорость одного из этапов существенно меньше чем другого, например $K^d = \gamma_i A > K_i$ (где K^d – скорость диссоциации молекул), в котором дифференциал (2) можно приравнять $\frac{dN}{dT} \sim 0$, означающий того, что главным фактором обеспечивающей не стационарность происходящих гетерогенных процессов является относительно большое значения времени жизни частиц. Тогда, выражения (9) переходит к

$$I_{sum} = \sum_{i} I_{i} \approx \sum_{i} K_{i} (Q_{i}^{0} - Q_{i}) - e \eta n \sum_{i} \beta_{i} \gamma_{i} K_{i} \cdot$$

Соответственно ТДПИ ток на максимуме спектра равен

$$I_{sum}^{\max} = eEVn = Q_0 D \exp\left[-\frac{q}{kT_{des}^{\max}} - \frac{kT_{des}^{\max}^{\max}}{rq} D \exp\left[-\frac{q}{kT_{des}^{\max}}\right]\right],$$
(10)

Считая, что константа $D = \frac{kT_{des}^{\max}}{\hbar}$, из (9) получим выражения для определения теплоты сублимации анализируемых веществ

$$kT_{des}^{\max} \ln \left[\frac{Q_0}{I_{sum}^{\max}} \frac{kT_{des}^{\max}}{\hbar} \right] = q + \frac{k^3 T_{des}^{\max}^4}{rq\hbar} \exp \left[-\frac{q}{kT_{des}^{\max}} \right],$$
(11)

где *ћ*-постоянная Планка. В таблице 1 приведены теплоты сублимации наркотина, героина и кодеина определенный по формуле (10) и методом ПвИ масс-спектрометрии в условиях вакуума [4]. Как видно, теплоты сублимации, определенные в условие атмосфере имеет наибольшее значение. Это связано с большим значением давления воздуха и потока воздуха-носителя в приповерхностной области испаряемых веществ.

Таким образом, применяя метода ТДПИ спектрометрии можно определять теплоты сублимации труднолетучих органических соединении в атмосферном давлении воздуха.

Табл. 1. Теплоты сублимации веществ

Вещество	q, eV,(атмосфер. дав.)	<i>q</i> , <i>eV</i> ,[4], (вакуум)
Наркотин	1.172	1.07
Героин	1.094	1.09
Кодеин	1.092	0.83

Список литературы

- 1. Rasulev U.Kh., Iskhakova S.S., et al., Inter. Jour. of Ion Mob. Spec. 4 (2), 121 (2001).
- Н. М. Попова, Л. В. Бабенкова, Г. А. Савельева, Ю. Г. Кульевская, Н. Г. Смирнова, В. К. Солнышкова. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе, Издательство «Наука», Алма-Ата, 1985 г.
- 3. Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Нестационарные процессы поверхностной ионизации, Ташкент, Фан (1991), С. 204.
- 4. Д.У. Усманов. Поверхностно-ионизационная масс спектрометрия опиатов. Дисс. на соиск. учен. степен. канд. физ.-мат. наук. Ташкент 2009г.
АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ БЕРИЛЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

ANALYSIS OF XPS AND REELS SPECTRA OF BERYLLIUM

В.П. Афанасьев¹, А.С. Грязев¹, П.С. Капля², О.Ю. Ридзель^{1,3}, М. Кёппен⁴ V.P. Afanas'ev¹, A.S. Gryazev¹, P.S. Kaplya², O.Yu. Ridzel^{1,3}, M. Köppen⁴

 ¹ National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 111250 Moscow, Russia, e-mail: v.af@mail.ru;
 ² Yandex, Moscow, Russia, e-mail: Pavel@Kaplya.com
 ³ Institut für Angewandte Physik, Vienna University of Technology,
 Wiedner Hauptstrasse 8-10, A 1040 Vienna, Austria, e-mail: olgaridzel@yandex.ru
 ⁴ Berlin, Germany, e-mail: martin_koeppen@gmx.de

The differential inverse inelastic mean free paths (DIIMFP) of beryllium were derived from energy spectra acquired using X-ray photoelectron spectroscopy and electron energy loss spectroscopy techniques by means of the fitting of calculated spectra to experimental data. The calculation of the energy spectra is performed employing the partial intensity approach (PIA). The EELS and XPS spectra were acquired in different laboratories using different Be samples. The comparison of the obtained DIIMFPs with literature data is presented.

Бериллий – материал, представляющий интерес как с точки зрения технологических приложений, так и научных изысканий. Планируется использование Ве в качестве материала «первой стенки» реакторов управляемого термоядерного синтеза (УТС), в том числе и ITER. Одной из наиболее эффективных методик анализа процессов, происходящих с бериллием в экстремальных условиях, является электронная спектроскопия. Получить как качественную, так и количественную картину мишени в пределах нескольких нанометров возможно на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, РФЭС) [1]. Спектроскопия пиков упруго отраженных электронов (Elastic Peak Electron Spectroscopy, EPES, СПУЭ) [2] позволяет выполнить детектирование изотопов водорода. Для реализации неразрушающих методик послойного анализа на базе электронной спектроскопии требуется знание дифференциальных сечений неупругого рассеяния как в приповерхностной области $x_{inS}(\Delta)$, так и в однородном, удаленном от поверхности, массиве образца $x_{inB}(\Delta)$.

Существует процедура восстановления величины $x_{in}(\Delta)$ из спектров характеристических потерь энергии электронов (Electron Energy Loss Spectroscopy,

EELS, ХПЭ) [3, 4], удовлетворительные результаты удается получить, определяя $x_{in}(\Delta)$ из оптических данных [5].

Полученные результаты, позволяют утверждать, что существует два основных механизма потерь энергии электронов: 1) нелокальные потери энергии на возбуждение плазменных колебаний, спектр которых имеет лоренцевский профиль $x_{pl}(\Delta)$; 2) локальные потери энергии на ионизацию, описание которых можно выполнять в классической теории Томсона, спектр ионизационных потерь имеет гиперболический вид $x_{ion}(\Delta)$. Будем рассчитывать сечения неупругого рассеяния в каждом слое $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$ согласно формулам:

$$x_{in}\left(\Delta\right) = \sum_{i=1}^{N_{\rm pl}} \lambda_{{\rm pl}\,i} x_{{\rm pl}\,i} \left(\Delta\right) + \sum_{j=1}^{N_{\rm ion}} \lambda_{{\rm ion}\,j} x_{{\rm ion}\,j} \left(\Delta\right), \quad \sum_{i=1}^{N_{\rm pl}} \lambda_{{\rm pl}\,i} + \sum_{j=1}^{N_{\rm ion}} \lambda_{{\rm ion}\,j} = 1; \tag{1}$$

$$x_{\text{pl}i}\left(\Delta\right) = A_{\text{pl}i} \int_{K_{-}}^{K_{+}} \frac{\Delta^{\beta}}{\left(\left(\varepsilon_{\text{pl}i} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m}\right)^{2} - \Delta^{2}\right)^{2} + \Delta^{\alpha} b_{i}^{4-\alpha}} \frac{1}{k} dk, \quad K_{\pm} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^{2}}} \left(\sqrt{E_{0}} \pm \sqrt{E_{0}} - \Delta\right); (2)$$

$$x_{\text{ion} j}\left(\Delta\right) = \frac{A_{\text{ion} j}}{\Delta^{2+a_{j}}} \eta \left(\Delta - J_{\text{ion} j}\right). \tag{3}$$

Формула (2) представляет собой модифицированный вариант формулы, полученной в рамках элементарной теории дисперсии с учётом явления пространственной дисперсии, где $\varepsilon_{\rm pl}$, b – параметры, отвечающие за положение плазмонного пика и затухание плазмона (полуширина пика), коэффициенты $\lambda_{\rm pl}$ и $\lambda_{\rm ion}$ показывают вклад соответствующих процессов, $A_{\rm pl}$ и $A_{\rm ion}$ – коэффициенты нормировки. Сечение ионизации описывается формулой Томсона с учетом экранирования (3), где $J_{\rm ion}$ – энергия ионизации, a – параметр экранирования, $\eta(\Delta - J_{\rm ion})$ – ступенчатая функция Хевисайда.

Возможность представления сечений в форме (1)-(3) позволяет реализовать процесс определения величин $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$ на основе процедуры подбора, который является наиболее надежной процедурой решения обратных задач [6]. Использование такой процедуры делает возможным использовать как спектры ХПЭ (в геометриях «на отражение» – R и «на прострел» – T), так и энергетические РФЭС спектры (Photoelectron Spectroscopy – PES) – Q. В основе аналитических подходов, используемых для реализации процедуры фитинга, является представление спектров

S = R, T, Q в виде ряда по кратностям неупругого рассеяния, или метод парциальных интенсивностей [7, 8]:

$$R(\Delta, \mu_0, \mu, \phi) = R_0(\mu_0, \mu, \phi)\delta(\Delta) + \sum_{k=1}^{\infty} R_k(\mu_0, \mu, \phi)x_{in}^k(\Delta),$$

$$Q(\Delta, \mu_0, \mu, \phi) = Q_0(\mu_0, \mu, \phi)\delta(\Delta) + \sum_{k=1}^{\infty} Q_k(\mu_0, \mu, \phi)x_{in}^k(\Delta).$$
(4)

В настоящей работе для определения $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$ в форме (1)–(3), будет использован метод парциальных интенсивностей (4) для спектров ХПЭ – функция $R(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и спектров фотоэмиссии $Q(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$. Экспериментальные данные по ХПЭ спектрам получены в трех различных научных лабораториях, данные по РФЭС получены в двух, включая Handbook [9].

Представляя образец в двухслойной модели, рассчитываем спектр, согласно [10, 11]:



$$R_{BS} = R_{S}(d_{S}) + T_{S}(d_{S}) \otimes R_{B} \otimes T_{S}(d_{S}),$$

$$Q_{BS} = Q_{S}(d_{S}) + Q_{B} \otimes T_{S}(d_{S}).$$
(5)

Рис. 1. Спектр ХПЭ бериллия. Энергия зондирующего пучка электронов $E_0 = 1500$ эВ, угол зондирования $\theta_0 = 0^\circ$, угол визирования $\theta = 60^\circ$.

Расчёт по формулам (4) – (5), в соответствии с [10, 11], приводит к спектру, представленному на рис. 1, соответствующие сечения $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ представлены на рис. 2.



Рис. 2. Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в бериллии. * - данные [5], полученные на основе оптических данных.

Получены сечения $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, и толщины поверхностных слоев, в которых потери энергии происходят в соответствии с $x_{inS}(\Delta)$ удовлетворительно описывающие широкий диапазон энергий.

Вычисления выполнены с использованием методики парциальных интенсивностей, которая наряду с процедурой фитинга позволяет восстанавливать сечения $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$ как на основе ХПЭ, так и с использованием РФЭС и Оже-спектров. Исследовано влияние коэффициентов Q_k , R_k на вид энергетических спектров.

Проанализировано влияние состояния поверхности на вид восстановленных сечений.

Работа была выполнена в рамках государственного задания № 3/1414/2017 ПЧ.

1. M. Köppen, M. Oberkofler, J. Riesch, K. Schmid, A. Vollmer, Ch. Linsmeier, J. Nucl. Mater. 438 (2013) S766

2. V.P. Afanas'ev, A.S. Gryazev, P.S. Kaplya, M. Köppen, O.Yu. Ridzel, N.Yu. Subbotin, P. Hansen, J. Phys.: Conf. Ser. 891 (2017) 012303

3. S. Tougaard, I. Chorkendorf, Phys. Rev. B. 35 (1987) 6570.

4. W.S.M. Werner, Phys. Rev. B. 74 (2006) 075421.

5. W. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, J. Phys. Chem. Ref. Data. 38 (2009) 1013.

6. А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1980.

7. V.P. Afanas'ev, S.D. Fedorovich, A.V. Lubenchenko, A.A. Ryjov, M.S. Esimov, Z. Phys. B: Condens. Matter. 96 (1994) 253–259

8. W. Werner, Surf. Interface Anal. 23 (1995) 737.

9. J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, 1995.

10.V.P. Afanas'ev, D.S. Efremenko, P.S. Kaplya, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 210 (2016) 16.

11.V.P. Afanas'ev, A.S. Gryazev, D.S. Efremenko, P.S. Kaplya, Vacuum. 136 (2017) 146.

РАДИАЦИОННОЕ УПЛОТНЕНИЕ УРАН-ГАДОЛИНИЕВОГО ТОПЛИВА RADIATION-INDUCED DESIFICATION OF URANIUM-GADOLINIUM FUEL

Ю.Н. Девятко¹, В.В. Новиков^{1,2}, <u>О.В. Хомяков^{1,2}</u> Yu.N. Devyatko¹, V.V. Novikov^{1,2}, <u>O.V. Khomyakov^{1,2}</u>

¹НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, НА, e-mail: <u>homaykov_o_v@mail.ru</u>; ²АО ВНИИНМ, ул. Рогова, 5а, г. Москва, РФ

A model of radiation-induced densification of uranium-gadolinium fuel was developed. The fuel is established to be in the brittle state in the volume of uranium-gadolinium fuel pellet containing a burnable neutron absorber under irradiation and in the plastic state out of this volume. The relative change in a pellet volume for uranium-gadolinium fuel is shown to be lower than that for uranium oxide nuclear fuel with the same microstructure.

Повышение энергоэффективности реакторов типа ВВЭР достигается путём увеличения глубины выгорания топлива и, соответственно, длительности реакторной кампании, что приводит к необходимости использовать топливо все с большим обогащением по урану-235. Общепринятый в настоящее время способ подавления возникающей в связи увеличенным обогащением избыточной реактивности в начальный период облучения – использование тепловыделяющих элементов, содержащих выгорающий поглотитель нейтронов – оксид гадолиния (твэгов).

Облучение таблеток оксидного уранового и уран-гадолиниевого топлива (УГТ) в активной зоне реактора на тепловых нейтронах сопровождается изменением линейных размеров как самих таблеток, так и топливного столба в целом. Подобные размерные изменения связаны с термическим расширением топлива (обратимое изменение размеров), его радиационным уплотнением и распуханием (необратимое изменение размеров). Последние 2 явления обусловлены только воздействием нейтронного облучения на топливную таблетку.

В начальный период эксплуатации тепловыделяющей сборки вплоть до степени выгорания 1-1.5% т.а. происходит уплотнение уранового оксидного топлива, сопровождаемое уменьшением длины топливного столба. Уплотнение достигает максимума при степени выгорания 0.2-0.4% т.а. [1]. При дальнейшем облучении распухание топлива постепенно подавляет процесс его уплотнения, а при превышении предела 1-1.5% т.а. изменение плотности и вовсе становится положительным. Послереакторные исследования показали, что уплотнение топлива происходит, в основном, из-за растворения пор с характерным размером менее 1 мкм (субмикронных

пор) в облучаемой топливной таблетке. Растворение пор – результат их взаимодействия с осколками делений [1,2].

В начальный период облучения между поведением УГТ и UO_2 наблюдаются существенные отличия. Так, в случае УГТ отсутствует радиационное уплотнение, характерное для оксидного уранового топлива, поскольку плотность традиционно используемых таблеток УГТ близка к теоретической (~ 98%). В таком топливе субмикронных пор находится в пределах погрешности ее определения. Однако в настоящее время разрабатывается и внедряется уран-гадолиниевое топливо пониженной плотности, имеющее тенденцию к радиационному уплотнению.

Цель настоящей работы - разработать модель радиационного уплотнения и рассчитать кинетику уплотнения уран-гадолиниевого топлива.

Встречающийся в природе гадолиний содержит 7 стабильных изотопов. Причём наибольшими сечениями захвата тепловых нейтронов обладают изотопы ^{155}Gd (61100 барн) и ^{157}Gd (259000 барн) [3]. Значения сечений захвата для этих 2-х изотопов, соответственно, в ~100 и в ~400 раз превышают сечения захвата тепловых нейтронов ^{235}U (680.9 барн). Длина пробега тепловых нейтронов в оксидном урановом топливе с обогащением 4.5% по ^{235}U на порядок превышает типичный радиус топливной таблетки. Поэтому распределение потока тепловых нейтронов в таблетке твэла однородно по её сечению в начальный период облучения в активной зоне реактора [4]. В УГТ UO₂+5%Gd₂O₃ при той же величине обогащения длина свободного пробега, наоборот, на порядок меньше радиуса штатной таблетке. В результате, поток тепловых нейтронов, скорость делений и выгорание неоднородно распределены по радиусу таблетки твэга вплоть до полного выгорания поглотителя нейтронов.

Для протекания радиационного уплотнения необходимо наличие процесса делений в топливе [2]. В области с невыгоревшим поглотителем нейтронов результирующая скорость делений определяется вкладом от делений ^{238}U быстрыми нейтронами (~ 10^{12} дел/см³), в то время как в области с выгоревшим поглотителем нейтронов основной вклад в скорость делений связан с делением ^{235}U тепловыми нейтронами (10^{13} дел/см³) [4]. Следовательно, во-первых, в УГТ должен наблюдаться радиальный градиент пористости; во-вторых, относительное изменение плотности УГТ должно быть ниже, чем в UO_2 , даже при одной и той же степени выгорания и начальной субмикронной пористости.

Кинетика уплотнения УГТ помимо кинетики его выгорания определяется также и механизмом взаимодействия осколков деления с порами. При делении ядер урана и плутония образуются высокоэнергетические (Е~100 МэВ), тяжелые (А~10² а.е.м.) осколки деления. В процессе прохождения через вещество 99% энергии осколка расходуется на ионизацию атомов среды и возбуждение электронов, а на создание смещений в треке приходится всего лишь ~ 1% от первоначальной энергии осколка. В результате, в окрестности трека осколка деления образуется область с высокой плотностью неравновесных электронов ~10²⁰ см⁻³, превышающей плотность носителей заряда в любом полупроводнике, к которому относится УГТ (~10¹⁹ см⁻³) [5,6]. Такой плотности электронов ~ 10^{20} см⁻³ в зоне проводимости УГТ в равновесном состоянии, формально, соответствовала бы температура ~10⁴ К [5]. В дальнейшем, количество неравновесных электронов в зоне проводимости УГТ будет уменьшаться за счёт процессов электрон-дырочной рекомбинации. Результат всех рекомбинационных процессов - передача избыточной энергии неравновесных электронов колебаниям решетки. Помимо процессов электрон-дырочной рекомбинации передача энергии в решетку может происходить также и за счёт непосредственно электрон-фононного взаимодействия. В результате передачи энергии от электронов в фононную подсистему решётка нагревается. Причём величина максимального нагрева решётки превышает температуру ликвидуса твердого раствора оксида гадолиния в диоксиде урана. Итог - в окрестности трека осколка деления в УГТ вещество плавится. Факт плавления в окрестности треков быстрых и тяжелых ионов подтвержден экспериментально в керамических материалах, обладающих решеткой типа флюорита (*CaF*₂, *CeO*₂) [7].

Из-за несоответствия удельных объёмов вещества в области локального расплава и вне её на границе трека возникают сжимающие напряжения, достигающие величины ~ 1 ГПа, что больше предела текучести УГТ при температуре его эксплуатации [5,6]. Релаксация напряжений происходит путем возникновения вокруг трека зоны пластических деформаций с характерным размером ~ 1 мкм. Поскольку плотность делений в области с выгоревшим поглотителем нейтронов высока ~ 10^{13} дел/см³, то можно считать, что в этой области топливо перманентно находится в пластичном состоянии, а вне его, где плотность делений на порядок меньше – в хрупком. В вязкой, пластичной среде пора зарастает под действием капиллярных сил и напряжений в окрестностях треков осколков делений [5]. Причём скорость зарастания субмикронных пор значительно выше скорости зарастания пор больших размеров, поскольку радиус субмикронной поры порядка характерного размера зоны пластичности трека.

Граница зоны пластичности таблетки совпадает с границей области с невыгоревшим поглотителем нейтронов. Выгорание поглотителя нейтронов происходит послойно в направлении от боковой поверхности к центру топливной таблетки. Скорость расширения области пластичности определяется скоростью выгорания поглотителя нейтронов. Так, полное выгорание 5% поглотителя происходит примерно за 100 суток облучения, а для полного выгорания 8% поглотителя нейтронов требуется период времени ~ 1 года. Поэтому максимальная величина уплотнения УГТ должна уменьшаться при увеличении массовой доли гадолиния в составе топливной таблетки.





На рисунке 1 проведено сравнение экспериментальных данных по уплотнению оксидного уранового топлива с расчётными кривыми по уплотнению УГТ, содержащего 5% и 8% Gd_2O_3 по массе и имеющими одинаковую исходную микроструктуру и начальную плотность.

Таким образом, разница в величине уплотнения УГТ и оксидного уранового топлива связана с неоднородностью выгорания УГТ в начальный период его облучения (вплоть до выгорания поглотителя нейтронов).

- 3. V.F. Sears, Newtron News 3(3) (1992) 29.
- 4. Yu.N. Devyatko, V.V. Novikov, O.V. Khomyakov, Phys. Atom. Nucl. 81(9) (2018) 1257.
- 5. Ю.Н. Девятко, В.В. Новиков, О.В. Хомяков, Яд. Физ. и Инж. 6(3-4) (2015) 139.
- 6. Yu.N. Devyatko, V.V. Novikov, O.V. Khomyakov, Phys. Atom. Nucl. 81(9) (2018) 1301.
- 7. N. Ishikawa, N. Okubo, T. Taguchi, Nanotechnology 6(35) (2015) 355701.

^{1.} B.Yu. Volkov, W. Wiesenack, V.V. Yakovlev et al., Atomic Energy 113(3) (2013) 171.

^{2.} M.D. Freshley, D.W. Brite, J.L. Daniel, J. Nucl. Mater. 62 (1976) 138.

OPTICAL DIAGNOSTICS OF MAGNETRON DISCHARGE PLASMA USING DIGITAL TECHNIQUES

I.A. Afanasieva¹, S.N. Afanasiev^{1,2}, <u>V.V. Bobkov¹</u>, V.V. Gritsyna¹, Yu.E. Logachev¹, I.I. Oksenyk¹, D.I. Shevchenko¹, A.A. Skrypnyk¹

¹V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svoboda Sq., 61022, Kharkiv, Ukraine, e-mail: bobkov@karazin.ua

²National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology», 1 Academicheskaya str., 61108, Kharkiv, Ukraine

In recent years, interest in studying the physics of magnetron discharge (MD) has noticeably increased, since, in addition to its traditional technological application for coating deposition, this discharge is used to simulate the interaction of ion fluxes with plasma-facing components of fusion reactors and diagnostic devices [1]. In addition, it remains an open question about the possibility of using MD for the qualitative and quantitative analysis of solids, as well as for, using the method of optical spectroscopy, studying the processes of formation of excited particles [2].

In this work, plasma of MD in argon was diagnosed using a digital procedure for analyzing optical radiation. The cathode of the magnetron was W. This material is considered as one of usability for fusion reactors, as having a high melting point, a low sputtering coefficient and a low coefficient of hydrogen adsorption [3]. So the study of the processes of tungsten sputtering is of great interest. In addition, the rather high intensity of the radiation emitted by the sputtered excited W particles causes a decrease in the plasma temperature in the reactor. Therefore, it is very important to study the kinetics of the formation of excited tungsten atoms, both in the process of their sputtering, and in a plasma of MD.

The optical diagnostic of MD plasma was carried out on an experimental setup described in [2]. The major numeral of exited particles is formed as a result of collisions of the particles knocked out of the cathode surface with free electrons in the magnetized part of the ionization and excitation zone of the MD plasma. The optical radiation of these exited particles was analyzed of the three glass prism spectrograph ISP-51 and recorded with using a charge-coupled device (CCD matrix). The multifunctional interactive OSA (Optical Spectrum Analyzed) GUI application in the Python programming language was created for obtaining qualitative and quantitative characteristics of the plasma discharge spectrum [4]. The developed software allows determining the wavelength of a specific spectral line and the distribution of the radiation intensity along its height. This, by-turn, gives the information about the distribution of excited particles along the discharge axis and thus permits to make a conclusion about the processes of particles formation.



In Fig.1 the emission spectrum of magnetized part of the ionization and excitation zone of the MD plasma in the wavelength range of $400 \div 650$ nm is shown.

Fig.1. The emission spectrum of the ionization zone of the magnetron discharge (Ar – buffer gas, W – the magnetron cathode, discharge current $I_d = 70$ mA, discharge voltage $U_d = 350$ V, chamber pressure $p_{Ar} = 10$ Pa).

The height of the spectrum lines corresponds to the direction (*l*) of the ionization zone of the MD axis. It is seen, that lines emitted by excited W atoms, as well as Ar atoms and ions are presented in the emission spectrum. It should be noted that there is a significant difference in the distribution of the spectral lines intensity with distance from the starting points of the magnetizer part of the MD plasma for the lines emitted by excited Ar and W particles. Figure 2 shows the diagram of the energy levels of excited W atoms with an indication of the observed emissions. It is evident that the excitation energies of tungsten atoms are within $2.4 \div 4$ eV, while the energies of the excited states of Ar and ions, according to table data [5], are in the range of $14 \div 20$ eV.

The spatial distributions of intensity (*I*) of the lines $\lambda\lambda$ 543.5 nm W I (a), 522.4 nm W I (b), 468.0 nm W I (c) and 518.7 nm Ar I (d) along the discharge axis (*l*) for different discharge currents are shown in Fig.3. The point 0 on axis *l* corresponds to the starting points of the magnetized part of the ionization and excitation zone of the MD plasma. As the intensity of the spectral line I_{λ} is, according to the relation $I_{\lambda} = n_i^* \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda}$ (where n_i^* is the number of particles excited in the *i*-th state, A_{ik} is the probability of $i \rightarrow k$ transition, λ is the wavelength of $i \rightarrow k$ transition), proportional to the number of excited particles, it can be assert that the distributions of the W and Ar excited particles along the discharge axis are significantly different.



Fig.2. The scheme of the energy levels of the low-excited states of the W atoms. The transitions observed in the work are shown and the wavelengths of the corresponding emissions are indicated.

If the number of excited tungsten atoms decreases slightly along the discharge axis with distance from the starting points of the magnetizer part of the MD plasma, the number of excited Ar particles sharply decreases just at a distance of one millimeter. This is probably due to the various processes leading to their formation. The formation of low-excited tungsten atoms is the result of collisions of sputtered tungsten atoms and low-energy electrons that are in the entire space of magnetized part of the MD. At the same time, excited Ar atoms are formed in collisions with knocked out from the cathode secondary electrons, which have the energy, enough for excitation only near the starting points of the magnetized part of the MD plasma. This conclusion is consistent with the results of the other authors, for example [6].



Fig.3. The spatial distributions of the intensity (*I*) of the lines along the discharge axes (*l*) for different discharge currents: a) 543.5 nm W I, b)522.4 nm W I, c) 468.0 nm W I, d) 518.7 nm Ar I. $\Box - I_d$ = 70 mA; $\circ - I_d$ = 50 mA; $\Delta - I_d$ = 30 mA; (P_{Ar} = 15 Pa).

Thus in the work, using the digital procedure of registration and analysing the radiation from the magnetized part of the MD plasma, we studied the distribution of W and Ar excited particles along the discharge axis as depending on the discharge parameters (discharge current, buffer gas pressure) and the parameters of the excited particle (electronic state, excitation energy). A significant difference in the spatial distribution of W and Ar excited particles was established. On the basis of the obtained results, a conclusion was drawn on the mechanisms of formation of the studied excited particles.

[1] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum 56 (2000) 159.

[2] I.A. Afanasieva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, Yu.E. Logachev, I.I. Okseniuk, A.A. Skrypnyk, D.I. Shevchenko, Vacuum 149 (2018) 124.

[3] K. Motohashi, K. Nogami, Y. Sakai, H. Sakaue, D. Kato, T. Kenmotsu, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 283 (2012) 59.

[4] I.A. Afanasieva, S.N. Afanasiev, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, Yu.E. Logachov, I.I. Oksenuk, A.A. Skrypnik, D. I. Shevchenko, Proceedings of the 5rd International Conference "Computer modeling of high-technology", Kharkiv (2018) 28 (in Russian).

[5] A. N. Zaydel, V. K. Prokofiev, S. M. Rayskiy, Tablitsi spectralnih liniy, M: Nauka, 1977 (in Russian).

[6] V.M. Gradov, A.M. Zimin, S.E. Krivitskii, A.M. Shumov, Problems of atomic science and technology Ser, Thermonuclear Fusion 1 (2009) 64 (in Russian).

ВТОРИЧНО ИОННАЯ ЭМИССИЯ КРЕМНИЯ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ИОНАМИ SECONDARY ION EMISSION OF SILICON UNDER BOMBARDMENT BY MOLECULAR IONS

Ш.Дж. Ахунов, С.Н. Морозов, У.Х. Расулев Sh.Dj. Akhunov, S.N. Morozov, U.Kh. Rasulev

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А.Арифова АН РУз, 100125 Ташкент, Узбекистан, e-mail: <u>a.shovkatjon@mail.ru</u>, <u>rasulev@aie.uz</u>

The results of studying the non-linear and non-additive effects of interaction of multiatomic and atomic ions of different mass and energy with the silicon surface under bombardment by molecular ions with the aim of development of highly sensitive molecule-SIMS-molecule have been presented.

Эмиссия кластеров при ионном распылении твердых тел в настоящее время является объектом интенсивных исследований. Актуальность таких работ обусловлена, с одной стороны, необходимостью получения фундаментальных знаний о процессах ионного распыления, а с другой стороны, перспективой многопланового практического использования кластеров. Занимая промежуточное положение между отдельными атомами и конденсированным веществом, кластеры являются перспективным объектом для научных исследований и для развития новых подходов в материаловедении, в технологии (nanoscale materials, cluster beam deposition), в аналитических методах (SIMS).

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных результатов по эмиссии нейтральных и заряженных кластеров [1-4]. Подавляющее большинство этих данных получено при бомбардировке металлов атомными ионами с энергией порядка кэВ, когда процесс распыления соответствует режиму ядерного торможения частиц в веществе. Для объяснения экспериментальных результатов было предложено несколько аналитических моделей распыления металла в виде многоатомных кластеров [5]. Кроме того, с использованием молекулярной динамики проведены компьютерные расчеты процессов ионного распыления материалов, в том числе и в виде кластеров. Однако существующие представления не позволяют удовлетворительно объяснить всю совокупность полученных результатов. Имеющиеся модели зачастую взаимопротиворечивы и способны описать лишь отдельные экспериментально наблюдаемые закономерности.

Важную информацию о закономерностях образования кластеров можно получить, используя в качестве бомбардирующих частиц полиатомные ионы. Главная особенность бомбардировки полиатомными ионами состоит в том, что каждый последующий атом бомбардирующей частицы взаимодействует с областью каскада столкновений, образованного предыдущим атомом, в течение периода времени 10⁻¹⁵ сек. Это означает, что последующие атомы бомбардирующей частицы могут быть рассмотрены как зонд, взаимодействующий с приповерхностной областью до релаксации ее колебательного и электронного возбуждения. Перекрытие каскадов столкновений, развиваемых каждым атомом первичного иона, вызывает развитие нелинейных каскадов (или каскадов высокой плотности), в зоне которых все атомы находятся в движении. Есть основание полагать, что именно развитие таких каскадов, вызванных суперпозицией каскада быстрого атома отдачи и каскада первичного иона, является одной из главных причин распыления в виде кластеров при бомбардировке тяжелыми ионами. Первые эксперименты с применением тяжелых полиатомных бомбардирующих ионов позволили получить принципиально новые результаты, в том числе привели к обнаружению эффекта аномально высокой неаддитивности распыления металлов в виде многоатомных положительных кластерных ионов. Показано, что выход больших распыленных молекулярных и кластерных ионов возрастает в сотни и тысячи раз при переходе от атомной к полиатомной бомбардировке, тогда как увеличение выхода атомных ионов при этом не превышает нескольких раз. Физические причины, приводящие к указанному эффекту, возможно, связаны как с аномально высоким неаддитивным распылением многоатомных нейтральных кластеров, так и с особенностями формирования зарядового состава распыленных частиц в процессах бомбардировки металлов полиатомными ионами. Однако эксперименты выполнены пока только с применением тяжелых полиатомных бомбардирующих ионов (Au₁⁻-Au₃⁻) в ограниченном диапазоне кинетических энергий. В связи этим естественен вопрос о влиянии массы, энергии и типа бомбардирующих полиатомных ионов на процесс неаддитивного распыления кластеров, поскольку образование нелинейных каскадов высокой плотности тесно связано с такими параметрами как соотношение масс ион-мишень и энергия ионов. Поэтому в докладе будут приведены сравнительные измерения относительных выходов, масс-спектров, распределений по кинетическим энергиям и количественных характеристик неаддитивного распыления вторичных кластерных частиц при различных комбинациях

ион-мишень и вариации основных параметров бомбардирующих полиатомных ионов таких как масса, кинетическая энергия, тип и количество атомов в ионе.

Для проведения исследований неаддитивных явлений при распылении металлов, полупроводников и диэлектриков под действием различных кластерных ионов использовалась специально созданная двойная масс-спектрометрическая установка [3]. В результате удалось существенно расширить диапазон энергий первичных ионов в сторону малых энергий до 4 кэВ. На рис.1 а,б. приведены графики зависимости выхода вторичных кластерных ионов кремния от массы и энергии первичных кластерных ионов золота, полученные с применением старой методики измерений и после модернизации первичного ионного тракта.



Рис.1.а. Масс-спектр кластерных ионов Si при бомбардировке ионами Au⁻ без коррекции первичного пучка. (1-Si-мишень, 2-первичный пучок, 3-вторичные ионы, 4-вытягивающий конус)



Рис.1.б. Масс-спектр кластерных ионов Si⁺ при бомбардировке ионами Au_m⁻ с коррекцией первичного пучка. (5-цилиндр Фарадея, 6-электрод для коррекции первичного пучка)

Исследования проводились с использованием вторично-ионного масс-спектрометра и работающего В атмосфере воздуха термодесорбционного поверхностно-Проведены ионизационного спектрометра. комплексные экспериментальные исследования неаддитивных эффектов при распылении различных металлов и кремния в виде положительных кластерных ионов при бомбардировке молекулярными ионами в диапазоне энергий 4-21 кэВ. При бомбардировке монокристалла кремния молекулярными ионами фталоцианина (CuPc) в диапазоне энергий E_0 =4-18 кэВ наблюдалось существенное неаддитивное усиление выхода кластерных ионов Si_n⁺, и большинства примесь-содержащих полиатомных ионов рис 2. Исследования показали возможность увеличения в 100-3000 раз чувствительности SIMS анализа примесей Au,B,C,N в кремнии при использовании кластерных и молекулярных ионов в качестве первичных и вторичных. Обнаружена высокая степень неаддитивности выхода кластерных и молекулярных ионов различных металлов и органических молекул с ростом количества атомов в бомбардирующих ионах. Измерены распределения по кинетическим энергиям распыленных кластерных ионов. Обнаружен существенный рост выхода атомарных ионов кремния Si, имеющих квазитепловые энергии, при увеличении количества атомов в бомбардирующих ионах начиная с пороговых значений m=3-5. Таким образом, впервые молекулярными ионами CuPc⁺, ¹/4CuPc⁺, в режиме равных скоростей экспериментально наблюдался переход к режиму тепловых пиков при молекулярной бомбардировке различных металлов.



Рис 2. Масс-спектры вторичных ионов Si_n⁺ при бомбардировке Si мишени молекулярными ионами CuPc⁺, ¹/₄CuPc⁺, CuPc²⁺, и атомарными ионами Cu⁺ с энергией $E_o = 6 \text{ кэB}$.

Полученные результаты могут быть применены для усовершенствования метода вторичной ионной спектрометрии (ВИМС) для анализа поверхности.

- 1. R.E.Honig // J.Appl.Phys. 1958. V. 29. P. 549.
- 2. H.H. Andersen //K.Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1993. V.43. P.127.
- K. Baudin, A. Brunelle, S. Della-Negra, D. Jacquet, P. Hakansson, Y. Le Beyec, M. Pautrat, R.R. Pinho., Ch.Schoppmann //Nucl.Instr.Meth. 1996. B.112. P.59.
- 4. С.Н.Морозов, У.Х. Расулев, Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 4. С. 522.
- 5. Sh. Akhunov, S.N. Morozov, U.Kh. Rasulev, Nucl. Instr. And Meth. B. 203 (2003) 146.
- 6. S.N.Morozov, U.Kh. Rasulev, Nucl. Instr. and Meth. B 203 (2003) 192.
- 7. S.N.Morozov, U. Kh.Rasulev, Appl. Surf. Sci. 231–232 (2004) 78.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОСПРЕЙНОЙ ИОНИЗАЦИИ INVESTIATION OF FORMATION OF MULTI-CHARGED IONS IN THE PROCESS OF HIGH-VACUUM ELECTROSPRAY IONIZATION

<u>Ш</u>.Дж.Ахунов, Б.Ш. Касимов, Д.Т.Усманов <u>Sh.Dj. Akhunov</u>, B.Sh. Kasimov, D.T. Usmanov

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан, e-mail: a.shovkatjon@mail.ru

This paper presents the results of formation of multi-charged ions of gramicidin s by high vacuum electrospray ionization method. A simple vacuum electrospray ionization source was developed and combined with static magnetic mass spectrometer MI-1201T. In order to avoid freezing liquid the electrospray emitter was slightly heated using a ceramic cartridge that was embedded of the interface. It has been established that the formation of multi-charged ions are highly depended to electrospray solvent, the heating temperature and high voltage.

Метод электроспрейной ионизации (ЭСИ) при атмосферном воздухе был разработан в конце прошлого века и позволил успешно работать со сложнейшими биоорганическими молекулами, такими как полипетиды, белки и т.д. [1]. К настоящему времени на базе метода ЭСИ были разработано более десятка ионизационные методов. Один из этих перспективных методов - вакуумная ЭСИ, в котором ионизация аналита происходит в высоком вакууме. В последнее время появились работы, которые авторы попытались получить стабильный пучок в форме Тейлор кона в высоковакуумных условиях [2]. Потому что, для получения стабильного пучка в форме Тейлор кона используют жидкость, и ее применение при исследованиях процесса травления даст некоторое преимущество, чем использование инертных газов [3]. Появились работы, в которых анализированы органические соединения вакуумной ЭСИ [4]. Поэтому исследование формирования многозарядных ионов и их механизмы ионизации в высоковакуумных условиях методом ЭСИ, а также сопоставление результатов при атмосферном воздухе вызывает немалый интерес.

Цель настоящей работы являлась исследование формирования многозарядных ионов пептида инсулина и белка грамицидина С в высоковакуумных условиях методом ЭСИ. Эксперименты были проведены с использованием статического магнитного массспектрометра МИ-1201Т. На рис.1 показан разработанный простой вакуумный

электроспрейный (ЭС) ионизационный источник [5]. В качестве электроспрейного эмиттера использовалась игла с наружным диаметром 0.5 мм и внутренним диаметром



0.05 мм. Транспортировка потока жидкого аналита (1-10 мкл/мин) к электроспрейному

эмиттеру была осуществлена с помощью жидкостного насоса. Одним из основных вопросов в вакуумной ЭСИ является предотвращение замораживания жидкости внутри системы. Раствор легко замораживается на распылительном кончике из-за быстрого испарительного охлаждения. Чтобы избежать замерзания жидкости, эмиттер ЭС слегка подогревался с использованием керамического картриджа, который был встроен в интерфейс. Во всех экспериментах температура электроспрейного эмиттера установлена на 60°C. Высокое напряжение до 3 кВ была подана на электроспрейный эмиттер. Электроспрейная ионизация происходила внутри вакуумной камеры при давлении в диапазоне 10^{-5} Торр. Чтобы поддержать высокий вакуум, установлен дополнительный насос в первичной камере, а также оптимизирована ширина выходной щели к бесполевому пространству и анализатору.

На рис.2 приведен масс-спектр грамицидина С полученный высоковакуумной ЭСИ. Грамицидин С разбавлен с концентрацией 10⁻⁵ Моль в растворе воды и этанола кислоты 0.5%. В масс-спектре наблюдается (1/1) с добавлением уксусной $[M+H]^{2+}$ протонированный двухзарядный ион грамицидина C. а также малоинтенсивные уширенные линии. Возможно, эти ионы образуются в бесполевом и полевом пространстве масс-спектрометра, и являются линиями мономолекулярных распадов колебательно-возбужденных материнских ионов. Хотя энергия, накопленная по колебательным степеням свободы E=(3N-5)kT при нагреве электроспрейного эмиттера (Т=333К) для молекулы грамицидина С, невысока (~2 эВ). В масс-спектре не

Рис. 1. Общий вид высоковакуумного электроспрейного ионизационного источника. 1вытягивающий электрод, электроспрейный эмиттер, 3-фокусирующий линзы, 4-жидкостной насос, 5-поливинхлоридный изолятор.

наблюдается однозарядный протонированной ион [M+H]⁺, потому что масс диапазон масс-спектрометра была до 900 а.е.м. Исследовано влияние раствора, нагрев и высокого напряжения на формирование двухзарядных ионов грамицидина С в высоковакуумных условиях.



Рис. 2. Масс-спектр грамицидина С полученный высоковакуумной ЭСИ.

Несмотря на то, что существует большое количество растворителей, которые могут быть использованы для ионизации при ЭС в условиях окружающей среды, относительно мало подходят для ЭС в вакууме. Мы обнаружили, что этанол является наиболее подходящим для ЭС, и по стабильностью распыления в вакууме. Было установлено, что смесь этанола и воды (соотношение 75:25) очень подходит для ЭС в вакууме с точки зрения стабильности распыления и эффективности ионизации грамицидина С. Ионный ток электроспрея увеличивался с приложенным напряжением, а для работы ВЭС требовалось напряжение более 1,5 кВ. Интенсивность двухзарядного иона грамицидина С значительно выше на нагретом эмиттере.

Таким образом, выяснено: нагрев электроспрейного эмиттера, высокое напряжение и состав раствора играют важную роль в формировании стабильного ионного пучка и многозарядных ионов при высоковакуумной ЭСИ.

^{1.} Yamashita M., Fenn J. B., The J. Phys. Chem., 88 (1984) 4451.

^{2.} M. Gamero-Castano, J. Fluid Mech. 604 (2008) 339.

^{3.} Y. Sakai, Y. Iijima, D. Asakawa, and K. Hiraoka, Surf. Interface Anal. 42 (2010) 658.

^{4.} Q. Yu, Q. Zhang, X. Lu, X. Qian, K. Ni, X Wang, Anal. Chem., 89 (2017) 12938.

^{5.} Д.Т.Усманов, Ш.Дж. Ахунов// Седьмая международная конференция по физической электронике, Сборник тезисов докладов. Ташкент, Узбекистан. (2018) 22.

ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЁНОК ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПУЧКОМ ИОНОВ ГЕЛИЯ SECONDARY ELECTRON EMISSION FROM INSULATING FILMS EXCITED WITH A HELIUM ION BEAM

<u>А.Э. Аникьева</u>, Ю.В. Петров, О.Ф. Вывенко <u>A.E. Anikeva</u>, Yu.V. Petrov, O.F. Vyvenko

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: a.anikeva@spbu.ru

Secondary electron (SE) emission from silicon nitride and silicon dioxide films on silicon was investigated in the helium ion microscope. SE yield decreased with the irradiation time because of the charging of insulators. The surface potential created by the accumulated charge was measured. Special measurement procedure utilizing a single-ion impact to avoid the charging was developed and SE energy distributions for the insulators were derived from retarding potential measurements.

Эмиссия электронов с поверхности твердых тел под воздействием ускоренных частиц широко используется в электронной и ионной микроскопии для получения изображений рельефа поверхности образца, а также для характеризации электронных свойств и структуры материалов [1, 2]. Если вторичная электронная эмиссия происходит из диэлектрических материалов, то она может сопровождаться накоплением в них заряда. Знак и величина аккумулированного заряда зависят от заряда возбуждающих частиц, выхода вторичных электронов (ВЭ) и времени возбуждения. В случае воздействия электронным пучком, накопленный заряд может быть отрицательным или положительным в зависимости от величины выхода ВЭ и от энергии первичных электронов, что позволяет избежать зарядки путем выбора соответствующих условий эксперимента. В отличие от этого, при воздействии положительно заряженными ионами накопление заряда в диэлектриках неизбежно, так как величина заряда складывается из собственного заряда иона и заряда вторичных электронов, превышает При облучении выход которых часто единицу. образец положительными ионами заряжается положительно, И поле аккумулированного заряда затягивает вторичные электроны, что приводит к уменьшению выхода ВЭ [1, 2].

Сканирующий гелиевый ионный микроскоп (СГИМ) – современный научноисследовательский прибор, в котором ВЭ используются в качестве основного сигнала для формирования изображения [2]. Кроме того, ВЭ играют существенную роль в ряде прикладных технологий, которые были реализованы с помощью СГИМ, таких как ионно-лучевая литография с разрешением менее 10 нм [3, 4] и ионно-лучевое

осаждение [5]. Таким образом, определение параметров вторичной электронной эмиссии характерных для данного материала, таких как выход ВЭ и энергетическое распределение ВЭ, очень важно для развития вышеупомянутых технологий. Накопление положительного заряда приводит к временным изменениям значений указанных параметров эмиссии ВЭ из диэлектрических материалов, возбуждаемой гелиевым ионным пучком, что препятствует получению адекватных характеристик материала. В связи с этим требуется разработка специальной методики для исследования характеристик вторичной электронной эмиссии из диэлектриков в условиях отсутствия влияния накопленного в них заряда.

В данной работе были рассмотрены процессы накопления заряда в структурах диэлектрик-полупроводник при воздействии сфокусированным гелиевым ионным пучком и влияние аккумулированного заряда на вторичную электронную эмиссию. В качестве объектов исследования были выбраны диэлектрические пленки нитрида (Si₃N₄) и диоксида (SiO₂) кремния на кремниевой подложке р-типа. Данные материалы широко используются в кремниевых интегральных микросхемах, и их электронные свойства достаточно хорошо изучены [6].

Вторичная электронная эмиссия из диэлектриков исследовалась в сканирующем гелиевом ионном микроскопе Zeiss ORION [7] при давлении в вакуумной камере порядка 10⁻⁷ торр, токе первичных ионов i_p=0.32 пА и ускоряющих напряжениях от 12 до 38 кВ. Сигнал ВЭ регистрировался с помощью детектора Эверхарта-Торнли. Между образцом и детектором была установлена полусферическая заземленная сетка, чтобы исключить влияние поля детектора.

Было обнаружено, что сигнал ВЭ из диэлектрических пленок уменьшается с увеличением дозы облучения в результате накопления заряда в диэлектриках, и в случае толстых диэлектрических плёнок и низких энергий ионного пучка сигнал ВЭ спадает до нуля. В то же время, для более тонких плёнок диэлектриков и высоких энергий пучка ионов наблюдалось установление ненулевых значений сигнала ВЭ, величина которых оказалась пропорциональна ионизационным потерям энергии ионов в кремниевой подложке, из чего следует, что наличие ненулевого сигнала ВЭ может быть объяснено эмиссией электронов в слой диэлектрика из кремния вследствие проникновения ионов гелия в подложку.

Методом задерживающего потенциала [8] были измерены зависимости сигнала ВЭ от прикладываемого напряжения, рассчитано аналитическое выражение для

аппроксимации полученных данных. Дополнительно, из сопоставления зависимости сигнала ВЭ от числа ионов и задерживающего потенциала электрода были получены зависимости поверхностного потенциала диэлектрика от числа имплантированных ионов. Характер полученных зависимостей согласуется с результатами моделирования для SiO₂ в работах [9-11].

В работе также предложена и реализована методика, позволяющая исследовать характеристики вторичной электронной эмиссии из диэлектрических пленок в отсутствии накопления заряда, основанная на точечном возбуждении ВЭ единичным ионом с усреднением по 10^3 точек. С использованием разработанной методики были получены энергетические распределения ВЭ, эмитируемых из Si₃N₄ и SiO₂. Установлено, что распределения ВЭ по энергиям имеют максимумы порядка 1 эВ и 90% электронов эмитируются из Si₃N₄ и SiO₂ с энергиями менее 10 эВ.

Все измерения были проведены в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», Научный Парк, Санкт-Петербургский государственный университет.

1. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, New York: Springer Science (2007), 647-673.

2. G. Hlawacek, A. Gölzhäuser, Helium Ion Microscopy, Switzerland: Springer International Publishing (2016).

3. V. Sidorkin, E. van Veldhoven, E. van der Drift, P.F.A. Alkemade, H. Salemink, D. Maas, J. Vac. Sci. Technol. B 27, L18 (2009).

4. N. Kalhor, P.F.A. Alkemade, "Resist Assisted Patterning" in Helium Ion Microscopy, edited by G. Hlawacek and A. Golzhauser, Springer International Publishing (2016), 395-414.

5. P.F.A. Alkemade, H. Miro, Appl. Phys. A 117(4) (2014), 1727–1747.

6. В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков. ФТП 35 (2001), 1041-1049.

7. Yu.V. Petrov, O.F. Vyvenko, "Secondary Electron Generation in the Helium Ion Microscope: Basics and Imaging" in Helium Ion Microscopy, edited by G. Hlawacek and A. Golzhauser, Springer International Publishing (2016), 119-146.

8. Yu. Petrov, O. Vyvenko, Proc. of SPIE 8036 (2011), 803600-1.

9. K. Ohya, T. Yamanaka, D. Takami, K. Inaia, Proc. of SPIE 7729 (2010), 77290V-1-9.

10. K. Ohya, T. Yamanaka, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 315 (2013), 295–299.

11. K. Ohya, J. Vac. Sci. and Tech. B 32 (2014), 06FC01.

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Pd–Ba, АКТИВИРОВАННОГО ЛАЗЕРНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

EMISSION PROPERTIES OF Pd – Ba ALLOY ACTIVATED BY LASER IRRADIATION

<u>С.Б. Донаев</u>, Б.Е. Умирзаков, Н.М. Мустафаева, А.Х. Рахимова <u>S.B.Donaev</u>, B.E.Umirzakov, N.M.Mustafayeva, A.Kh.Rakhimova

Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: <u>sardor.donaev@gmail.com</u>

A comparative analysis of the effect of temperature and laser activation on the values of the secondary electron emission coefficient (SEEC) and the work function $e\varphi$ of the alloy Pd-Ba (Ba - 1.5 at.%) was carried out. It is shown that the optimum energy density of laser irradiation is ~ 2 J·cm⁻². The main reasons for the decrease in the emission efficiency of Pd-Ba for prolonged warming have been determined.

В современных электровакуумных приборах СВЧ, в частности импульсных магнетронах до сих пор успешно используются сплавные катоды типа Pd-Ba. Однако с переходом к наноразмерным слоям существенно увеличивались требования к размерам и микроструктуры поверхности, однородности состава, электрическим параметрам и сроку службы этих катодов [1,2].

Для применение сплавных катодов типа Pd-Ba в различных устройствах, например, в магнетронах, сначала (иногда периодический) проводится их активировка высокотемпературным прогревом до Т = 800 – 1100 К в течение 3 – 5 часов в условиях сверхвысокого вакуума или в атмосфере азота или водорода [3]. В связи с этим эти катоды изготавливаются в виде цилиндра и в внутри цилиндра размещается специальный узел нагрева. Для увеличения эмиссионной способности катода можно использовать метод низкоэнергетической ионной имплантации [4,5]. Основным преимуществом ионной имплантации является то, что этот метод можно использовать для катодов, вышедших из строя после длительной эксплуатации. Однако, и в этом случае после эксплуатации в течение 200 – 300 часов необходимо будет проводит активировку при T = 700-800 К. Как проведение высокотемпературного прогрева, так и ионной бомбардировки катодов связаны с очень многими трудностями (громоздкость установки, большое потребление электроэнергии, необходимость герметизации узла нагрева и др.) и неконтролируемыми эффектами. Поэтому очень важно изыскать другие методов активировки, например, лазерной обработки. Данная работа посвящена сравнительному анализу эмиссионных свойств сплавов Pd-Ba (Ba - 1,5 at.%), активированных температурным прогревом и лазерной обработкой.

Исследования проводились в многокамерном приборе с четырехсеточным квазисферическом анализатором в вакууме ~ $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Использовались поликристаллические образцы Pd-Ba с размерами 8 х 8 х 0,2 мм³. С помощью манипулятора мишень перемещалась по оси X и Y на 8 – 10 мм. Температурный отжиг осуществлялся с тыльной стороны образца нагревом вольфрамовой спирали (до T = 800 – 900 K) или электронной бомбардировкой (до T = 2000 K). Лазерный отжиг проводился с помощью твердотельного (Nd³⁺) импульсного лазера, имеющего следующие параметры: длина волны 1,06 мкм и 0,53 мкм (вторая гармоника), длительность импульсов на полувысоте 10 – 50 нс, плотность энергии W импульса на поверхности образца 0,1 – 0,3 Дж см⁻², частота повторения импульсов 1 – 50 Гц, нестабильность энергий импульса 3 - 5 %.

На рис.1 представлена динамика изменения максимального значения коэффициента ВЭЭ σ_m и значении работы выхода еф сплава Pd-Ba при активировке температурным прогревом и лазерным облучением. Анализ результатов ОЭС, снятых после каждого цикла обработки показали, что как в процессе термической, так и лазерной обработки наряду с очисткой поверхности от загрязнений происходит диффузия атомов Ва к поверхности, вследствие чего изменяется состав и, соответственно, эмиссионные свойства поверхности Pd-Ba. Из рисунки 1 видно, что в случае прогрева при относительно низких температурах (T ≤ 600 K), когда на поверхности Pd-Ba содержится значительное количество примесных атомов, а диффузия Ва к поверхности еще мала, вторично-эмиссионные характеристики поверхности меняются незначительно. Высокотемпературный прогрев (T ≥ 1000 K) приводит к резкому снижению концентрации примесных атомов и увеличению в поверхностных слоях относительной концентрации атомов Ва, что способствует существенному увеличению σ_ти уменьшению еφ.

Наибольшее изменение параметров имеет место в интервале температур Т ≈ 1050-1150 К. При этом интенсивность оже-пиков, характерных примесных атомов уменьшаются до минимума. Начиная с Т = 1200 К наблюдается интенсивная десорбция бария с поверхности.

В случае лазерного облучения увеличение σ_m и уменьшение еф начинается с плотности энергии W $\approx 0.8 - 1.0$ Дж·см⁻² и при W $\approx 2.0 - 2.2$ Дж·см⁻² достигает своего максимального значения и составляет ~3.5, что значительно больше, чем температурном прогреве. При лазерной активировке оптимальным являлся плотность энергии W ≈ 2 Дж·см⁻².



Рис. 1. Зависимости значении σ_m, еφ от температуры прогрева (1,2) и плотности энергии лазерного облучения (3) для сплава Pd-Ba: 1,3 - σ_m, 2 - еφ.

При активировке в высоком вакууме концентрация Ва на поверхности увеличивается до 40 – 42 ат.%, а концентрация примесных атомов О, С, S составляет 10, 2, 1 ат.% соответственно. При активировке в атмосфере N_2 и H_2 поверхностная концентрация Ва составляет 42-45 ат.%, а концентрации О, С, S – уменьшаются. Это приводит к существенному увеличению σ_m . Активировка сплава Pd-Ba в среде $\langle H_2 \rangle$ приводит к более интенсивному удалению примесных атомов при низких температурах, чем прогрев в высоком вакууме. Лазерная активировка позволяет интенсивно удалить атомы примесных элементов и увеличить σ_m до 3,5 без напуска водорода.

Отметим, что при активировке Pd-Ba в среде кислорода в определенных условиях (при образование монослойного покрытия типа Ba₂O или BaO) приводит к существенному уменьшению работы выхода е φ [2, 5]. При активировке Pd-Ba в условиях высокого вакуума хотя поверхностная концентрация O₂ составляет ~10 ат.%, максимального уменьшения е φ не наблюдается. Это объясняется тем, что при наличие примесных атомов O, C, S концентрация Ba на поверхности будет меньше одного монослоя. Кроме того, результаты OЭC, снятые при комнатной температуре, после активировки наблюдался образование на поверхности некоторого количества соединения типа C+O, S+O. Только при полном удалении C и S приводит к существенному уменьшению е φ .

Известно, что в процессе эксплуатации катодов эмиссионные параметры могут меняться из-за адсорбции атомов остаточных газов на поверхности, длительного прогрева и бомбардировки ее заряженными частицами (электронами, ионами,

остаточного газа). Простая выдержка Pd-Ba, активированного лазерным облучением, в вакууме ~ 10^{-5} Па в течение 5-6 часов приводила к уменьшению σ_m до ~2,7 и появлению на поверхности атомов углерода до ~ 1-1,5 ат.% и увеличению концентрации кислорода до 7-8 ат.%. Затем в течение 100 и более часов состояние поверхности практически не изменилось. В случае длительного прогрева этого же образца Pd-Ba при T \approx 700-750 К значения σ_m и еф заметно не изменялись в течение 500-550 часов.

Дальнейшее увеличение времени прогрева приводило к монотонному уменьшению и при t \geq 600 часов значение σ_m стабилизировалось на уровне 1,9-2.

Повторная лазерная активировка этого же катода при T ≈ 1050 К не приводила к заметному увеличению σ_m. Для выяснения причины ухудшения эмиссионной эффективности авторами снимались РЭМ-изображения поверхности Pd-Ba, подвергнутой прогревом в течение ~ 600 часов.

Сравнительный анализ показал, что в условиях высокого вакуума лазерная активировка приводит к значительно большому увеличении σ_m , чем в случае температурной активировки. Это объясняется интенсивным удалением примесных атомов О, С, S под действием лазерных лучей. Определены оптимальные режимы лазерной активировки. Показано что, активированные сплавы Pd-Ba выдерживают значительные температурные нагрузки (T \approx 700 K) в течение 450-500 часов. Дальнейшее увеличение времени прогрева приводит к появлению дефектных участков, обогащенных атомами O, C и S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюбуа Б.Ч., Королёв А.Н. Современные эффективные катоды // Электронная техника. Сер.1. СВЧ-техника. Вып.1(508). 2011. с. 5 – 24.

2. Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии) // Электронная техника, Сер.1. СВЧ-Техника, Вып. 4 (497). 2008. с. 3 – 21.

3. Дюбуа Б.Ч., Сытник А.Я. Влияние водорода на обезгаживание и активирование катодов на основе сплава палладия с барием // Электронная техника. Сер.1. Электроника СВЧ.-1976. – Вып.6. – с.68.

4. Умирзаков Б.Е., Мирзаев Д.А., Нормуродов М.Т. Спектроскопия вторичных и фотоэлектронов для образцов Pd и Pd-Ba, имплантированных ионами Ba⁺ // Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. – Вып.9. – с.25-32.

5. Умирзаков Б.Е, Донаев С.Б. Модификация поверхности Pd и Pd-Ba ионной бомбардировкой // Электронная техника, сер. 1, СВЧ-техника. 2014. вып. 2 (521), с.65–72.

6. Мурадкабилов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. Применение низкоэнергетической ионной имплантации для создания наноконтактов на поверхности ультратонких полупроводниковых пленок. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. №10 с.58-62.

7. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. Исследование структуры и свойств гетероструктурных нанопленок, созданных методами эпитаксии и ионной имплантации // Журнал технической физики, 2013, том 83, вып.9. С.146-149.

ОБРАЗОВАНИЕ И МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ КЛАСТЕРОВ Si_nO_m⁻, РАСПЫЛЕННЫХ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ FORMATION AND UNOIMOLECULAR FRAGMENTATION OF Si_nO_m⁻ CLUSTERS SPUTTERED BY ION BOMBARDMENT

<u>H.Х.Джемилев¹</u>, <u>C.Е.Максимов^{1,2}, С.Ф.Коваленко¹</u>, О.Ф.Тукфатуллин¹, Ш.Т.Хожиев^{1,3},

Д.А.Ташмухамедова^{1,3}

N.Kh.Dzhemilev¹, <u>S.E.Maksimov^{1,2}</u>, S.F.Kovalenko¹, O.F.Tukfatullin¹, Sh.T.Khojiev^{1,3}, D.A.Tashmukhamedova^{1,3}

¹Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А.Арифова Академии Наук Республики Узбекистан; ул.Дурмон Йули, 33, Академгородок, 100125 Ташкент;

²Институт Химии и Физики Полимеров Академии Наук Республики Узбекистан;, 100128, ул. А.Кадыри 7«б», г.Ташкент, e-mail:maksimov_s@yahoo.com ³Ташкентский Государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан;

The investigations of emission and unimolecular decays of $Si_nO_m^-$ clusters sputtered from Si surface by Xe⁺ ions under O₂ blowing have been carry out. It is shown that their formation can be described in frameworks of the mechanism of combinatorial synthesis.

Одной из наиболее актуальных проблем современной вторично-ионной массспектрометрии (ВИМС) является получение интенсивных пучков молекулярных и кластерных ионов различного размера и стехиометрического состава. Ионное распыление имеет ряд преимуществ перед другими способами генерации кластеров, позволяя подбором типа бомбардирующих ионов и материала мишени создавать кластеры, которые сложно синтезировать иными методами. В то же время, природа процессов их образования всё ещё остаётся предметом дискуссий. В [1] предложен механизм комбинаторного синтеза, когда кластеры формируются в нескольких одновременно и параллельно идущих каналах цепных реакций при рекомбинации над поверхностью распыленных ионов, атомов и молекул путём последовательного присоединения нейтральных мономеров к активным ионам в результате парных столкновений при их различных сочетаниях между собой. Показано, что данный механизм позволяет описать процессы образования отрицательных «магических» кластеров (Si_nO_{2n+1})⁻ [1], положительно заряженных гомоядерных кластеров Si_n⁺ [2] и гетероядерных Si_nO_m⁺ [3] В настоящей работе нами исследована возможность

описания в рамках [1] процессов образования отрицательных кластеров Si_nO_m⁻ в широком диапазоне значений числа атомов n и m.

Исследования эмиссии и фрагментации распыленных кластеров Si_nO_m⁻ выполнялись на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой обратной геометрии [4] (Рис.1) по методике [1,3, 5-7]. Кластеры генерировались при бомбардировке мишеней Si ионами Xe⁺ с энергией 18,5 кэВ под углом 45⁰ при напуске O₂ в рабочую камеру в диапазоне давлений от $2*10^{-6}$ Па до $5*10^{-3}$ Па и сканировании поверхности в растр 1,5х1,5 мм. Ионные токи составляли 0,4-0,5 мкА при плотности тока ~ 10^{-4} A*см⁻².



Рис.1.Масс-спектрометр с двойной фокусировкой обратной геометрии [4]. 2,4,6-Линзы 1-Ионный источник; фокусировки первичного пучка; 3-Фильтр Вина; 5-Система сканирования первичного пучка; 7- Образец; 8-Линза фокусировки вторичного пучка; 9-Система отклонения вторичного пучка; 10,26-Диафрагмы: 11анализатор; Магнитный 12-Энергоанализатор; 13-Переключатель УПТ-ВЭУ; 14-17-система регистрации; 18-25-Блоки управления; S1 и S2-Бесполевые зоны масс-анализатора.

Показано, что при низких давлениях О2 преобладают выходы ионов с малым или примерно равным отношением т к п, тогда как при больших давлениях наибольшую интенсивность имеют кластеры Si_nO_m с m=2n и m=2n+1 в соответствии с [1,5]. В приборе (Рис.1) имеются две бесполевые зоны, в которых возможна прямая регистрация распадов вторичных ионов, протекающих В различных временных диапазонах после эмиссии: зона S₁ - пространство между краем иммерсионного объектива и торцом магнитного анализатора (время пролета зоны $\sim 10^{-6} \div 10^{-5}$ с), и зона S₂ между выходной границей поля массанализатора и входной границей поля энергоанализатора (время пролета зоны ~10⁻⁵÷10⁻⁴ с). Если реакция распада

распыленного кластера

$$M_n^{\pm} \rightarrow M_{n-k}^{\pm} + M_k \tag{1},$$

где M_n^{\pm} -масса материнского иона и M_{n-k}^{\pm} - масса заряженного осколка, то кинетическая энергия образующегося в зоне S₂ осколка равна

$$E_{fr.} = \left(M_{n-k}^{\pm} / M_{n}^{\pm} \right) * eU_{0}$$
(2),

где U₀ - напряжение ускорения, приложенное к образцу. Осколочные ионы, образовавшиеся в результате реакции (1) в первой зоне S₁, можно зарегистрировать настройкой масс-анализатора на пропускание ионов с кажущейся массой $M^* = (M_{n-k}^{\pm})^2 / M_n^{\pm}$ при одновременной настройке энергоанализатора на полосу пропускания осколочных ионов с энергией $E_{fr.}$, определяемой соотношением (2).



Во временных диапазонах·10⁻⁶÷10⁻⁵с и 10⁻⁵-10⁻⁴с после эмиссии в бесполевых зонах S₁ S₂ прибора проведены сравнительные И исследования изменения выходов «стабильных» кластеров Si_nO_m (Рис.2,3) и их фрагментных ионов (Рис.4) в зависимости от давления кислорода. Как видно из Рис.2, изменение интенсивностей кластеров Si_nO_{2n} пропорциональны подобное друг другу: соответствие наблюдается для выходов ионов SiO_2 , Si_2O_4 кластерных и Si₃O₆⁻. Аналогичная пропорциональность изменения выходов с ростом давления кислорода имеет место также для «магических» кластеров $(Si_nO_{2n+1})^-: SiO_3^-, Si_2O_5^-$ и Si₃O₇⁻ (Рис.2), отмеченная ранее в [1].

В соответствии с [1], каналы распада кластеров являются обратными каналам их





образования и указывают, таким образом, на то, из каких исходных компонентов формируется данный кластерный ион. Для кластеров Si_nO_m⁻ с m=1÷2n-1 основными являются распады с выбросом нейтралей SiO и O [1,5]. Полученные результаты (Рис.3,4) показывают хорошее соответствие фрагментационных каналов кластеров Si_nO_m наблюдаемым зависимостям интенсивностей выходов соответствующих ионов от давления кислорода. Так, например, для $Si_3O_4^-$ основным является распад $Si_3O_4^ \rightarrow$ $Si_2O_3^-$ + SiO, и его образование, согласно [1],

происходит при рекомбинации иона Si₂O₃⁻ и нейтрали SiO. Действительно, как видно из Рис.4, изменение выхода кластера Si₂O₄ пропорционально выходу SiO₃.

Аналогично, характерной фрагментацией для $Si_3O_5^-$ является $Si_3O_5^- \rightarrow Si_2O_4^- + SiO$, и наблюдаемые изменения выходов $Si_3O_5^-$ (Рис.3), действительно, пропорциональны $Si_2O_4^-$.



Рис.4. Интенсивности выходов кластеров Si_2O_4 и SiO_3 .

Для кластеров Si_nO_{2n}⁻ наблюдается два направления распадов с выбросом SiO и SiO₂ [1,5]. Так, для Si₂O₄⁻ имеем:

$$Si_2O_4 \rightarrow SiO_3 + SiO$$
 (3)

$$Si_2O_4 \rightarrow SiO_2 + SiO_2$$
 (4)

На Рис.4 приведены зависимости выходов кластеров Si_2O_4 и SiO_3 , а также интенсивности фрагментных ионов SiO₃, образующихся при распадах (3) во второй бесполевой зоне S₂ (Рис.1). Полученные свидетельствуют, результаты что интенсивности стабильных И ионов фрагментных пропорциональны друг другу, что подтверждает

возможность образования кластера $Si_2O_4^-$ в процессах, обратных (3) и (4).

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что образование $Si_nO_m^-$ с $n \le 2n$, аналогично «магическим» кластерам $Si_nO_{2n+1}^-$ [1], может быть описано процессами их комбинаторного синтеза [1]. С учётом того, что в рамках механизма [1] ранее были успешно описаны также закономерности образования гомоядерных кластеров Si_n^+ [2] и гетероядерных $Si_nO_m^+$ [3] кластеров, а также особенности энергоспектров [8] $Si_nO_{2n+1}^-$, можно сделать вывод, что механизм комбинаторного синтеза [1] носит достаточно общий характер и позволяет описать процессы образования кластерных ионов различного размера и стехиометрического состава.

1. Н.Х.Джемилев, Поверхность №8 (2012) 28.

^{2.} Н.Х.Джемилев, С.Ф.Коваленко, С.Е.Максимов, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Поверхность №4 (2015) 89.

^{3.} Н.Х.Джемилев, С.Ф.Коваленко, С.Е.Максимов, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Поверхность №5 (2017) 10.

^{4.} A.D.Bekkerman, N.Kh.Dzhemilev, V.M.Rotstein, Surf. and Interf. Anal. 15 (1990) 587.

^{5.}Н.Х.Джемилев, Л.Ф.Лифанова, С.Е.Максимов, Ш.Т.Хожиев, Поверхность № 7 (2006) 68.

^{6.} С.Е.Максимов, Н.Х.Джемилев, Л.Ф.Лифанова, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Поверхность №5 (2008) 54.

^{7.} Н.Х.Джемилев, С.Ф.Коваленко, Л.Ф.Лифанова, С.Е.Максимов, Ш.Т.Хожиев, Известия РАН, сер. физ., 72(7) (2008) 962.

^{8.} Н.Х.Джемилев, С.Е.Максимов, Ш.Т.Хожиев, Поверхность №10 (2014) 108.

ИОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ФАЗЕ УРАЦИЛА IONOLUMINESCENCE IN THE SOLID STATE OF URACIL

<u>В.В. Кузьма</u>, Н.Ю. Мателега, И.Е. Митропольский, И.И. Шафраньош <u>V.V. Kuzma</u>, N.Yu. Matelega, I.E. Mitropolskiy, I.I. Shafranyosh

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Подгорная, 46, Украина; e-mail: vasja_kuzma@ukr.net

The strip of ionoluminescence is formed by radiation disintegration of the lower singlet condition of the molecule of an uratsil in the main state. Its characteristics are sensitive to changes in the parameters of the ion beam. The fragmentation of the molecules of an uratsil immobilized into a solid matrix under the action of ion bombardment is insignificant. Adsorption of bio-molecules in porous surfaces of a solid body can protect them from degradation in the environment.

В связи с тем, что живые организмы на Земле постоянно находятся под влиянием различных излучений - природного и техногенного происхождения, исследования их влияния на биологические среды, особенно в области энергий, при которых происходит повреждение и распад молекул, является жизненно важной проблемой. Программа жизнедеятельности клетки закодирована на молекулярном уровне в структуре нуклеиновых кислот. Они обеспечивают хранение и передачу наследственной информации, непосредственно участвуют в механизмах реализации этой информации путем программированного синтеза всех клеточных белков. Корпускулярная радиация в умеренных дозах вызывает диссоциацию, ионизацию высокомолекулярных органических соединений, фрагментацию в различных зарядовых состояниях, а также свечение хромофорных групп, что позволяет изучать указанные процессы с помощью техники оптической спектроскопии. В отличие от электронноиндуцированных процессов, исследования взаимодействия ускоренных ионов с ДНК, РНК и их мономерами крайне малочисленны, и ряд важных деталей в механизмах и закономерностях таких взаимодействий не ясны. В то же время разработка новых биологических структур для молекулярной электроники, развитие медицинских и экологических технологий, фундаментальные задачи биофизики, связанные с определением устойчивости биологических структур к действию низкоэнергетического излучения, диктует необходимость изучения процессов при взаимодействии пучков ионов управляемых энергий с органическими материалами. Азотистые основания удобный объект для поиска адекватных моделей, структурно-чувствительного параметра биоструктур, усовершенствования доступных чувствительных методик.

В данной работе к исследованию твердофазного урацила, одного из четырех оснований в нуклеотидах, которые составляют РНК, впервые применен метод ионфотонной спектроскопии (ИФС). Для адаптации метода ИФС молекулы урацила $(C_4H_4N_2O_2)$ фирмы «Reanal» (Венгрия) чистотою 99% были иммобилизованы в поверхность твердой матрицы (графит). Высадка определенного количества биомолекул из водного раствора на поверхность графита (пластины размером $10 \times 10 \times 2$ мм) осуществлялась капельным путем с последующей просушкой (100^0 С, $P \le 10^{-1}$ Па). Выбор графита обусловлен рядом свойств: неполярностью, гидрофобностью, низким давлением насыщенных паров, высокой пористостью и стойкостью к облучению.

Эксперименты проводились на высоковакуумном (10^{-5} Па) ионно-фотонном спектрометре. Использовались пучки ионов K⁺ с энергией E=6-14 кэВ и плотностью тока j=5-100 мкА/см². Эмиссия фотонов в области длин волн λ =200-600 нм анализировалась с помощью МДР-6У, оптическая ось которого составляла прямой угол с направлением бомбардировки и нормалью к поверхности мишени. Угол падения ионов варьировался от 60 до 80^{0} . Регистрация излучения проводилась ФЭУ-106. Спектр ион-фотонной эмиссии (ИФЭ) молекул, иммобилизованных на поверхности подложки, определяли по следующей процедуре: сначала записывали спектр графита; при неизменной геометрии эксперимента записывали спектр графита с молекулами урацила; истинный спектр биомолекул находили путем вычитания первого из второго.

В спектре ИФЭ графита, кроме линий отраженных атомов первичного пучка и распыленных частиц мишени и примесей, обнаружено две широкие полосы: первая с пологим максимумом λ~670-680 нм и вторая - с более выраженным при λ=490 нм. Источником излучения этих полос является поверхность, так как при наблюдении излучения вдоль поверхности мишени указанные полосы не регистрируются. Их природа отнесена к дефектам графита: коротковолновая полоса является суперпозицией свечения А-дефекта (атомы азота в соседних узлах кристаллической решетки) и Н3-центра (два атома азота + вакансия). Вклад в длинноволновую полосу может давать отрицательно заряженный NV-дефект (атом азота + вакансия). Также в спектре ИФЭ графита зарегистрировано малоинтенсивные полосы молекулярного излучения (CH). В спектре графита с урацилом проявляются две особенности. Вопервых, появляются полосы слабой интенсивности с макимумами $\lambda \sim 339, 345, 380$ нм, которые соответствуют переходам $C^{3}\Pi_{u} \rightarrow B^{3}\Pi_{g}$ молекулы N₂. Изменение формы полосы СН с максимумом λ ~430-434 нм свидетельствует о появлении дополнительных излучателей, в частности, молекул CO ($B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$) и CN ($B^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$). Второе отличие –

появление УФ-полосы излучения в области 300-370 нм. Установлено, что: a) ее излучатели локализованы на поверхности; б) природа ее связана с молекулами урацила.

На рисунке показан спектр свечения молекул урацила при бомбардировке ионами K^+ под углом 80^0 с E=10 кэВ системы графит+урацил. Для него характерны широкая полоса в области 300-400 нм с максимумом $\lambda \sim 348$ нм и несколько менее интенсивных узких полос. При наборе статистики измерений, положение максимума изменялось в пределах 345-352 нм в зависимости от энергии и угла падения ионов. Длины волн максимумов полос и их идентификация приведены в таблице.



Для установления природы УФ-полосы (348 нм) и механизмов ее генерации ионной бомбардировкой проведено сравнение данных при ионном, электронном и оптическом возбуждении молекул в разных агрегатных состояниях. Спектр полученных ионолюминесценции существенно отличается 0T спектров, при возбуждении молекул урацила в газовой фазе электронным ударом [1]. Из этого факта и исследований масс-спектров газообразного урацила с использованием ионов водорода и аргона [2,3] следует, что фрагментация молекул урацила в твердой фазе под действием пучка К⁺ и вторичных электронов значительно меньше, чем урацила в газовой фазе. Таким образом, часть молекул урацила в твердой фазе не распадается на составляющие. В тоже время наблюдается сходство со спектрами фотолюминесценции и электрон-фотонной эмиссии поликристаллических пленок, порошков, растворов [4-8]. Так как при ионной бомбардировке диапазон энергий возбуждения электронных состояний молекул увеличивается, можно заключить: механизм появления УФ-полосы в спектре ИФЭ урацила определяется флуоресценцией биомолекулы. Под действием ионного пучка происходит возбуждение π -электронов молекулы из основного синглетного состояния S₀ в возбужденные S_n. В дальнейшем происходит дезактивация состояний S_n в S₁, радиационный распад которого и вызывает появление полосы с максимумом в окрестности λ~348 нм. В согласии с указанным механизмом находятся зависимости интенсивности излучения полос от Е ионов. С увеличением энергии ионов кроме уменьшения вероятности возбуждения электронной системы молекулы урацила [3] и соответственно заселенности состояний S_n, увеличивается фрагментация молекул (растет выхода излучения молекул CN и др.). Полоса ионолюминесценции смещена в красную область по сравнению с электронным облучением урацила в твердой фазе [8]. Подобные сдвиги на 10-40 нм присущи флюорофорам в стеклоподобных или вязких материалах, таких как ионные жидкости, полимеры и белки [3]. Предполагается, что эффект красного смещения вызван распределением энергий взаимодействия между флюорофором возбужденного состояния и матрицей, а также замедленной динамикой релаксации/сольватации молекулярных веществ. В [9] показано, что контролируемое введение атомов металла, например Na, Ba, La в тонкие пленки оснований нуклеиновых кислот, позволяет управлять положением максимума флуоресценции. В наших экспериментах калий внедряется в поверхность мишени графит+урацил и формирует электрические диполи. В результате образуются гибридные связи, вызывающие смещение максимума флуоресценции. С этим предположением коррелирует зависимость интенсивности полосы ($\lambda = 348$ нм) от плотности тока К⁺: увеличение ј от 20 до 55-65 мкА/см² приводит к увеличению количества излучателей УФ полосы. Наблюдаемый далее спад интенсивности может свидетельствовать о конформационных изменениях или об образовании комплексов.

^{1.} I.I.Shafranyosh, M.I.Sukhoviya, J. Chem. Phys. 137 (2012) 184303-184309.

^{2.} J.Tabet, S.Eden, S.Feil, H.Abdoul-Carime, B.Farizon, M.Farizon, S.Ouaskit, T.D.Märk, Physical Review A. 82 (2010) 022703.

^{3.} M.Imhoff, Z.Deng, M.Huels, Int. J. Mass Spectrom. 262 (2007) 154.

^{4.} N.Ya.Dodonova, J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 18 (1993) 111-121.

^{5.} T.Gustavsson, A.Bányász, E.Lazzarotto, D.Markovitsi, G.Scalmani, MJ.Frisch, V.Barone, R.Improta, J. Am.Chem. Soc. 128 (2006) 607-19.

^{6.} V.L.Rapoport, V.M.Malkin, A.V.Savina, E.A.Safargaleyeva, V.V.Goryuchko, Biophysics. T. 57 № 1 (2012) 9-13.

^{7.} М.Ф.Умаров, В.С.Горелик, Оптическая спектроскопия биоактивных препаратов, Вологда: ВоГУ, 2014.

^{8.} И.И.Шафраньош, И.Е.Митропольский, В.В.Кузьма, Ю.Ю.Свида, М.И.Суховия, ЖПС 85 №1 (2018) с. 39 – 44.

^{9.} V.Pale, Z.Giedraityte, X.Chen, O.Lopez-Acevedo, I.Tittonen, M.Karppinen, Scientific Reports 7 (1) (2017) 6982.

SIMS STUDY OF THE INTERACTION OF INTERMETALLIC ALLOY LaNi5 WITH OXYGEN

V.A. Litvinov, I.I. Okseniuk, D.I. Shevchenko, V.V. Bobkov

Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 61022 Ukraine e-mail: plip@karazin.ua

The paper presents the results of the SIMS studies of the chemical composition of the intermetallic alloy $LaNi_5$ surface monolayers in the process of interaction with oxygen. It is shown that on the surface and in the near-surface region of alloy oxygen forms strong chemical bonds with both components of the alloy and forms a common oxide structure that includes oxygen, lanthanum and nickel. With an increase in the partial pressure of oxygen, the ratio of the number of oxygen atoms to the number of metal atoms increases.

Practical use of intermetallic alloys in various areas of hydrogen technologies, such as compact and safe hydrogen storage, purification and its extraction from gas mixtures, providing the working basis for various physical-energy devices, requires solving a number of problems. The problem of stability to gas impurities in hydrogenation processes and, in particular, to oxygen impurities [1] is one of the main ones. Stability or instability to gas impurities is mainly determined by the chemical composition of the surface of intermetallic alloys. The chemical composition is one of the most important parameters that control any surface phenomena. Dissociative chemisorption of hydrogen, which is a necessary step in the process of hydride formation, is among such phenomena. In this regard, the chemical composition of the surface when exposed to various gaseous impurities should be studied intently [2].

This paper is devoted to the secondary ions mass spectrometry studies of the chemical composition of the surface monolayers of the intermetallic alloy LaNi₅ in the process of interaction with oxygen. Ar⁺ ions were used as primary ions with the energy of 10 keV in the analysis of positive and 18 keV in the analysis of negative secondary ions. The current density of the primary beam was 9-17 μ A·cm⁻², which is in the range of the dynamic mode of SIMS. The residual vacuum in the target chamber was ~ 8·10⁻⁷ Pa. The mass spectrometer is equipped with an energy filter allowing to measure the emission intensity of only low-energy secondary ions, in the narrow energy range (10 ± 3 eV).

The investigated samples were tablets compressed from fine-dispersed material. Before measurements, the samples were annealed at a temperature of ~ 1000 K. After annealing, the surface was irradiated with primary ions beam until the composition of the mass spectrum and the emission intensity of various secondary ions were fully stabilized. The composition of the gas phase in the vacuum chamber was monitored with a gas mass

spectrometer. After the necessary calibrations, it was used to measure low partial pressures of gases in the vacuum chamber.

The mass spectra of positive and negative secondary ions, measured after sample annealing and cleaning by the primary beam at residual O_2 pressure, include numerous emissions of atomic and cluster ions of the alloy components. There are also emissions due to the interaction of sample surface with the gas phase, corresponding to the compounds of lanthanum and nickel with hydrogen, oxygen, and carbon [3].

In mass spectra measured at elevated oxygen partial pressures in the target chamber there are a large set of oxygen-containing emissions of positive and negative secondary ions. In the spectra of positive ions, the emissions of oxygen-containing ions with lanthanum atoms are the most intense. This is obviously due to the electropositive nature of lanthanum. In the spectra of negative ions there is a large set of oxygen-containing emissions of ions with nickel atoms. There are also a large number of oxygen-containing emissions of secondary ions, which include lanthanum atoms, nickel atoms, and oxygen atoms in different ratios. Along with ions of oxides in the spectra there are corresponding hydroxide ions.

The dependencies of the intensity of a number of oxygen-containing emissions on the partial pressure of oxygen in the target chamber have been measured with a background pressure of hydrogen of $4-5 \cdot 10^{-6}$ Pa, at the room temperature. Figures 1-3 show examples of such dependencies for a number of positive and negative secondary ions. These dependencies show that the emission intensities of most oxygen-containing secondary ions pass through a maximum as the oxygen pressure increases. There are also secondary ions whose intensity of emission only tends to reach a plateau with an increase in the partial pressure of oxygen. The observed variations of oxygen dependencies display the process of increasing the number of oxygen atoms per matrix atom in an oxygen-containing structure forming on the surface and in the near-surface region. I.e., as the partial pressure of oxygen atoms per matrix atom increases. Moreover, judging by the variety of the compositions of the observed secondary ions, such an oxide structure in the studied pressure range is not homogeneous, but is a superposition of structures with different stoichiometric ratios of the components.

So the secondary ion mass spectrometry studies of the chemical composition of the surface monolayers of the intermetallic alloy LaNi₅ in the process of interaction with oxygen have shown the following. At elevated partial oxygen pressures, the measured mass spectra


Fig. 1. The dependencies of the intensity of emission of positive oxygen-containing secondary ions with lanthanum on the partial pressure of oxygen



Fig. 2. The dependencies of the intensity of emission of negative oxygen-containing secondary ions with nickel on the partial pressure of oxygen

contain a lot of oxygen-containing emissions of positive and negative secondary ions of both alloy components of the $La_n O_m^{\pm}$, $Ni_n O_m^{\pm}$ type. This suggests that oxygen, reaching the surface, forms strong chemical bonds with both lanthanum and nickel. In addition, the presence of $La_n Ni_m O_k^{\pm}$ ions in the spectra allows suggesting that, as a result of oxygen

exposure, a common chemical structure that includes oxygen, lanthanum, and nickel is formed on the surface and in the near-surface region.



Fig. 3. The dependencies of emission intensities of positive and negative oxygen-containing secondary ions with lanthanum and with nickel on the partial pressure of oxygen

Based on the measured dependencies of the emission intensities of various oxygencontaining secondary ions on the oxygen partial pressure it can be assumed that in the lanthanum-nickel oxide structure formed on the surface and in the near-surface region, the ratio of the number of oxygen atoms to the number of metal atoms increases with the increase of the partial pressure of oxygen.

The various emissions of oxygen-containing secondary ions of the metallic alloy components, established in the work, indicate the complex nature of the compounds on the surface of the object under study. The quantitative and qualitative relation of the elements in this complex surface structure significantly depends on the partial pressure of oxygen that in some cases is present in hydrogenation processes. In this regard, it is necessary to study the influence of the lanthanum-nickel oxide structure on the LaNi₅-hydride formation processes at the monolayer scales.

- 1. G.D. Sandrock, P.D. Goodell, J. Less-Common Met. 73 (1980) 161.
- 2. P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, J. Less-Common Met. 163 (990) 89.
- 3. V.A. Litvinov, I.I. Okseniuk, D.I. Shevchenko, V.V. Bobkov, J. of Surface Investigation: Xray, Synchrotron and Neutron Techniques. 12, N. 3 (2018) 576.

REFLECTION OF eV-ENERGY HYDROGEN ATOM ON HYDROGEN-COVERED SURFACE

Y.Nakagawa, S.Nakano, I.Takagi

Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Kyoto Daigaku-katsura, Nishikyo-ku, 615-8540, Japan nakagawa.yuki.75s@st.kyoto-u.ac.jp

Behavior of hydrogen reflection on solid surface plays principal roles in hydrogen recycling between edge plasma and plasma-facing walls of fusion reactors. The hydrogen reflection has been widely studied and well understood except for very low energy region, typically below a few eV, where kinetic energy of incident hydrogen is comparable to absorption energy. Especially, there is lack of information about the low energy hydrogen reflection on hydrogen-covered surface such as the plasma-facing walls. In the present work, a combined technique of a reflection experiment and a Monte Carlo simulation is developed and a particle reflection coefficient of deuterium atom will be estimated. In the following experiments, borosilicate glass is selected for sample material because its surface is very smooth without any polish treatment.

A borosilicate glass sheet was exposed to low energy deuterium atoms and reflected atoms were detected by a permeation probe, which separated deuterium atoms from molecules by use of a plasma-driven permeation. Deuterium atoms were generated by RF-discharge and its energy was around 1 eV. An angular distribution of the number of the reflected atoms was measured by rotating the probe. The result showed that most atoms were specularly reflected, which was confirmed by a Monte Carlo simulation.

In the next experiment, a radial distribution of deuterium atoms from a long nozzle of borosilicate glass was measured. When a reflection coefficient was small, most deuterium atoms were absorbed or become molecules with other atoms on surface during reflecting several times and the distribution was sharp. The result showed, on the contrary, that the distribution was nearly flat which indicated that many deuterium atoms were reflected as atoms. From the above results and the Monte Carlo simulation, the particle reflection coefficient of deuterium on borosilicate glass is estimated to be 0.93. This high value suggests that the incident deuterium atom does not chemically react with surface atoms. It is probably because, under continuous plasma exposure, the surface is covered with deuterium atoms which form a flat barrier of repulsion potential.

СПЕКТРОСКОПИЯ УПРУГОРАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ – НОВЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ELASTICALLY SCATTERED ELECTRON SPECTROSCOPY – NEW METHOD FOR ELECTRONIC DIAGNOSTICS OF SURFACE

 М.Т. Нормурадов, А.С. Рысбаев, Д.А. Нормуродов, Ж.Б. Хужаниёзов, В.Х. Холмухамедова
 М.Т. Normurodov, A.S. Rysbaev, D.A. Normurodov, J.B. Khujaniyozov, V.H. Kholmuhamedova

Ташкентский государственный технический университет, 100095, Ташкент, Узбекистан, e-mail: <u>rysbaev@mail.ru</u>

The paper describes the possibilities of spectroscopy of elastically scattered electrons - as a new method for diagnosing the electronic structure of the surface of single crystals. It is shown that the combined use of ESES with other methods of electron spectroscopy allows to obtain more in-depth information about the state of the surface of solids.

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию поверхности и тонкой приповерхностной области кристаллов. Это связано, в первую очередь, с тем, что многие свойства твердых тел в значительной мере определяются состоянием их поверхности. Прогресс в микроэлектронике, в создании элементов вычислительной техники, в технологии эпитаксиального роста и нанесения тонкопленочных покрытий не возможен без развития такой области науки, как физика поверхности.

Для изучения физико-химических свойств твердых тел в настоящее время используются различные методы электронной спектроскопии, наиболее развитыми из которых как в теоретическом, так и в практическом отношении являются: электронная оже-спектроскопия (ЭОС), рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (РФС и УФС), спектроскопия характеристических потерь энергии (ХПЭ), ионизационная спектроскопия (ИС) [1,2]. Каждый из этих методов, обладая рядом преимуществ, не лишен и недостатков. Поэтому для получения наиболее полной информации о состоянии и свойствах поверхности твердых тел необходимо привлечение совокупности взаимодополняющих методов исследования.

Основной целью данной работы является:

- детальное описание применения комплекса методов электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов для исследования физико-химических свойств поверхностных слоев, созданных имплантацией ионов низких энергий;
- изложение методики определения энергетической структуры электронных

состояний в валентной зоне и зоне проводимости ионно-имплантированных материалов.

Для достижения поставленной цели кроме методов ЭОС, ХПЭ и ДМЭ используется спектроскопия упруго рассеянных электронов (СУРЭ), являющаяся наиболее чувствительной к состоянию тонкого поверхностного слоя образца. Высокая чувствительность СУРЭ к состоянию поверхности обусловлена, с одной стороны, малой глубиной выхода упруго рассеянных электронов, и, с другой стороны, сильной зависимостью энергетической структуры приповерхностного слоя от типа и концентрации имплантированных ионов. Отличительной особенностью этого метода по сравнению с другими методами ЭС является то, что в методе СУРЭ энергия падающих электронов E_P не фиксированная, а плавно меняется в диапазоне от 1 до 40 эВ. По мере увеличения энергии первичных электронов при определенных ее значениях ток упруго рассеянных электронов резко уменьшается вследствие открытия неупругого канала. Причем, появление такой особенности на кривой тока упруго рассеянных электронов как функции E_P не зависит от механизма вторичного процесса, обеспечивается большой объем информации о состоянии поверхности чем исследуемого объекта. Однако, из-за отсутствия полной и однозначной теоретической основы для описания особенностей упругого рассеяния электронов от твердых тел, СУРЭ не применима как самостоятельный метод диагностики поверхности твердых тел. Поэтому для получения информации об электронной структуре поверхности необходимо использование данного метода в сочетании с другими методами электронной спектроскопии.

Особенности коэффициента упругого рассеяния возникают вблизи порогов открытия неупругих каналов или возникновения новых дифракционных пучков. Эти особенности обусловлены законом сохранения числа частиц в системе и могут быть найдены из весьма общих соображений. Вероятность неупругого рассеяния пропорциональна плотности состояний в фазовом пространстве $P^2 dP = const \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$. Вблизи порога ω_0 открытия неупругого канала коэффициент упругого рассеяния R содержит неаналитический вклад [3]:

$$R \sim \sqrt{|E - \omega_0|}$$

где E – энергия падающего электрона. В результате, производная коэффициента рассеяния по энергии имеет корневую особенность при $E = \omega_0$. В качестве ω_0 может выступать как частота объемного или поверхностного плазмона, так и энергия, соответствующая достаточно острым пикам межзонных переходов, т.е. пикам

плотности состояний $\rho(E, n)$.

Таким образом, из вышеуказанного выражения следует, что зависимости $R(E_p)$ или $dR/dE_p=f(E_p)$ имеют особенности вблизи порогов возбуждения плазмонов и межзонных переходов из наиболее плотных электронных состояний. Поэтому изучение указанных зависимостей позволяет получать информацию об электронной структуре приповерхностной области исследуемого объекта.

В эксперименте обычно фиксируется не величина коэффициента упругого рассеяния электронов $R(E_p)$, которая пропорциональна сечению упругого рассеяния, а производная от нее по энергии dR/dE_p , что приводит к появлению на экспериментальных кривых особенностей типа $dR/dE_p \sim \frac{1}{\sqrt{E_p - \hbar\omega_0}}$.

Эти особенности проявляются в виде острых пиков вблизи энергий, соответствующих возбуждению объемных плазмонов. Данный результат позволил качественно объяснить резкую не монотонность экспериментальных зависимостей $dR/dE_{\rm P}$, а также связать положения пиков с порогами возбуждения неупругих процессов.

Аналогичным образом можно было бы показать возможность появления на кривых $R(E_p)$ особенностей вблизи порогов возбуждения межзонных переходов. А знание энергий межзонных переходов валентных электронов позволяет определить локализацию наиболее вероятных свободных и заполненных состояний электронов в зонах, т.е. позволяет судить об энергетической структуре поверхности исследуемого объекта. Причем, достоинством данного метода по сравнению с пороговой спектроскопией упруго рассеянных электронов с энергией в области 100–400 эВ является то, что особенности вблизи порогов возбуждения межзонных переходов и возбуждения плазмонов в области малых E_p играют основную роль в формировании структуры спектров СУРЭ, тогда как в области средних E_p спектр оказывается сильно перегруженным дифракционными особенностями.

- 1. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности./ М.: Наука, 2006, с. 214-218.
- Бекпулатов И.Р., Рысбаев А.С., Хайриддинов Б.Э., Хужаниязов Ж.Б. Структура и физические свойства наноразмерных пленок силицидов металлов./ Монография. Ташкент. «Adad plyus», 2018 й. 210 с.
- Нормурадов М. Т., Рысбаев А. С., Гончарова И. Ю., Кухаренко Ю. А. Изменение плотности состояний валентных электронов полупроводников, имплантированных ионами низких энергий. // Радиотехника и электроника. 1989. № 4. с. 655-658.

ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СПЛАВА НИОБИЯ-МОЛИБДЕНА-ЦИРКОНИЯ FORMATION OF PHOTOELECTRON SPECTRA OF NIOBIUM-MOLYBDENUM-ZIRCONIUM ALLOY

H. A. Нурматов¹, Ё.С. Эргашов², Г.Т. Рахманов¹, И.Х.Хамиджонов¹ N. A. Nurmatov¹, Y.S. Ergashov², G.T. Raxmanov¹, I.X.Xamidjonov¹

¹Национальный университет Узбекистана имени М. Улугбека, физический факультет, 100174, Ташкент, Узбекистан, <u>nn_nurmatov@mail.ru</u>

² Ташкентский государственный технический университет, 100095 Ташкент, Узбекистан, e-mail: yergashev@mail.ru

Crystals of niobium and its alloys obtained by low-energy implantation of molybdenum and zirconium ions were studied in a multi-functional installation. The energy distribution curves of N (E) photoelectrons before and after heating niobium – molybdenum – zirconium alloys were studied. The contribution of surface zones formed by molybdenum and zirconium atoms to photoelectron emission in the photon energy region of 8–10 eV is analyzed.

В последнее время, как известно одной из актуальных задач физической нано технологий является создание поверхностных сплавов электроники И произвольного состава с необходимой концентрацией легирующих элементов. Сплавы тугоплавких металлов на основе ниобия, молибдена, тантала и других широко используются в ядерной энергетике, машиностроении, вакуумной технологии и т.д. Экспериментальные и теоретические исследования ряда сплавов показали, что управлением состояния s-d электронов путем введения малых концентраций легирующих элементов и создания поверхностных сплавов позволяет решать ряд фундаментальные задачи прикладного и теоретического характера. Сплавы, способами, имеют свои недостатки. Одним из полученные традиционными недостатков таких сплавов является трудность получения атомно-чистых систем с малым содержанием атомов углерода, кислорода и серы. Получение сплавов путем имплантации в условиях сверхвысокого вакуума ионов различных тугоплавких металлов может устранить этот указанный недостаток. В данной работе на примере имплантации низкоэнергетических ионов Mo и Zr в монокристалл Nb (110) исследуется изменение спектральной зависимости квантового выхода фотоэмиссии (КВФ). Найдено значение фотоэмиссионной работы выхода и изучены особенности формирования фотоэлектронных спектров N(E) в области ближнего и вакуумного ультрафиолета.

Конструкция многофункциональной сверхвысоковакуумной экспериментальной установки с твердотельным ионным источником описана в работе [1]. Кристаллы Nb, Mo и Zr, помещенный в танталовую чашечку, прогревался до температуры 2000–2200 К с целью очистки поверхности от примесных элементов. Рабочий вакуум в камере прибора составлял (3–5) × 10^{-10} Topp. Во время имплантации ионов Mo и Zr давление остаточного газа в установке было не выше (2–3) × 10^{-8} Topp. Поток ионов Mo и Zr в этом режиме равен ~ 10^{11} ион $cm^{-2}c^{-1}$, а энергия ионов E = 3-3.5 кэB.

B манипулятор экспериментальной установки были вмонтированы монокристаллы Мо(111), Nb(110) и поликристаллический цирконий. Кристаллы предварительно прогревались до T = 2200–2400 К более 50 часов. Чистота поверхности контролировалась по оже-спектрам. Оже-спектры образцов измерялись в энергетическом диапазоне от 80 до 600 эВ после высокотемпературного нагрева, а также в нагретых кристаллах. Снимались спектральные зависимости КВФ и определялось значение работы выхода методом прямых и изотермических кривых Фаулера. При строились графики этом зависимости в диапазоне энергии фотонов от 3.95 до 5.15 эВ. Температура образца при снятии КВФ поддерживалась на уровне комнатной. КЭРФ были получены при энергии фотонов hv = 8.4 и 10 эВ, при этом в качестве источников излучения использовались ксеноновые и криптоновые резонансные лампы.

После термоочистки исследуемых образцов были сняты оже-спектры поверхности монокристаллов Nb, Mo и Zr. На рис. 1 приведены оже-спектры после имплантации в Nb(110) ионов Mo и Zr, где видны основные пики ниобия, пики молибдена и циркония, а также небольшой пик углерода. С повышением температуры образца до температуры T = 600-1700 K исчезает пик адсорбированных атомов углерода и отчетливо видны основные пики ниобия, молибдена и циркония. Максимальная поверхностная концентрация имплантированных атомов молибдена и циркония достигается после прогрева образца до 1350–1400 K. Дальнейший нагрев кристалла (свыше 1400 K) приводит к уменьшению поверхностной концентрации молибдена и циркония. Чтобы найти распределение атомов Mo и Zr по глубине в Nb(110), проводилось послойное травление поверхности кристалла ионами аргона. При используемой плотности тока и энергии ионов $E_p = 1$ кэВ за ~6–7 мин удалялся один слой атомов Mo и Zr. После удаления ~8-10 атомных слоев с поверхности кристалла концентрация атомов Mo и Zr уменьшилась до ~1 ат. %.



Рис. 1. Оже спектры разбавленного сплава Nb-Mo-Zr, после прогрева T=1600 - 1700 К.

Количественные расчеты проводились методом фактора элементной чувствительности. При таких же режимах обработки поверхности были сняты спектральные зависимости КВФ кристаллов, исследуемых до и после имплантации поверхности Nb(110) ионами циркония, и вычислены значения фотоэмиссионной работы выхода. Если до имплантации для Nb(110) $e\phi_{(110)} = 4.52 \pm 0.02$ эB, то после имплантации это значение равнялось еф₍₁₁₀₎ = 4.38-4.40 эВ, т.е. наблюдается уменьшение работы выхода на ~0.15 эВ. Чтобы облегчить интерпретации полученных фотоэлектронных спектров N(E) для сплава Nb-Mo-Zr кривые энергетического распределения фотоэлектронов снимались с поверхности Мо(110) и атомно чистой поверхности циркония. На рис. 2 представлены N(E) атомно чистого кристалла Мо(111). Видно, что в спектрах фотоэлектронов, снятых с поверхности Мо(111) при энергии фотонов 8.4 эВ, имеются три максимума при значениях энергии 0.5, 1.4, 2.4 эВ (кривая 1), а при 10 эВ появляются еще два максимума – 3.8 и 4.5 эВ (кривая 2) ниже уровня Ферми. Положение пиков А и Б с энергией -0.5 эВ и -1.4 эВ ниже уровня Ферми не зависит от энергии фотонов. Пик В сдвинут по шкале энергии на 0.2 эВ (кривая 1, 2).



Рис.2 Фотоэлектронные спектры чистого манокристалла Mo(111) и участок зонной структуры в направлении симметри ГР: 1-при энергии фотонов 8,4 и 2- при энергии 10 эВ

На рис. 3 представлены фотоэлектронные спектры для имплантированного кристалла Nb(110) ионами Мо и Zr, снятые при hv = 8.4 эВ. После нагрева при T = 1200 К (кривая 1) и Т = 1400 К (кривая 2) наблюдается ряд особенностей в областях 0.5 эВ, 1.3 эВ, 1.4-1.5 эВ и 2.1–2.2 эВ ниже уровня Ферми. В отличие от чистого ниобия кривая N(E) имела широкий максимум в области низкой энергии, а после нагрева при Т = 1400 К наблюдалось уменьшение интенсивности этого максимума. На этом же рисунке приведен фотоэлектронный спектр для чистого монокристалла Мо(111)(кривая 1). Сопоставляя эти три кривые, можно сказать следующее. Пик В при 1.2-1.3 эВ, по всей видимости, связан с плотностью электронных состояний гафния, поскольку положение этого максимума не изменилось после снятия фотоэлектронных спектров при hv = 10эВ. Пики А и С мы связываем с непрямыми оптическими переходами [5, 6] для чистого монокристалла Мо(111). Таким образом, на фотоэлектронных спектрах для чистого Мо(111) обнаруживаются максимумы, обусловленные зонной структурой молибдена, а спектре, полученном после легирования ионами циркония, появляется В дополнительный максимум при 1,2-1,3 эВ ниже уровня Ферми.

В работе [2] показано, что при имплантации низкоэнергетических ионов тугоплавких металлов легирующие атомы, в основном, распределяются в приповерхностной области металла-матрицы глубиной до десяти атомных слоев. Если до имплантации образца Мо(111) КВФ имеет место значительный рост квантового выхода фотоэмисии в зависимости от энергии падающих фотонов, то после

имплантации наблюдается слабая зависимость Y = f(hv) Это связано, по всей видимости, с нарушением упорядоченности структуры поверхностного атомного слоя и изменением коэффициента отражения поверхности после имплантации атомов гафния. Во-вторых, внедряемые ионы образуют с матрицей твердый раствор замещения, что приводит к изменению структуры решетки. Фотоэлектроны, участвующие в эмиссии из поверхностного слоя, за счет образования дефектов и радиационных повреждений при ионном внедрении теряют часть своей энергии. Необходимо отметить также, что на эти процессы влияет нагрев кристалла и наличие остаточных газов в установке. На КЭРФ, снятых при hv = 8.4 эВ после нагрева при T = 1400 K, четко проявляются особенности электронных состояний поверхностного слоя сллава.



Рис.3.Фотоэлектронные спектры чистого (1) и ионноимплантированного монокристалла Nb(110); 2-имплантированный кристалл после прогрева при температурах 1400-1500 К.

Происхождение низкоэнергетического максимума в чистых металлах, в основном, обусловлено потерями энергии фотоэлектронов при электрон-электронном неупругом рассеянии [3]. При ионном легировании развивается каскад столкновений в твердом теле. При этом в металле-матрице образуется большое число дефектов типа вакансий и межузельных атомов. Таким образом, существенное увеличение амплитуды низкоэнергетического максимума обусловлено потерями энергии фотоэлектронов на структурных и точечных дефектах. Уменьшение амплитуды связано с некоторым упорядочением структуры после нагрева кристалла. Была исследована направленная фотоэлектронная эмиссия с поверхности ниобия (110). Наши данные для чистой поверхности Nb(110) хорошо согласуются с результатами [5]. Положение пиков А и В с энергией на 0.5 и 1.4 эВ ниже уровня Ферми не зависит от энергии фотонов.

Подобные особенности для кривых N(E) в модели непрямых переходов [3] соответствуют максимумам плотности электронных состояний валентной зоны. Необходимо отметить, что пик, расположенный непосредственно вблизи уровня (~0.5 эВ) Ферми, очень чувствителен к загрязнению поверхности адсорбированными газами. По всей видимости, этот пик связан с поверхностным резонансным уровнем. Анализ кривых N(E), снятых при энергии фотонов 10 и 8.4 эВ с поверхности ионнолегированного ниобия, показывает, что дополнительные максимумы при энергии 1.25–1.3 эВ ниже уровня Ферми обусловлены имплантированными атомами молибдена и циркония [6]. Имплантированные атомы ниобия создают свои энергетические подзоны, связанные с d-электронами циркония [7]. По всей видимости, эти электронные подзоны расположены в запрещенной зоне в направлении симметрии ГN зонной структуры ниобия [5, 6]. Анализируя полученные результаты, заметим, что модельные расчеты выхода электронов из объемных и поверхностных состояний, проведенные рядом авторов [1, 6–7] показали, что вклад поверхностных состояний осуществляется от ~2.5 атомных слоев.

1. Бурибаев И., Нурматов Н.А., Холов А. // Поверхность. Рентген., синх. и нейтрон. исслед. 2004. № 8. С. 53.

- 2. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983.
- 3. Berglund C.N., Spicer W.E. // Phys. Rev. A. 1964. V. 136. №4. P. 1030.
- 4. Elyasher N., Kolling D.D. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 8. P. 3620.
- 5. Cinti R.S., Khoury E.Al., Chakraverty B.K., Chri stensen N.E. // Phys. Rev. B. 1976 V. 14. № 8. P. 3296.
- 6. Buribaev I., Nurmatov N.A. // Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1994. V. 68. P. 547.
- 7. Эренрейх Г., Шварц Л. // Электронная структура сплавов. М.: Мир, 1979. 200 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ И СУБЛИМАЦИИ ЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

STUDY OF KINETICS OF THERMODESORPTION AND SUBLIMATION OF PARTICLES BY METHOD OF THERMODESORPTION SURFACE-IONIZATION SPECTROMETRY

A.Ш. Раджабов, А.С. Халматов A.Sh. Radjabov, A.S. Khalmatov

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова Академии Наук Республики Узбекистан, Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан, Email: <u>a.radjabov0217@gmail.com</u>

The paper presents the results of mathematical modeling, indicating the applicability of the method of thermal desorption surface ionization spectrometry to determine the kinetic characteristics of thermal desorption and sublimation of particles of substances.

Термодесорбционная поверхностно-ионизационная (ТДПИ) спектрометрия разработан на основе закономерностей поверхностной ионизации (ПвИ) атомов и многоатомных молекул органических соединении для регистрации и анализа труднолетучих органических веществ азотистых оснований в условиях атмосферы воздуха [1]. Особенность данного метода заключается в том, что оно объединяет в себе закономерности термодесорбционной спектрометрии [2] и нестационарных процессов ПвИ [3]. Анализ показало, данный метод также даёт возможность исследовать кинетические характеристик термодесорбции частиц с поверхности нагретых тел и сублимации веществ. В данной работе теоретически рассмотрен возможность применения метода ТДПИ спектрометрии для исследования кинетики термодесорбции частиц с поверхности эмиттера, а также кинетику сублимации веществ с испарителя.



Рис.1. Схема поверхностно-ионизационного спектрометра "Искович-1". 1 - ПвИ эмиттер; 2 - образец для анализа; 3 - лента испарителя; 4-фокусирующие электроды; 5-нагреватель эмиттера; 6-коллектор ионов [1].

Процессы происходящие в ТДПИ спектрометрии объясним на основе ТДПИ спектрометра "Искович-1" [1]. Схема ТДПИ спектрометра представлена на рис.1. В ТДПИ спектрометре температура испарителя повышается с линейной скоростью *r*. В этом случае, число атомов на поверхности испарителя меняется соответственно известному уравнению [2]

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{Vn}{r} \approx \frac{Vn_0}{r} \exp\left[-\frac{kT^2}{rq} D \exp\left[-\frac{q}{RT}\right]\right],\tag{1}$$

где n_0 – начальная число атомов веществ на испарителе; n_0 – число атомов веществ на испарителе в момент времени t; V – скорость испарения; q – теплота испарения; D – константа; T – температура испарителя; k – постоянная Больцмана. Испаренные атомы веществ с потоком воздуха-носителя поступают на поверхность эмиттера. Считаем, что этот процесс происходит мгновенно, а также каждый поступивший атом адсорбируется на поверхность эмиттера, то тогда число адсорбирующихся атомов в единицы времени на поверхности эмиттера равен $v_{ads} = \eta \frac{dn}{dT}$, где η – коэффициент использования веществ [1]. Исходя из этого число адсорбированных атомов меняется по закону

$$\frac{dN}{dT} = -\eta \frac{dn}{dT} - \frac{K}{\gamma} N \tag{2}$$

где
$$K = A \exp\left(-\frac{\overline{E}}{kT_E}\right) = K^+ + K^0 = C \exp\left(-\frac{l^+}{kT_E}\right) + G \exp\left(-\frac{l^0}{kT_E}\right) -$$
скорость десорбции

атомов с поверхности эмиттера; $K^+ - u K^0$ – константы скоростей термодесорбции атомов в ионном и нейтральном состоянии; \bar{l} – средняя энергия теплоты десорбции атомов; $l^+ - u l^0$ – теплоты десорбции атомов в ионном и нейтральном состоянии; A, C – и G – константы; T_E – температура ПвИ эмиттера. Решению уравнения (2) можно записать в виде

$$N = \eta (n_0 - n) - \int_{T_0}^{T} \frac{KN}{\gamma} dT + N_0,$$
(3)

где $\eta(n_0 - n)$ – общее число атомов адсорбированных в течение времени t на поверхности эмиттера; N₀ – начальная число атомов при температуре испарителя T₀; $\int_{T_0}^{T} \frac{K}{\gamma} N dT$ – число десорбированных атомов с поверхности эмиттера в течение времени t

. Из (3) получим выражения для ТДПИ тока десорбирующих ионов

$$I = Q_0 K - e \eta n K^+ - Q K \tag{4}$$

где Q_0 – полный заряд десорбированных ионов соответствующий к полному площади спектра анализируемых веществ; Q – заряд ионов десорбированных в течение времени t равен, определяемой по площади ТДПИ спектра. На рис. 2 представлено расчетный ТДПИ спектр натрия, при его ПвИ на однородном текстурированным фольге из молибдена (Мо). Работа выхода молибденовый фольге составляет $\varphi = 4.3 \Im e$, а потенциал ионизации натрия $V = 5.14\Im e$. Теплота десорбции атомов натрия в ионном и

нейтральном состоянии составляет $l^+ = 3.46 \, \Im e$ и $l^0 = 2.6 \, \Im e$, а предэкспоненциальные умножителе, соответственно $C = 1.66 \cdot 10^{14} \, c^{-1}$ и $G = 1.33 \cdot 10^{14} \, c^{-1}$ [3]. Теплота испарения калия составляет $q = 0.798 \, \Im e$. График построен в количестве натрия равный $n_0 = 1 \cdot 10^{14}$,



Рис. 2. ТДПИ спектры натрия. 1- *T_E* = 985*K*, ; 2-965,3 *K*; 3-945,6 *K*; 4-923,9 *K*; 5-901 *K*.

считая что $D=1\cdot 10^{13}c^{-1}$ и $\eta=1$, и при различных значениях температуры ПвИ эмиттера T_E и соответствующие к этим температурам скорости десорбции K. Как видно из рис. 3, уменьшение значения T_E приводит не только к смещению температур максимума T_{des}^{max} , но и одновременно к уширению и уменьшению интенсивности спектра. Данное обстоятельство объясняется задержкой адсорбированных атомов на поверхности эмиттера. С уменьшением T_E увеличивается среднее время жизни атомов $\bar{\tau}=1/K$ на поверхности эмиттера. Поэтому, чем больше атомов задерживается на поверхности, тем больше увеличивается T_{des}^{max} , тем меньше интенсивность и тем шире

спектр. На максимуме спектра $\left. \frac{dN}{dT} \right|_{T_{\text{max}}} = 0$. А ток ионов будет равен

$$I_{\max} = e\beta v_{des}^{\max} = Q_0 D \exp\left[-\frac{q}{kT_{des}^{\max}} - \frac{kT_{des}^{\max}^2}{\gamma q} D \exp\left[-\frac{q}{kT_{des}^{\max}}\right]\right]$$
(5)

где V_{des}^{\max} – и n_{des}^{\max} – скорость сублимации и число атомов на испарителе при температуре T_{des}^{\max} . Для I_{\max} можно записать выражения также и по (4)

$$I_{\max} = Q_0 K - e\beta \eta a_{des}^{\max} K - Q_{\max} K.$$
(6)

Отсюда получим равенства выражении (5) и (6), с помощью которых получим следующую важную закономерность:

$$\frac{1}{K} + \frac{1}{V_{des}^{\max}} = \frac{Q_0 - Q_{\max}}{I_{\max}},$$
(7)

В остальных областях температурах испарителя выражение (7) переходит к

$$\frac{1}{K} + \frac{e\eta\beta n}{I} = \frac{Q_0 - Q}{I} \tag{8}$$

Анализ показал, что с помощью выражении (4), (7) и (8) можно определять кинетические характеристики термодесорбции, а также сублимации атомов веществ. Если кинетические характеристики сублимации известны, то тогда скорость термодесорбции *К* можно определять используя выражения (7). А в случае, когда эти



Рис.3. Температурная зависимость значения $\frac{Q_0 - Q}{I}$.

параметры неизвестны, то тогда значение K можно определить из температурной зависимости соотношения (8). На рис.3 построены график температурной зависимости соотношения $(Q_0 - Q)/I$, в интервале от $T_{des}^{max} = 407 K$ до T = 445 K, при температуре эмиттера равный $T_E = 965.3 K$, и соответствующий к этой температуре $K = 9.13 c^{-1}$. Данный график имеет следующие характеристики. При температуре T_{des}^{max} значения величины (7) равен $1/K + 1/V_{des}^{max} = (Q_0 - Q_{max})/I_{max} = 0.484c^{-1}$. С увеличением температуры, величина $(Q_0 - Q)/I$ уменьшается. С некоторой температуры можно считать, что $(Q_0 - Q)/I \approx const$, при котором K можно считать равным к $1/K \approx (Q_0 - Q)/I$. В этой области между суммами в (8) будет иметь отношение $1/K \gg e\eta \beta n/I$. На графики выделено области значении $1/K \approx (Q_0 - Q)/I \approx const = 0.109c^{-1}$, а также $1/V_{des}^{max} = 0.375c^{-1}$.

Кинетические характеристики испарения веществ, из одного спектра, можно определять по двум путем: 1 – по максимуму ТДПИ спектра (считая, что $D = kT_{des}^{max} / \hbar$):

$$q = kT_{des}^{\max} \ln \left[\frac{kT_{des}^{\max}}{\hbar} \left(\frac{Q_0 - Q_{\max}}{I_{\max}} - \frac{1}{K} \right) \right],$$

где *ћ* – постоянная Планкка; 2 – по графику, дающий возможность определять также *D*

$$\ln\left[\frac{\gamma}{kT^2}\ln\frac{Q_0}{Q_0-Q-I/K}\right] = \ln\frac{D}{q} - \frac{q}{kT}.$$

Таким образом, рассчеты показывает, что температура максимума, форма и интенсивность ТДПИ спектров анализируемых веществ определяется не только параметрами их испарения, но и кинетикой процессами происходящих при адсорбции частиц на поверхности ПвИ эмиттера. Данные зависимости даёт информацию о кинетических характеристиках термодесорбции и испарения частиц веществ.

Список литератур

- 1. Rasulev U.Kh., Iskhakova S.S., et al., Inter. Jour. of Ion Mob. Spec. 4 (2), 121 (2001).
- Н. М. Попова, Л. В. Бабенкова, Г. А. Савельева, Ю. Г. Кульевская, Н. Г. Смирнова, В. К. Солнышкова. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе, Издательство «Наука», Алма-Ата, 1985 г.
- 3. Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Нестационарные процессы поверхностной ионизации, Ташкент, Фан (1991), С. 204.

•

Секция 4. Имплантация ионов и модификация поверхности

Section 4. Ion implantation and surface modification

A NEWLY REDISCOVERED WIDE BAND-GAP SEMICONDUCTOR GALLIUM OXIDE: IN-SITU and EX-SITU DOPINGE

D. Gogova^{*}, M. Schmidbauer[#] and A. Kwasniewski[#]

^{*}University of Oslo, Oslo, Norway, e-mail: daniela.gogova-petrova@smn.uio.no; [#]Leibniz Institute for Crystal Growth, Berlin, Germany

Group III-sesquioxides has been discovered recently as a new class of wide band gap semiconductors with unexploited physical properties. Within last 30 years polycrystalline highly Sn-doped Indium oxide (In₂O₃:Sn) thin films, called ITO, have been employed as a transparent conductive material for transparent electrodes in a vast number of applications such as "smart windows" [1,2], photovoltaics [1], large-area flat panel displays [3], etc. Up to date the ITO is the industry standard for a transparent conductor, nevertheless of its high price due to unique combination of high transparency and electrical conductivity. The so-called transparent conductive oxides (TCO) are exceptional materials as they break the paradigm that high optical transparency is not compatible with high electronic conduction. Indeed optical transparency requires band gaps larger than 3.1 eV, which in turn makes doping very difficult. Transparent conductive oxides constitute a good compromise between a satisfactory transmission in the visible spectral range and a sufficiently high electrical conductivity. This combination is achieved in several commonly used oxides: In₂O₃, SnO₂, ZnO. While previous numerous applications of transparent conducting oxides (In₂O₃:Sn, ZnO:Al, SnO₂:F, etc.) for transparent electrodes in photovoltaics, liquid crystal displays, smart windows as well as in chemical sensors relied on polycrystalline material with very high impurity concentration in the range of 10^{21} cm⁻³ (degenerate state), nowadays, the research is focusing on development of single-crystalline III-sesquioxides (mainly Ga₂O₃ and In₂O₃) with very low defect densities and semiconducting behaviour to be used as active layers in (opto)electronic devices [4-9]. The emerging applications for transparent semiconducting oxides (TSOs) require highly crystalline epitaxial layers with very well-controlled impurity concentrations that poses challenges to semiconductor community.

Wide bandgap oxide semiconductors have opened a new door in technology since devices with a better performance can be made.

To develop transparent semiconducting oxides and the corresponding transparent electronics is from many points of view a real scientific and technological challenge, essentially because of the missing knowledge of their fundamental properties and immature technological development.

Layers of β -Ga₂O₃ in situ doped with Sn were grown on Al2O3 (0001) and native β -Ga₂O₃ (100) substrates by metal organic vapor phase epitaxy. Homoepitaxial growth of goodquality Sn-doped β -Ga₂O₃ layers with rocking curve values comparable to that of Czochralski-grown β -Ga₂O₃ substrates was attained. Sn incorporation in a wide range of concentrations (from 10¹⁷ to 10¹⁹ cm⁻³) was achieved without disturbing the crystallinity of the material grown. The interplay between deposition conditions and structural and electrical properties of the layers was studied. The Ga vacancy-related defects and the residual carbon from Ga-containing organic precursor carbon-related complexes have been revealed as acceptors compensating for intentionally introduced Sn donors. The advantage of employment of the melt-grown β -Ga₂O₃ crystals as homo-substrates for deposition of good-quality β -Ga₂O₃ layers is demonstrated. For the first time, n-type homoepitaxial semiconducting β -Ga₂O₃ layers were attained by MOVPE. The good quality of the epilayers was elucidated through HR-XRD measurements and a FWHM of the rocking curve of the (100) peak of 43 arcsec was obtained, which was comparable to those of the Czochralski-grown β -Ga₂O₃ substrates, demonstrating similar dislocation densities for epilayers and substrates.

1. C.G. Granqvist, Sol. Energy Mater. Solar Cells 91, 1529-1598 (2007).

2. D. Gogova, L.K. Thomas, B. Camin, Thin Solid Films 517 (11) 3326-3331, (2009).

3. U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. F. Escola, F. Atamny, Surf. Coat. Technol. 200, 5751 (2006).

4. H. von Wenckstern, Adv. Electron Mater. 3, 1600350 (2017).

5. S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, M. A. Mastro, Appl. Phys. Rev. 5, 011301 (2018).

6. D.A. Zatsepin, D.W. Boukhvalov, A.F. Zatsepin, Y.A. Kuznetsova, D. Gogova, V. Ya. Shur, A.A Esin, Superlattices Microstruct. 120, 90-100 (2018).

7. D. Gogova, M. Schmidbauer, A. Kwasniewski, Cryst. Eng. Comm. 17 (35), 6744-6752 (2015).

8. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, D. Gogova, S.A. Tarelkin, S.J. Pearton, J. Appl. Phys. 123 (11), 115702 (2018).

9. Marko J. Tadjer, Nadeemullah A. Mahadik, Virginia D. Wheeler, Evan R. Glaser, Laura Ruppalt, Andrew D. Koehler, Karl D. Hobart, Charles R. Eddy Jr., Fritz J. Kub, ECS J. Solid State Sci. Technol. 5 (9), P468-P470 (2016).

MULTISCALE MODELLING OF STRESSES AND STRAINS IN IRRADIATED MATERIALS

S.L. Dudarev^{a,b}, P.-W. Ma^{a,c}, D.R. Mason^a, E. Tarleton^{b,c} and F. Hofmann^c

^aUK Atomic Energy Authority, OX14 3DB, UK, email: <u>sergei.dudarev@ukaea.uk;</u> ^bDepartment of Materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PH, UK; ^cDepartment of Engineering, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PJ, UK

Density functional theory (DFT) calculations have now provided extensive information about the stable structures of elementary defects formed in pure metals and alloys under irradiation. For many types of defects, DFT simulations have also identified defect migration pathways, achieving strikingly good agreement with experimental observations and resolving fundamental questions that, in the absence of DFT models, remained outstanding for decades.

DFT simulations, combined with atomistic simulations, have also been able to offer insight into phenomena traditionally thought not to be accessible to *ab initio* methods. The notions of dipole tensor and relaxation volume tensor of defects [1], directly computable from DFT [2], have enabled relating the data on the structure of defects derived from DFT simulations to strains and stresses that they produce in materials. Through the dipole tensor formalism, it is now possible to compute energies and forces acting between defects, and between defects and dislocations, to treat effects of segregation of hydrogen and carbon to dislocations and assess the effect of retention of hydrogen isotopes in plasma facing materials. Furthermore, using relaxation volume tensors of defects derived from DFT simulations, it is possible to predict, at a fairly high level of accuracy, the volumetric swelling of materials resulting from the accumulation of radiation defects. Taking advantage of the scaling properties of elasticity equations, we can also interpolate DFT results to larger defect structures, for example vacancy clusters, cavities, or mesoscopic dislocation loops [3], and even extend the treatment to complex entangled dislocation configurations, offering a way of "mechanistically" linking the information about the defect structures observed in a material using an electron microscope, with the deformations and stresses that such defect structures produce on the macroscale.

Recent applications of the method include the interpretation of data on strains and stresses produced by the accumulation of helium in ion-implanted tungsten [4], the formation of vacancy-dominated microstructures in materials exposed to self-ion irradiation, and the use of first principles approaches to the derivation of models for finite element simulations of reactor components.

[1] S.L. Dudarev and P.-W. Ma, *Elastic fields, dipole tensors, and interaction between self-interstitial atom defects in bcc transition metals*, Phys. Rev. Mater. **2** (2018) 033602

[2] P.-W. Ma and S.L. Dudarev, Universality of point defect structure in body-centered cubic metals, Phys. Rev. Mater. **3** (2019) 013605

[3] D.R. Mason et al., Relaxation volumes of microscopic and mesoscopic irradiationinduced defects in tungsten, <u>https://arxiv.org/abs/1812.06874</u>

[4] F. Hofmann *et al.*, *Lattice swelling and modulus change in a helium-implanted tungsten alloy*, Acta Materialia **89** (2015) 352

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ПРИБОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ.

RADIATION RESITANCE OF SILICON CARBIDE AND DEVICES ON IT BASE.

А. А. Лебедев¹, В.В.Козловский²

A.A.Lebedev¹, V.V.Kozlovski²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия.

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия.

The influence exerted by temperatures of 8 and 15 MeV proton and 0,9 MeV electron irradiation, from room temperature (RT) to 700 $^{\circ}$ C, on the processes of defect formation in commercially available 4*H*-SiC JBS structures and Shottky diodes has been studied. It was shown that the carrier removal rate is independent of the irradiation temperature. At the same time, the irradiation temperature affects the spectrum of defects introduced by irradiation. A conclusion is made about the possible influence of SiC crystal lattice structural defects on the processes of radiation defect formation.

Исследовано изменение вольт-амперных характеристик и величины Nd-Na в базе диодов Шоттки и JBS диодов на основе 4H-SiC при их облучении электронами с энергией 0.9 МэВ и протонами с энергией 15 МэВ. Показано, что исследованные диоды Шоттки сохраняли выпрямляющие вольт-амперные характеристики вплоть до доз облучения ~ 10^{17} см⁻². Установлено, что радиационная стойкость диодов Шоттки на основе SiC существенно превосходит радиационную стойкость кремниевых p-i-nдиодов с аналогичными напряжениями пробоя. Обнаружено, что скорость удаления носителей при облучении диодов Шоттки на основе 4H-SiC с концентрацией нескомпенсированных доноров Nd–Na ~ $4-6 \times 10^{15}$ см⁻³ электронами с энергией 0.9 МэВ составляет ~0.1 см⁻¹. Показано, что для компенсации диодов Шоттки на основе 4H-SiC потребуется примерно в 200 большая доза облучения, чем для кремневых p-i-n-диодов с таким же напряжением пробоя

В ходе проведения экспериментов по облучению SiC при повышенных температурах наблюдалось линейное уменьшение величины Nd-Na. Скорости удаления

носителей практически не изменились в исследуемом диапазоне температур облучения и составили Vd ($27 \ {}^{0}C$) = 132 см⁻¹; Vd ($700 \ {}^{0}C$) = 122 см⁻¹. Таким образом, с одной стороны, было показано, что при повышении температуры облучения протонами структур 4H-SiC критические дозы, при которых происходит деградация приборов, не увеличиваются по отношению к комнатной температуре облучения. Это подтверждает возможность использования приборных структур на основе SiC в экстремальных условиях (одновременное воздействие высокой температуры и радиации).

С другой стороны, в других полупроводниковых материалах наблюдалось уменьшение величины Vd с ростом температуры облучения [1]. Это объяснялось тем, что с увеличением температуры возрастала подвижность первичных радиационных дефектов, что приводило к увеличению их рекомбинации и снижению скорости введения. Недавно было показано [2,3], что в облученном при комнатной температуре SiC при отжиге до 400 ⁰C происходит отжиг значительной части введенных радиационных дефектов. Из этого можно сделать вывод, что спектр радиационных дефектов в случае облучения при RT и 400 ⁰C сильно отличается. Очевидно, что при облучении при повышенных температурах, скорость введения устойчивых к отжигу РД возрастает. Известно. что подвижность междоузельных атомов превышает подвижность вакансий, что обусловлено различием в энергии активации диффузии для междоузлий и вакансий, см. например [4]. При повышении температуры этот эффект оказывается наиболее выраженным. В случае наличия в материале стоков (например, дислокаций) концентрация междоузельных атомов при повышенных температурах облучения быстро уменьшается по сравнению с концентрацией вакансий. Это приводит к увеличению вероятности образования РД чисто вакансионной природы. В SiC как раз наиболее стойкими к отжигу РД являются Z1/2 центры, которые связаны с вакансиями углерода [5]. Таким образом, для уменьшения Vd при облучении SiC при повышенным температурах, необходимо снизить плотность дислокаций в этом материале, которая выше чем в Si или GaAs.

Изучены процессы образования радиационных дефектов и компенсации проводимости кремния и карбида кремния при облучении электронами с энергией 0.9 МэВ В сравнении с электронным облучением при бо'льших энергиях. Экспериментальные значения скорости удаления носителей заряда при энергии электронов 0.9 МэВ почти на порядок меньше аналогичных значений параметра при использовании электронов большей энергии (6-9 МэВ). В то время как сечение образования первичных радиационных дефектов (пар Френкеля ПФ) в этом диапазоне

практически не зависит от энергии. Предположено, что причиной различий является влияние энергии первично выбитых атомов ПВА. С повышением энергии ПВА, вопервых, увеличивается среднее расстояние между генетически родственными ПФ, и как следствие увеличивается доля не рекомбинировавших при облучении ПФ. Оценено значение радиуса рекомбинации ПФ (~ 1.1 нм), которое позволяет уточнить зарядовое состояние рекомбинирующих компонент. Во-вторых, с ростом энергии ПВА появляется возможность формирования новых более сложных вторичных радиационных дефектов. При энергиях электронов больших 15 МэВ средние значения энергии ПВА ближе к значениям, получаемым в случае протонного облучения с энергией 1 МэВ, чем электронного облучения с той же энергией. По отношению к радиационному дефектообразованию облучение кремния протонами МэВ-ных энергий, в принципе, можно рассматривать как суперпозицию облучения электронами с энергией 1 МэВ и облучения ионами кремния с энергией ~ 1 кэВ. Причем «источник» ионов кремния генерирует их равномерно по толщине образца.

В результате исследований, проведенных нами в 2017 году (для протонного облучения) и в 2018 году (для электронного облучения) было установлено, что облучение n-SiC с исходной концентрацией доноров $10^{15} - 10^{16}$ см⁻³ позволяет формировать локальные высокоомные (полуизолирующие) области. Радиационный метод формирования, например, высокоомных охранных колец, очень перспективен для устранения поверхностных пробоев в силовых приборах на основе SiC. За компенсацию проводимости ответственны, в основном, две ловушки: Z1/2 (Ec - 0.6 эВ)и EH6/7 (Ec – 1.5 эВ). Термическая стабильность радиационных дефектов является важнейшим и часто лимитирующим фактором в Radiation Defect Engineering. Для n-SiC долгое время эта тема считалась недостаточно актуальной, т.к. обе вышеуказанные ловушки отжигаются при температурах больших 1000 °C. Однако, проведенные нами в 2017 году эксперименты показали, что испытания при температурах близких к рабочим по ТУ для высокотемпературных приборов на карбиде кремния (200-250 °C) вызывают некую нестабильность, в частности ВАХ приборов. Приходится допускать, что спектр радиационных дефектов, вводимых облучением, кроме двух основных ловушек, и другие ловушки с меньшей энергией активации, указанных выше, содержит отжигающиеся при низких температурах.

Исследования показали, что для эксплуатации полуизолирующих слоев карбида кремния, созданных облучением, необходим стабилизирующий отжиг в течение примерно 30 минут при температуре 300-500 ⁰C.

В настоящей работе также исследовалось воздействие протонного облучения с энергией 8 МэВ на эпитаксиальные слои n-3C-SiC, выращенные методом сублимации полуизолирующих подложках 4H-SiC. Изменения параметров на образцов регистрировались методом эффекта Холла и по спектрам фотолюминесценции. Метод Холла был применён, для раздельной оценки влияния облучения на концентрацию и подвижности носителей заряда. Было установлено, что скорость удаления носителей (Vd) составляла ~ 110 см⁻¹. Полная компенсация образцов с исходной концентрацией носителей заряда 6.5 x 10^{17} см⁻³ наблюдалась при дозах облучения около 6 x 10^{15} см⁻². Установлено, что подвижность носителей заряда при таких дозах облучения уменьшалась всего в 2,5 раза. По сравнению с 4Н и 6Н карбида кремния не было отмечено значительного увеличение интенсивности так называемого "дефектный" фотолюминесценции.

<u>Благодарности</u>. Настоящая работа была выполнена при поддержке гранта РНФ N_{2} 16-12-10106. This study was supported by the Russian Science Foundation, project no. 16-12-10106

Литература

[1] V. Kozlovski, V. Abrosimova. Radiation Defect Engineering. Selected topics in electronics and systems - v.37, World Scientific, Singapore - New Jersey - London – Hong Kong, (2005).

[2] O. Korolkov, et.al. Low-temperature isochronous annealing of weakly doped 4H-SiC layers after irradiation with fast electrons, abstract ECSCRM 2018 (unpublished).

[3] A.Castaldini et al. APL 85, 3780 (2004).

[4] Heitjans, P.; Karger, J., eds. Diffusion in condensed matter: Methods, Materials, Models (2nd ed.). Birkhauser (2005).

[5] K. Danno and T. Kimoto, "Investigation of deep levels in n-type 4H-SiC epilayers irradiated with low-energy electrons" J. Appl. Phys 100, 113728 (2006).

MICROSTRUCTURE OF VIRGIN AND ION BOMBARDED GLASSY CARBON

Johan B. Malherbe

Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, South Africa e-mail: johan.malherbe@up.ac.za

Carbon has several allotropes viz. graphite, diamond, amorphous carbon and synthetically produced allotropes such as pyrolytic carbon, glassy carbon, fullerenes and carbon nanotubes. The different microstructures of the different carbons give unique properties to the carbons. Glassy carbon is fairly new allotropes with some properties unlike ones found in the other better known carbon allotropes [1]. Although glassy carbon is classified as a disordered graphitic carbon, there is still great uncertainty about the microstructure of glassy carbon.

Glassy (or vitreous) carbon is obtained after a high temperature (typically 2500 - 3000 °C, but it can be less than 2000°C for poorer quality glassy carbon) pyrolysis (carbonisation) of a polymeric precursor. Glassy carbon is an amorphous material containing randomly orientated graphitic strands, i.e. sp² bonded graphitic crystallites [1]. Due to the small sizes (up to 3 nm) of the latter, the characteristics and properties of glassy carbon are essentially isotropic. It has an extensive and stable network of graphitic ribbons cross-linked by carbon-carbon covalent bonds with varying bond energies [2, 3]. This structure results in glassy carbon also containing sp³ bonds in addition to the graphitic sp² bonds.

It is a very stable material which does not transform to graphite at temperatures of up to 3000 °C [4]. It is an isotropic material with a fullerene-related microstructure, in contrast to graphite [5]. It has attractive physical, chemical and mechanical properties. Its electrical resistivity is of the same order as that of regular carbon materials and its thermal conductivity is relatively high compared with that of common ceramic materials [6]. Its combined resistance to high temperature, corrosion and wear, together with its low density, impermeability to gases and liquids makes glassy carbon useful in many industrial applications such as vacuum evaporation sources, chemical containment, zone-refinement crucibles and, more interestingly, encapsulation of nuclear fuel elements [4, 6]. Glassy carbon has also been proposed to be used as a protective layer on the graphite reactor core surface in molten salt breeder reactors [7]. Glassy carbon has also been proposed to replace borosilicate and phosphate glasses to solidify the waste [8, 9].

Because of these unique properties, it has been proposed as a new material for the long term storage of radioactive high level nuclear waste [10]. Such an application means that

additional properties must be investigated. For the purpose of storing high radioactive materials, it must fulfill a number of criteria, such as a high resistance against radiation damage from the radioactive waste, chemical-resistance against corrosive materials, thermally conductive to dissipate the heat generated by the nuclear decay processes occuring in the waste, a diffusion barrier for the radioactive waste in order not to escape into the outer container and eventually contaminate the environment, etc. Since high level waste contains fissile material that undergoes fission reactions leading to fast fission product elements bombarding the glassy carbon. Consequently, it is necessary to investigate ion bombardment effects on glassy carbon and its containment of these elements.

The samples used in this presentation is always Sigradur G glassy carbon



Figure 1. HRTEM micrograph of pristine glassy carbon. The scale bar represents 2 nm. Taken from [11].

The TEM image shown in Figure 1 shows that glassy carbon is an amorphous material with small pockets of graphitic material. The arrows in Fig. 1 show closed carbon nanostructures which are comparable to imperfect multi-layered fullerenes. One of the features of glassy carbon that makes it different from other forms of non-graphitising carbon

is its low reactivity. This has been attributed to its higher number of closely packed particles [3].



Figure 2. HRTEM micrograph taken at the end of ion range region of glassy carbon.bombarded by 200 keV Sr^+ ion at room temperature. The scale bar represents 2 nm. Taken from [11].

Figure 2 shows that after bombardment by 200 keV Sr^+ ion at room temperature to a fluence of 1 x 10^{+16} cm⁻² the bombarded layer of the glassy carbon became amorphous. As expected, the end-of-ion-range region contains pockets of crystallites. This TEM study is in agreement with some other TEM studies [12, 13]. A few studies using Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) [14], RBS and SIMS [15, 16], AFM and SIMS [17] and profilometry [18], found that the density of the room temperature bombarded, amorphised layer increased dramatically to about that of graphite. Evidence will be given in the talk of a step increase/decrease between the unbombarded surface and that of a surface bombarded with 200 keV Sr⁺. Using this decrease and the amorphisation depth, the density was calculated to be 2.0 g/cc which is slightly less than that of graphite, i.e. 2.16 g/cc [1].



Figure 3. Raman spectra of 360 keV Cd⁺ implanted glassy carbon at room temperature (RT), 429 °C, and at 600 °C. A virgin glassy carbon spectrum is included for comparison. Taken from [19].

Microstructural changes in graphitic materials are usually investigated usinf Raman spectroscopy. Figure 3 (also shown in other of our studies (see for example [10, 11, 19]) shows that room temperature heavy ion bombardment leads to the amorphisation of the bombarded region. The Raman spectrum of the un-implanted sample shows the characteristic glassy carbon peaks, i.e. the D (at about 1350 cm⁻¹) and G (around 1580 – 1600 cm⁻¹) bands representing the disordered sp³ and sp² bonds respectively. After ion bombardment at room temperature, these two peaks merged into a broad single peak representing a highly disordered (i.e. amorphised) glassy carbon structure. Bombardment at elevated temperatures lead some pockets of crystalline material in a largely amorphous matrix. From Figure 4 it can be seen that, bombardment of glassy carbon with 360 keV Cd ions at 429 °C still resulted in the merged peak but with broad D and G peaks also appearing in this merged peak. Implantation at 429 °C. These results indicate the presence of some disordered sp³ and sp² bonds after Cd⁺ ion implantation at these temperatures. Thus implantation at these elevated temperatures used in amorphization of the glassy carbon structure but also in some nano-

recrystallization due to self-healing/annealing which increased with higher implantation temperatures.

Significantly less nano-recrystallization occurred in the room temperature bombardment-induced amorphised layer after thermal annealing in the same temperature regime [19]. Even annealing at higher temperatures still resulted in less nano-recrystallisation compared to the elevated temperature implantations [20] Only after annealing at 2000 °C does the amorphised layer recover to yield a Raman spectrum similar to that of virgin glassy carbon [21].

- H.O. Pierson. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerines, Park Ridge, USA, Noyes Publ., 1993, ISBN O-8155-1339-9.
- 2. G. M. Jenkins, K. Kawamura, Nature, 231 (1971) 175-176.
- 3. P.J.F. Harris Phil. Mag. 84 (2004) 3159.
- S.S. Bukalov, L. Leites, I. Sorokin, and S. Kotosonov, Nanosyst. Physics, Chem. Math. 5 (2014) 186–191.
- 5. P.J.F. Harris, Philos. Mag. 84 (2004) 3159-3167.
- 6. E.A. Taft and H.R. Philipp, Phys. Rev. A 138 (1965) 197–199.
- V. Bernardet, S. Gomes, S. Delpeux, M. Dubois, K. Guérin, D. Avignant, G. Renaudin, and L. Duclaux, J. Nucl. Mater. 384 (2009) 292–302.
- L.R. Bunnell and L.J. Bates, Method of encapsulating solid radioactive waste material for storage, US Patent 3993579 (1976).
- M. Hrovat, H. Huschka and L. Rachor, Process For Conditioning Radioactive And Toxic Wastes, US Patent 4407742 (1980).
- 10. J.B. Malherbe, O.S. Odutemowo, E.G. Njoroge, T.T. Hlatshwayo, C.C. Theron, Vacuum 149 (2018) 19-22.9.
- O.S. Odutemowo, J.B. Malherbe, L.C. Prinsloo, E.G. Njoroge, R. Erasmus, E. Wendler, A. Undisz, M. Rettenmayr, J. Nucl. Mater. 498 (2018) 103-116.
- D. McCulloch, S. Prawer, A. Hoffman and D.K. Sood, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 80-81 (1993) 1480-1484.
- 13. D.G. McCulloch, S. Prawer, A. Hoffmann, Phys. Rev. B 50 (1994) 5905.
- 14. V. Lavrentiev, J. Vacik and H. Naramoto, Appl. Phys. A 92 (2008) 673-680.
- 15. M. Iwaki and K. Terashima, Surf. Coat. Technol. 128-129 (2000) 429-433.
- 16. M. Iwaki, Surf. Coat. Technol. 158-9 (2002) 377-381.

- H. Toida, K. Terashima, T. Kobayashi, M. Osada, K. Watanaba and M. Iwaki, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 175 (2001) 532-536.
- 18. D.G. McCulloch, A. Hoffman, S. Prawer, J. Appl. Phys. 74 (1993) 135-13.
- T.T. Hlatshwayo, L.D. Sebitla, E.G. Njoroge, M. Mlambo, J.B. Malherbe, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 395 (2017) 34-38.
- O.S. Odutemowo, "Modification of glassy carbon under strontium ion implantation," MSc Dissertation, University of Pretoria, (2014).
- O.S. Odutemowo, J.B. Malherbe, L. Prinsloo, D.F. Langa and E. Wendler, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B 371 (2016) 332-335.

SYSTEMATIC ANALYSIS OF ELECTRONIC STOPPING OF LIGHT IONS FOR TRANSITION AND RARE-EARTH ELEMENTS

M. V. Moro^{*}, P. Bauer[#] and D. Primetzhofer^{*}

*Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Box 516, Uppsala, Sweden, marcos.moro@physics.uu.se; #Atomic Physics and Surface Science, Johannes Kepler University, A-4040, Linz, Austria

The term stopping power denotes the retarding force acting on an energetic particle penetrating matter. Energy transfer occurs due to collisions with the nuclei and to electronic interactions of the target atoms [1]. The stopping power can provide remarkable insights into fundamental ion-solid interaction as well as, by providing benchmark systems, more generally in non-equilibrium solid-state physics [2, 3]. Accurate stopping power values are also crucial in many fields of applied science and technology. For instance, it is a pre-requisite for any ion beam-based method for material analysis [4], for ion beam-based materials modification [5], fusion research (plasma-wall interaction) [6], beam-patterning studies (nanotechnology) [7] or space exploration [8]. The International Atomic Energy Agency (IAEA) maintains an online database of experimental stopping power values from more than 850 references [9, 10]. Even if in some labs experimental efforts are made aiming at improving the accuracy and traceability of stopping power measurements [11,12], the stopping power tabulations exhibit inherent weaknesses: the experimental data base is focused on only few target materials, so that for all the other materials one has to trust in interpolations [13]. Additionally, the existing data from different labs are often inconsistent, with an observed spread far beyond the claimed precisions.

Here, we present the outcome of recent efforts in optimizing the accuracy of stopping power measurements for protons and helium ions in a wide energy range. One major goal of this study was to describe how electronic stopping cross section from elemental bulk targets can be obtained in backscattering measurements relative to a reference material of accurately known stopping power, with averaged uncertainty < 3%. Secondly, employing this method, we chose different transition and rare-earth metals (Gd, Er, Pd, Hf, Ta, W and Pt) of high technological relevance to systematically investigate the electronic stopping power of these metals. These metals are also of interest due to their high density of both occupied and unoccupied d- and f-electronic states [14]. This property allows us to correlate the physical mechanisms and observed magnitude of the electronic energy loss to the electronic structure of these materials for a wide range of ion energies.

Our experimental procedure has been described in [12] and is shortly summarized here: for the target of interest, X, the stopping power is evaluated from the ratio of the backscattering spectra, obtained for X and for a reference sample (Cu and Au) for the same number of primary particles, thereby refining the classical way to evaluate stopping power from the height of an RBS spectrum [15]. By employing well-characterized bulk samples and comparing the backscattering spectra at energies corresponding to backscattering from shallow depths close to surface only, high accuracy can be obtained. In particular, this procedure permits easier control over surface impurities, which can significantly affect stopping power measurements in transmission geometry.

In Fig 1, we show the energy dependence of the electronic stopping power data (fullsymbols) for Pt, obtained by the above-described method relative to gold. Data has been deduced for both protons (upper panel) and helium (lower panel) conducting experiments in three different laboratories. The measurements at lowest primary energies were carried out at the AN-700 accelerator at the Johannes Kepler University in Linz, Austria, employing atomic beams of D⁺ and H⁺ in the energy range from \approx 50 to 500 keV, and He⁺ from \approx 90 to 550 keV. Intermediate energies were covered using the 2-MV NEC-5SDH tandem accelerator at the University of Sao Paulo, Brazil, using H⁺ ions from \approx 800 to 2000 keV, and He⁺ ions from \approx 800 to 3000 keV primary energy. Finally, at highest energy measurements presented in this work were performed at the 5-MV NEC-15SDH-2 tandem accelerator at Uppsala University, Sweden, employing H⁺ ions from \approx 2000 to 5000 keV, and He⁺ ions from \approx 2000 to 4000 keV primary energy.

We also compare our results with data from literature [9] (open-circles), with recent data from Primetzhofer [16] (open-squares), as well as with semi-empirical predictions from SRIM-2013 [17] (dashed line). We find good agreement between the subsets of data obtained in three laboratories in different energy ranges and using different high purity bulk samples.

When we compare our data to a dataset obtained earlier by backscattering from wellcharacterized thin films combined with evaluation using Monte-Carlo simulations [16] (open-squares in Fig. 1), $\frac{1}{4}$ notable agreement is observed. In contrast, our results are significantly higher than the other data sets available in literature - and than the semiempirical prediction by SRIM-2013. In the present contribution we will discuss the observed high values of the electronic stopping power found for both H⁺ and He⁺ in Pt. We will contrast these findings with data obtained for the other metals investigated and discuss all datasets in terms of the electronic structure of these materials.


Figure 1. Stopping cross sections of platinum for H⁺ (upper panel) and for He⁺ (lower panel) projectiles as function of energy. Data has been obtained from measurements in three different laboratories (full-symbols): Linz, Austria; Sao Paulo, Brazil and Uppsala, Sweden. The green solid line represents a Ziegler-Biersack fit to the present data (see discussions in [11] for further details). Data available from literature [9] are also shown (open-circles). Data from Primetzhofer [16], similar to the present dataset found systematically higher than the average for energies below the Bragg peak, is distinctly shown for comparison (open-squares). Predictions from SRIM-2013 [17] (dashed-line) are also displayed.

References:

- 1. P. Sigmund, Particle Penetration and Radiation Effects, Vol. 2, Springer, Switzerland 2014.
- 2. R. Ullah, E. Artacho, A. A. Correa, Physical Review Letters 121, 116401 (2018).
- 3. M. Caro, A. A. Correa, E. Artacho, and A. Caro, Scientific Reports 7, 2618 (2017).
- 4. C. Jeynes and J. L. Coulax, Analyst 141, 5944 (2016).
- 5. M. W. Ullah, H. Xue, G. Velisa, K. Jin, H. Bei, W. J. Weber and Y. Zhang, Scientific Reports 7, 4146 (2017).
- 6. B. He, X. J. Meng, Z. G. Wang, and G. J. Wang, Physics of Plasmas 24, 033110 (2017).
- 7. Z. W. Xu, Y. Q. Fu, W. Han, D. G. Wei, H. S. Jiao, and H. F. Gao, Current Nanoscience 12, 696 (2016).

8. S. Gohl, B. Bergmann, H. Evans, P. Nieminen, A. Owens, S. Posipsil, Advances in Space Research 63, 1646 (2019).

9. IAEA Stopping power database (H. Paul). Available online at "https://www-

nds.iaea.org/stopping/". Data downloaded on July 2017.

10. C. C. Montanari and P. Dimitriou, Nucl. Instrum. Meth. B 408, 50 (2017).

11. M. V. Moro, T. F. Silva, A. Mangiarrotti, Z. O. Guimarães-Filho, N. Added, M. A.

Rizzutto, and M. H. Tabacniks, Physical Review A 93, 022704 (2016).

12. M. V. Moro, B. Bruckner, P. L. Grande, M. H. Tabacniks, P. Bauer and D. Primetzhofer, Nucl. Instrum. Methods B 424, 43 (2018).

13. K. Wittmaack, Nucl. Instrum. Methods B 380, 57 (2016).

14. D. Roth, B. Bruckner, M. V. Moro, S. Gruber, D. Goebl, J. I. Juaristi, M. Alducin, R.

Steinberger, J. Duchoslav, D. Primetzhofer and P. Bauer, Physical Review Letter 118, 103401 (2017).

15. E. I. Sirotinin, A. F. Tulinov, A. Fiderkevich, and K. S. Shishkin, Vest. Mosk. Univ. No. 5 541 (1971).

16. D. Primetzhofer, Physical Review B 86, 094102 (2012).

17. J. F. Ziegler, "SRIM The stopping and range of ions in matter". Available at http://www.srim.org/.

MODIFICATION OF INTERFACE-CONTROLLED PARAMETERS OF PERPENDICULAR MAGNETIC JUNCTIONS BY ION BEAMS

B.M.S. Teixeira¹, A.A. Timopheev², N.F.F. Caçoilo¹, S. Auffret³, R.C. Sousa³, B. Dieny³, L. Cuchet², J. Mondaud², J.R. Childress², E. Alves⁴, <u>N.A. Sobolev^{1,5}</u>

 ¹⁾ Physics Department & i3N, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
 ²⁾ Crocus Technology, 3 avenue Doyen Louis Weil, BP1505 - 38025 GRENOBLE Cedex1, France
 ³⁾ Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble INP, INAC, SPINTEC, F-38000 Grenoble, France
 ⁴⁾ IPFN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

⁵⁾ National University of Science and Technology "MISiS", 119049 Moscow, Russia

Magnetic properties of ultrathin magnetic films and multilayers, such as magnetic anisotropies and exchange coupling, strongly depend on the surface and interface structure. Chemical composition, crystallinity, grain sizes and their distribution govern the magnetic behaviour. All these structural properties can be modified by particle irradiation. Magnetic patterning without affecting the surface topography becomes feasible [1], which may be of interest in applications. Homogeneous ion irradiation through masks as well as focused ion beam and ion projection lithography can be applied for patterning. The creation of magnetic feature sizes down to a few ten nm is possible. The main applications areas are magnetic data storage, such as hard magnetic media with a large perpendicular magnetic anisotropy (PMA) or patterned media with an improved signal-to-noise ratio and magnetic sensor elements.

The PMA is very common at magnetic metal/oxide interfaces. It is thought to be a result of electronic hybridization between the oxygen and the magnetic transition metal orbitals across the interface [2]. Interest in this phenomenon appeared in 2010 when it was demonstrated that the PMA at magnetic transition metal/oxide interfaces could be used to build perpendicularly magnetized magnetic tunnel junctions (pMTJ) for spin-transfer-torque magnetic random access memory (STT-MRAM) cells [3]. In these systems, the PMA at the CoFeB / MgO interface can be used to simultaneously obtain good memory retention, thanks to the large PMA amplitude, and a low write current, thanks to a relatively weak Gilbert damping.

One important drawback of the pMTJ cells is the stochasticity of the STT switching, as a misalignment between the fixed- and free-layer magnetization is necessary for the transfer of angular momentum by a spin-polarized current to occur. The misalignment is introduced by thermal fluctuations, but these cause a broad distribution of the switching times due to their

random nature. Setting the free layer with a tilted magnetization, i.e. in a magnetic easy-cone state, would greatly improve the switching characteristics of the pMTJ by providing a built-in misalignment [4]. Such an easy-cone state is described by phenomenologically including a second-order effective field, B_{K2}, in the PMA energy density of a thin film, in addition to the first-order term, i.e., $U_{PMA} = M_S \left(-\frac{1}{2} B_{K1eff} \cos^2 \theta_B - \frac{1}{4} B_{K2} \cos^4 \theta_B \right)$, with $B_{K1eff} = \frac{2k_{S1}}{M_{eff}} - \frac{2k_{S1}}{M_{eff}} - \frac{2k_{S1}}{M_{eff}} - \frac{2k_{S1}}{M_{eff}} + \frac{2k_{S1}}{M_{eff}} - \frac{2k_{S1}}{M_{$ $4\pi M_S.$ Here, θ_B is the angle between the magnetization and the normal to the film plane, k_{s1} is the interface PMA, t the thickness of the film and M_S the saturation magnetization. An easy-cone equilibrium state emerges when the conditions $B_{K1} > 0$, $B_{K2} < 0$ and $-B_{K2}/$ $B_{K1} > 1$ are fulfilled. The FeCoB / MgO interface can exhibit easy-cone anisotropy when the FeCoB thickness is properly adjusted to be close to the reorientation from out-of-plane to in-plane anisotropy, i.e. when the surface PMA and the shape anisotropy are nearly balanced out, $\frac{2k_{s1}}{M_s t} \approx 4\pi M_s$. As this condition is only satisfied for a narrow range of layer thicknesses, reproducibly controlling the easy-cone anisotropy in FeCoB/MgO systems is technologically challenging. As it will be shown, high-energy particle irradiation appears as a simple and reproducible tool to physically modify the FeCoB / MgO interface and thus to induce the easy-cone state. Nevertheless, before applications can be envisaged, it is necessary to understand the full extent of effects produced by the irradiation on other interface-controlled parameters of pMTJ stacks such as the tunnel magnetoresistance (TMR).

In this talk, we'll give a short overview over irradiation experiments aiming at a modification of magnetic and magnetoresistive properties of different layered magnetic structures. Then we'll describe in detail our recent experiments on ion irradiation of double-MgO free layers designed for application in perpendicular MTJ with an easy-cone anisotropy, as well as of complete MTJs comprising the typical Ta / FeCoB / MgO free layer.

In the first part of the study, we irradiated MgO / FeCoB(t_{FCB}) / MgO free layers, with and without a 0.2-nm-thick W or Ta spacer, and $t_{FCB} = 3.0$ nm or $t_{FCB} = 2.6$ nm, with 400 keV Ar⁺ ions at fluences ranging from 10^{12} cm⁻² to 10^{16} cm⁻². B_{K1eff} decreased linearly with the logarithm of the fluence from 10^{12} cm⁻² to 10^{15} cm⁻² due to the ion-induced intermixing at the FeCoB / MgO interface. Due to the decrease in PMA caused by the ion irradiation, spin reorientations were induced in these free layers. We effectively produced easy-cone anisotropy, with different cone angles, in 2.6 nm thick FeCoB layer with a W spacer (figure 1a) and obtained a complete spin reorientation from easy axis to easy cone and then to easy plane in the case of the layer with a Ta spacer (figure 1b). Importantly, the irradiation, at fluences for which these transitions occured, did not increase the Gilbert damping parameter (figure 2), which is vital, from the application viewpoint, to keep a low current density for STT-switching. [5]



Figure 1: Out-of-plane angular dependences of the resonance field, for $t_{FCB} = 2.6$ nm with a (a) W spacer and (b) Ta spacer for different ion fluences: 0 cm⁻² (squares), 10^{13} cm⁻² (dots) and 10^{14} cm⁻² (triangles). The solid lines are fits to the data.



Figure 2: (a-b) Out-of-plane angular dependences of the peak-to-peak linewidth, for $t_{FCB} = 2.6$ nm with a W (a) or Ta (b) spacer for different irradiation fluences: 0 cm⁻² (squares), 10^{13} cm⁻² (dots) and 10^{14} cm⁻² (triangles). The solid lines are fits to the data. (c) Gilbert damping

parameter extracted before (open symbols and dashed lines) and after (solid symbols and lines) irradiation.

To assess the impact of ion irradiation on the other interface-controlled parameters relevant to pMTJ technology, we irradiated a complete MTJ multilayer with 400 keV Ar⁺ ions at fluences up to 5×10^{15} cm⁻². The stack was comprised of Substrate / Ta / CuN / Ta / Ru / IrMn / PL / Ru / RL / MgO / FL / Ta/Ru layers, where PL, RL and FL are the pinned, reference and free layers made of CoFe(B) alloys. All magnetic layers were in-plane magnetized (B_{K1} < 0). The tunnel magnetoresistance ratio TMR = (R_{AP} - R_P)/R_P was measured with a current-in-plane 4-point probe. Before irradiation B_{K1}=-10.7 kG and TMR = 193%.

The anisotropy keeping the magnetization in-plane decreased with increasing fluence (figure 3 and figure 4a). This tendency, opposite to the observed in MgO / FeCoB / MgO, is explained by a stronger decrease of M_S , due to intermixing at the top FL / Ta interface, than of k_{s1} at the MgO/FL interface, stressing the importance of the layer surrounding the FeCoB.

The TMR dropped to 74% at 3×10^{13} cm⁻², following the decrease in R_{AP} (figure 4b and inset therein). The intermixing at MgO / FeCoB cannot explain this initial loss of TMR, since B_{K1eff} (figure 4a) and R_P (figure 4b) remain practically unchanged up to 3×10^{13} cm⁻². The likely mechanism is instead the creation of defects within the MgO barrier, acting as spin-independent tunneling channels shunting the spin-dependent one. Above 10^{14} cm⁻², the RL became decoupled from the PL, as seen by the two loops in R(H) (figure 4b) and the appearance of an additional FMR line (figure 4a).

Other effects of the irradiation, particularly those concerning the magnetic damping and interlayer couplings, will also be addressed.



Figure 3: FMR spectra for increasing ion fluences (B-axis normalized by resonance field before irradiation) for B in plane (a) and out of plane (b). FL – free layer; RL – reference layer.



Figure 4: (a) Changes in magnitude of the anisotropy field versus ion fluence; (b) R(H) loops for selected ion fluences. Inset: evolution of TMR with ion fluence.

- 1. C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J. -P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolver, F. Rousseaux, V. Mathet, and H. Launois, *Science* 280 (1998) 1919.
- 2. B. Dieny, and M. Chshiev, Rev. Modern Phys. 89 (2017) 025008.
- 3. S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H.D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature Mater*. 9 (2010) 721.
- 4. N. Strelkov, A. Timopheev, R.C. Sousa, M. Chshiev, L.D. Buda-Prejbeanu, and B. Dieny, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 184409.
- 5. B.M.S. Teixeira, A.A. Timopheev, N.F.F. Caçoilo, S. Auffret, R.C. Sousa, B. Dieny, E. Alves, and N.A. Sobolev, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 202403.

SELF-ORGANIZED SILICIDE NANODOT PATTERNS BY MEDIUM-ENERGY ION BEAM SPUTTERING

<u>A. Redondo-Cubero¹</u>, K. Lorenz², F.J. Palomares³, B. Galiana⁴, D. Bahena⁵, L. Vázquez³

¹ Applied Physics Department, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain ² IPFN and INESC-MN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049 Madrid, Spain ⁴ Departamento de Física, Universidad Carlos III de Madrid, Avenida de la Universidad 30, 28911 Leganés, Spain

⁵ Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica (LANE), CINVESTAV, Av. IPN 2508, 07360 DF México, México

Self-organization mechanisms play an important role in the development of current lowdimensional structures, either in bottom-up or in top-down approaches. In the last years a great technological effort is being focused on the production of high quality nanostructures, which relies to a large extent on the reproducibility of the fabrication processes. Ion beam sputtering (IBS) is a well-studied process leading to self-organized structures at the nanoscale [1]. One of the most interesting feature of this method is that the patterns can be tuned by changing irradiation parameters such as ion energy, ion species, ion dose, surface temperature and ion incidence geometry. In the case of silicon substrates (the most studied system) different nanopatterns can be induced on the surface such as dots, ripples, or holes, with a variable degree of ordering.

However, a decade ago it was discovered that the production of dot patterns in silicon requires, not only the normal incidence of the impinging ions (typically Ar or Xe), but also the additional incorporation of metal impurities [2]. The most common source for the metal impurities supply in these IBS experiments consists in placing a metal plate close to the target. In this way both the target and plate surface are irradiated and the sputtered ejected metal atoms eventually land on the irradiated target surface. In order to produce dot nanopatterns the metal flux have to be isotropic, which involves the use of a mask. Quite remarkably, the co-deposited metals affect the composition of the surface and tend form silicides [3].

So far most of the studies have been carried out under low-energy IBS conditions (i.e., ion energies below 5 keV). Thus, we focused on the production of silicide nanodot patterns (with simultaneous and isotropic metal supply) at medium-energies ion IBS [4]. The advantage of

using medium-energy ions lies on the enhancement of the physical magnitudes of the nanodots, regarding both the structure and the surface metal content, when compared to those obtained at low energies. This fact enables a better assessment of the structural and compositional properties of the patterns and their dependence with the different irradiation conditions.

In order to further understand the metal-assisted IBS surface patterning, we have performed the irradiations under different conditions, by changing the ion species (Xe/Ar) and energy, the metal (Mo/Fe) and target temperature. The irradiation experiments were performed in a Danfysik 1090 ion implanter with a base pressure of $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. The ions impinged on the single-crystal Si(100) targets at normal incidence with respect to the surface normal with a total ion dose of $2 \cdot 10^{18}$ ions. Mo and Fe co-deposition was achieved by placing on the target a high-purity plate with a countersunk circular hole of 10 mm of diameter. The focused beam was scanned with a magnetic x-y sweeping system in such way that both the Si surface and the Mo mask were bombarded. In order to prevent any unwanted further metal supply, the target surface was placed on top of an Al base. Different ion energies were used (20, 40, 80 and 160 keV) as well as different temperatures (from liquid nitrogen up to 400 °C) to modify the pattern characteristics.

The obtained patterns have been intensely characterized by transmission and scanning electron microscopies (TEM and SEM) as well as by atomic and magnetic force microscopies (AFM and MFM). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) were used to determine the chemical nature of the silicides and the metal content, respectively.



Figure 1. AFM images of nanodot patterns produced by IBS with 20 keV Xe (left) and Ar (right) ions and Mo codeposition. The bar scale corresponds to 2 µm.

Figure 1 shows an example of nanodots produced on silicon after the irradiation with Xe and Ar ions in the case of Mo co-deposition. As the images evidence there is a clear difference between both ions. In the Xe case the dot pattern is very clear, similar to those reported at very low ion energies [5], where the dots self-organize displaying short-range ordering and flat plateaus are formed between well separated dots. In contrast, for the Ar case, dot structures are rather packed and no pattern is discerned. In both cases, at higher energies the dot structures tend to disappear and the surface becomes rougher.

From XPS analyses the formation of metal silicides was confirmed for both Fe and Mo metals. RBS also indicates that the metal content scales with the energy of the impinging ion, leading to a surface coverage between $5 \cdot 10^{15}$ atoms/cm² to $1.4 \cdot 10^{16}$ atoms/cm². However the most interesting feature is the formation of a compositional pattern in addition to the morphological one. This fact was confirmed by SEM images using a high-contrast detector collecting both secondary and backscattered (i.e. sensitive to the atomic number) electrons. Figure 2 shows a representative case, where dots present a long wavelength corrugation. This can be distinguished by looking at the color tone of the plateaus or regions between dots, which is brighter at the protuberances and darker at the valleys. A detailed inspection of these images suggests that the dots on top of the protuberances are higher than those located at the valleys. TEM images confirmed that the dots are indeed silicide-rich structures, but the flat plateaus between them also contain silicides in a lesser extent.



Figure 2. SEM image (4 keV landing energy) of the Si surface after being irradiated with a 20 keV Xe ion beam with Mo co-deposition. Note the blue/green fluctuations of the background contrast.

Although the previous cases were all related with room temperature irradiations, the evolution of the patterns was also analyzed as a function of the temperature, which is an important parameter controlling the surface diffusion. The pattern ordering of such structures was analysed using the Voronoi tessellation [6]. It was found that ordering depends on the target temperature, and that this behavior is different for both ion species (Ar and Xe). Moreover, the changes in the dot distribution with the temperature depends also on the metal species. It is therefore likely that the silicide distribution within the dot structure changed with the target temperature.

Overall, the obtained results demonstrate that the order of the patterns is strongly related to the compositional content at the surface, which induces long range corrugations. These corrugations depend on the ion and metal species, the energy, and the temperature. Although some morphological features are similar to those found for low-energy IBS, in the latter case the eventual correlations are difficult to assess because of the reduced dimensions of the dots and the small metal content. Therefore, metal-assisted medium-energy IBS dot patterning can be a useful technique to advance the understanding of this interesting nanofabrication method, which can be scaled at the industrial level thanks to the use of ion implanters.

1. J. Muñoz-García, L. Vazquez, M. Castro, R. Gago, A. Redondo-Cubero, A. Moreno-

Barrado and R. Cuerno, Mater. Sci. Eng. R-Rep. 86 (2014) 1.

2. C.S. Madi, B. Davidovitch, H.B. George, S.A. Norris, M.P. Brenner and M.J. Aziz, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 246102.

M. Engler, F. Frost, S. Müller, S. Macko, M. Will, R. Feder, Daniel Spemann3, R. Hübner,
 S. Facsko and T. Michely, Nanotechnology 25 (2014) 115303.

4. A. Redondo-Cubero, B. Galiana, K. Lorenz, F.J. Palomares, D. Bahena, C. Ballesteros, I. Hernandez-Calderón, L. Vázquez, Nanotechnology 27 (2016) 444001.

5. R. Gago, L. Vazquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros and J.M. Albella, Appl. Physics Lett. 78 (2001) 3316.

A. Redondo-Cubero, K. Lorenz, F.J. Palomares, A. Muñoz, M. Castro, J. Muñoz-García, R. Cuerno, L. Vázquez, J. Phys.: Condens. Matter 30 (2018) 274001.

TUNABLE COLD CATHODE ELECTRON EMISSION FROM GOLD NANOPARTICLE-DECORATED SELF-ORGANIZED SILICON NANOFACETS

Mahesh Saini^{1,2}, Ranveer Singh^{1,2}, Sooraj K. P.³, Mukesh Ranjan³, Sanjeev Kumar Srivastava⁴, <u>**Tapobrata Som**</u>^{1,2,*}

¹SUNAG Laboratory, Institute of Physics, Sachivalaya Marg, Bhubaneswar 751 005, Odisha, India ²Homi Bhabha National Institute, Training School Complex, Anushakti Nagar 400 085, Mumbai, India ³Facilitiation Centre for Industrial Plasma Technologies, Institute for Plasma Research, Gandhinagar 382 428, Gujarat, India ⁴Department of Physics. In dian Institute of Technologies, Khangapan, 721 202, India

⁴Department of Physics, Indian Institute of Technology Kharagpur, Kharagpur 721 302, India

Abstract

In this work, we show fascinating low threshold field (0.27-0.51 V μm^{-1}) cold cathode emission from gold nanoparticles-decorated silicon nanofacets. Gold nanoparticles (Au-NPs) were grown on low energy ion-beam fabricated self-organized silicon nanofacets (Si-NFs) by oblique angle deposition (in the angular window of 65°-85°). Scanning electron microscopy (SEM)-based microstructural studies reveal that coverage and average dimension of selforganized Au-NPs on Si-NFs decrease with increasing growth angle. Glancing angle x-ray diffraction measurements exhibit the presence of Au. The lowest turn-on field (0.27 V μm^{-1}) is observed corresponding to Au-NPs deposited at an oblique angle of 70°. In addition, Kelvin probe force microscopy (KPFM) studies show the variation in the work function of Au-NPs decorated Si-NFs. In conjunction, local probe-based dual pass tunnelling current microscopy (DPTCM) reveals that Au-NPs deposited at apexes and sidewalls of Si-NFs equally contribute as electron emitting sites, leading to such highly efficient cold cathode electron emission. This study opens a new avenue for the fabrication of low field emitter devices.

1. Introduction

Cold cathode electron emitters are extremely useful and attractive for a wide range of applications such as electron microscopes, x-rays tubes, field emission (FE) based high brightness flat panel displays, microwave power amplifiers, and many more [1,2]. The field-induced tunneling of electrons from solids into vacuum by overcoming the surface potential barrier (work function) is termed as field emission. FE characteristics are explained in light of Flower-Nordheim (FN) theory, which is a quantum mechanical approach to explain the field-induced tunneling of electrons. According to FN theory, FE characteristics are greatly influenced by the field enhancement factor, β (the ratio of local to applied electric field) and

work function, ϕ of the field emitting material. Plenty of attempts have been made to lower down the threshold field for FE for several systems by using nanostructures with sharp tips and/or by doping [3–7]. Recently, researchers have employed decoration of nanostructures with tiny metal nanoparticles to observe further improvement in their FE characteristics due to increased density of emitters [8–11].

In this study, we demonstrate tunable cold cathode electron emission from gold nanoparticles-decorated silicon nanofacets with fascinating ultralow threshold field $(0.27-0.51 \text{ V} \mu\text{m}^{-1})$ where Au-NPs were grown at different oblique angles (in the range of 65°-85°). The lowest observed threshold field 0.27 V μm^{-1} corresponds to deposition of gold at 70° with highest emission factor (β) of 24157 and good stability. KPFM measurements show the variation in the work function of Au-NPs decorated on Si-NFs, whereas DPTCM measurements are employed to probe the cold cathode electron emission sites from Au-NPs covered Si-NFs.

Experimental details

The fabrication of Si-NFs and theoretical understanding behind the formation of Si-NFs are previously explored by our group and described/presented elsewhere [12–14]. Subsequently, gold flux (35 μ A for 90 min) was incident at oblique angles in the range of 65°-85° (with respect to surface normal) using e-beam evaporation. Further, all the samples were post-annealed in vacuum (< 1×10⁻⁶ mbar) at 573 K for 1 h. The as-prepared and Au-NPs decorated at 65°, 70°, 80°, and 85° on Si-NFs are named as S1-S5, respectively, albeit, there annealed counterparts are defined as S1'-S5', respectively. These samples were characterized *ex-situ* using local probe-based dual pass tunneling current microscopy (DPTCM) to explore the nanoscale spatial variation in their work function and probing the active sites for tunneling current. A field emission based scanning electron microscope (FESEM) was employed for morphological characterizations, however, glancing angle x-ray diffraction (GIXRD) and x-ray photoelectron spectroscopy were used for crystallographic, elemental, and compositional characterizations, respectively. A high vacuum chamber (3×10⁻⁷ mbar) was used for cold cathode electron emission measurements.

Results and discussion

Figures 1(a)-(h) show the SEM images of as-prepared and post-annealed Si-NFs as well as Au- NP decorated ones. Actually, pristine-Si surfaces reveal the formation of self-organized

faceted nanostructures upon ion bombardment at 71° [Fig. 1(a)]. Electron-beam evaporated gold flux directed at oblique angles (65°-85°) on these Si-NFs leads to the self-organization of



Figure 1(a)-(d) as-prepared and Au-NPs deposited Si-NFs, (e)-(h) annealed Si-NFs and post-annealed Au-NPs deposited Si-NFs.

Au-NPs. Figures 1(b)-(d) correspond to gold flux incident at 65°, 70°, and 85° and exhibit that the size and shape of Au-NPs are noncircular and randomly distributed mostly at the apexes and sidewalls of Si-NFs. All the samples were annealed to explore the effects of annealing. After annealing of as-prepared Si-NFs, no morphological changes are observed [Fig. 1(e)]. On other hand, upon annealing of Au-NP decorated Si-NFs, the circularity of Au-NPs improves and they agglomerate into bigger nanoparticles, as is depicted in Figs. 1(f)-(h) corresponding to gold flux incidence at 65°, 70°, and 85°. It is interesting to note that the average size of Au-NPs decreases with increasing growth angle. GIXRD measurements show the presence of diffraction peaks at 38.22, 44.3, 64.5, and 77.3 correspond to Au (111), Au (200),Au (220),and Au (311)crystallographic planes, respectively, which

confirms the polycrystalline nature of Au-NPs deposited on Si-NFs [Fig. 2(a)]. However, the intensity of GIXRD peaks

improves after annealing [Fig 2(b)]. The compositional analysis on subsequently annealed Au-NPs on Si-NFs is performed using XPS. To maintain the clarity, one representative XPS data using Gaussian fitting for S3' is depicted in Figs. 2(c)-(d). The binding energy corresponding to Au $4f_{7/2}$ and Au $4f_{5/2}$ are centered at 83.96 and 87.66 eV, respectively as shown in Fig. 2(c) where the inset shows the decreasing trend of peak



Figure 2(a) and (b) before and after annealing GIXRD spectra, respectively. (c) and (d) before and after annealing representative XPS spectra.

intensity of Au 4*f* doublet corresponding to S3', S4', and S5' which manifests a decrement in the concentration of Au with increasing growth angle. Also, the Au 4*f* doublet peak shifting towards higher binding energies is governed by the depletion of *d*-state charge in Au-NPs compared to bulk-gold. On the other hand, Si-NFs have various oxidation states of silicon at binding energies of 100.6, 101.57, 102.58, and 103.38 corresponding to Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, and Si⁴⁺ as depicted in Fig. 2(d).

The FE characteristics (current density v/s applied electric field) corresponding to before and after annealed samples are depicted in Figs. 3(a) and 3(b), respectively, which shows that the threshold field for FE is lower in case of annealed ones to their as-prepared counterparts, which suggests that annealing assists in lowering down the threshold field for FE. To study the FE characteristics under the framework of FN theory, FE characteristics are plotted as $\ln(J E^{-2})$ against E^{-1} termed as FN plots [Figs. 3(c) and (d)] and linearly fitted to calculate the field enhancement factor using the slope and the work function of the sample. The highest β value 24157 is observed for S3' sample with lowest turn-on fields 0.27 V μ m⁻¹ due to the bigger size of Au-NPs at the apexes of Si-NFs as is observed in SEM images [Fig. 1(a)-(h)]. The pretty stable (>3 h) FE characteristics is observed for the samples, however, the timely decrease in the current density can be attributed to the ion-beam induced surface defects and outgassing of surface adsorbates during the FE measurements.

From the FE measurements, it is evident that decoration of Au-NPs assist greatly in lowering down the threshold field for FE, however these measurements are not capable to identify the local field emitting regions. Therefore, local probe-based DPTCM is an adequate tool to identify whether tunneling current is emerging from Au-NPs. The DPTCM technique collects the topography in first pass (contact mode scan) and in second pass take user-defined lift height to map the local sites of tunneling current on NF-Si. To maintain the clarity, two representative tunneling current maps, along with their topography and tunneling current line profiles are presented in Figs. 4(a)-(c) for S1' and Figs. 4(d)-(f) for S3'.



Figure 3(a) and (b) before and after annealing FE characteristics, respectively. (c) and (d) before and after annealing FN-plots, respectively.

As evident from topography and tunneling current maps, the sidewalls and valleys of the annealed Si-NFs (S1') are mainly contributing in the tunneling current, which is further confirmed by the line profiles drawn by the green lines on topography and tunneling current maps. Basu *et.al.* have reported that the curvature dependent coverage of native oxide mostly

on the apexes of Si-NFs compared to their sidewalls and valleys is the reason for negligible tunneling current from the apexes of Si-NFs [3]. On the other hand, the tunneling current map from Au-NPs decorated on Si-NFs reveals that Au-NPs are the tiny field electron emitters to enable the tunneling of electrons at comparatively lower threshold fields then annealed Si-NFs, which confirms that the decoration of Au-NPs on Si-NFs work as an individual field emitters and increased density of field emitters.



Figure 4(a)-(c) topography, tunneling current map, and corresponding line-profiles plot, respectively for S1'. (d)-(f) topography, tunneling current map, and corresponding line-profiles plot, respectively for S3'.

Conclusions

In conclusion, the ultralow threshold cold cathode emission is demonstrated from Au-NPs decorated Si-NFs, where tunability in the turn-on fields (0.27-0.51 V μm^{-1}) is achieved by

oblique angle deposition of Au in the range of 65°-85°. The lowest threshold field of 0.27 V μ m⁻¹ with highest β value of 24157 is achieved for 70° gold deposition due to relatively bigger size of Au-NPs at the apexes of the Si-NFs. Local probe-based DPTCM measurements confirm that the Au-NPs decorated on Si-NFs are responsible for the low threshold cold cathode electron emission. This study paves a pathway for low threshold field emission from Au-NPs decorated Si-NFs and application of DPTCM measurements in probing the local field emitting sites on Si-NFs.

References

- A. Basu, M.E. Swanwick, A.A. Fomani, L.F. Velásquez-García, J. Phys. D. Appl. Phys. 48 (2015) 225501.
- [2] A.A. Fomani, A.I. Akinwande, L.F. Velásquez-García, J. Phys. Conf. Ser. 476 (2013) 012014.
- [3] T. Basu, M. Kumar, M. Saini, J. Ghatak, B. Satpati, T. Som, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 38931–38942.
- [4] M. Choueib, R. Martel, C.S. Cojocaru, A. Ayari, P. Vincent, S.T. Purcell, ACS Nano 6 (2012) 7463–7471.
- [5] S. Chang, S. Chattopadhyay, C. Chen, H. Chen, W. Chen, F. Chen, R. Collazo, Z. Sitar, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 68 (2003) 1–5.
- [6] X. Fang, Y. Bando, C. Ye, G. Shen, U.K. Gautam, C. Tang, D. Golberg, Chem. Commun. 7345 (2007) 4093.
- [7] C.X. Xu, X.W. Sun, B.J. Chen, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1540–1542.
- [8] Y.M. Chang, P.H. Kao, H.M. Tai, H.W. Wang, C.M. Lin, H.Y. Lee, J.Y. Juang, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 10761–10766.
- [9] A. Singh, K. Senapati, M. Kumar, T. Som, A.K. Sinha, P.K. Sahoo, Appl. Surf. Sci. 411 (2017) 117–123.
- [10] A. Ghosh, P. Guha, R. Thapa, S. Selvaraj, M. Kumar, B. Rakshit, T. Dash, R. Bar, S.K. Ray, P.V. Satyam, Nanotechnology 27 (2016) 125701.
- [11] P. Guha, A. Ghosh, R. Thapa, E.M.M. Kumar, S. Kirishwaran, R. Singh, P.V.P. V. Satyam, Nanotechnology 28 (2017) 415602.
- [12] T. Basu, J.R. Mohanty, T. Som, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 9944–9948.
- [13] T. Basu, D.P. Datta, T. Som, Nanoscale Res. Lett. 8 (2013) 289.
- [14] M. Saini, R. Singh, S.K. Srivastava, T. Som, J. Phys. D. Appl. Phys. 51 (2018) 275305.

EVOLUTION OF THE Ni-AI JANUS-LIKE CLUSTERS UNDER IMPACTS OF LOW ENERGY ARGON CLUSTERS

D.V.Shyrokorad¹, <u>G.V.Kornich</u>¹, S.G.Buga^{2,3}

¹Zaporozhye National Technical University, Zhukovski Str., 64, 69063, Zaporozhye, Ukraine, gkornich@zntu.edu.ua
²Technological institute for superhard and novel carbon materials, Tsentralnaya Str., 7a, 142190, Troitsk, Moscow, Russia
³Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskii per. 9, Dolgoprudnyi, 141700, Moscow oblast, Russia

Bimetallic nanoparticles have received considerable attention both from modern industry and basic research because of their unique catalytic, optical, and electronic properties that are distinct from those of the corresponding monometallic nanoparticles and bulk materials [1,2]. Among the various types of nanoobjects the Ni-Al nanoparticles have a wide range of advanced applications due to their uncial properties [3,4]. In line with such a significant interest the evolution of Janus-like Ni-Al free nanoclusters under argon cluster bombardment was studied in this work. The Cu-Au cluster was chosen for comparison with the Ni-Al one, as their components have the same crystal structure and negative heats of mixing.

The molecular dynamics code, which was applied to the Ni-Al system in the current research, are identical to the code which was previously used for the Cu-Au and Cu-Bi nanoclusters [5-8]. The initial metastable Janus-like clusters are formed during 150 ps by the partial fusion of two already relaxed mono-component 195-atom clusters, which preliminary were randomly oriented in space and placed at a distance of 2 Å between the nearest surface atoms. Final mono-component Ni, Al, Cu, Au clusters retained the fcc structure and took the shape of the imperfect truncated octahedra with hexagonal {111} and square {100} faces. Permanent dissipation of the kinetic energy of the cluster atoms, for which the dumping force linearly depends on the velocity of the atom, was applied in all relaxation processes of the preparation of the initial clusters. After the energy dissipation procedure, the temperatures of relaxed Janus-like Ni-Al and Cu-Au clusters did not exceed 0.01 K.

For identification of formation of different structures, as the most interesting result of the clusters' evolution, the radii of mono-component parts and intercenter distances were calculated (see Fig.1). Under the radius we intend the average distance from all atoms of one type to their mass center. Also the spherical distributions of atoms of different components relative to the mass center of the bimetallic cluster were also considered and presented in Fig.°2 after 100 and 500 ps of evolution. For these distributions the space around the mass

center of the cluster was divided into spherical layers of the $(d_1+d_2)/4$ thickness each, where d_1 and d_2 are the lattice constants of the corresponding bulk mono-component materials.

For the cases of single Ar atoms, close values of the radii of the mono-component parts and quite different distances between the mass centers for Ni-Al and Cu-Au clusters were observed (see Fig. 1(a) and [8]). This testifies to the absence of active mutual penetration of the atoms of one part to another and the absence of the formation of the closed shell structure in the case of the Cu-Au cluster and a noticeable mutual penetration of components in the Ni-Al cluster. Smaller distances between the mono-component mass centers are achieved for the Ni-Al cluster (Fig. 1(a)), which components have the least heat of mixing. Under Ar_{13} cluster bombardment, the coordinates of the mass centers of the mono-component parts almost







Figure 2. Spherical distributions of the mono-component atomic parts in the Ni-Al cluster at the 300 eV impact energy of Ar_1 (a) and Ar_{13} (b) after 100 and 500 ps evolutions; 0 ps are initial states.

coincided for both clusters (Fig. 1(b) and [8]). In this case, close radii of the mono-component parts were also observed. Such results indicate an active mixing of the components of these clusters with no evidences of core-shell sharp structure formation at least at this stage of evolution. More precise layered analysis of these structures (see Fig. 2 and [8]) demonstrated aluminum enrichment of the outer layer of the Ni-Al cluster already at Ar₁ bombardment after 500 ps of evolution in spite of intensive intermixing of the components. A similar trend occurs at Ar₁₃ bombardment, but too intensive sputtering of Al atoms including thermal mechanism due to high cluster temperature in such conditions [5-8] (see Fig. 1(b)) compensates for their possible enrichment in the surface layer (see Fig.2(b)). The same tendencies related to the sizes of atoms, but at different speeds, are observed in the case of the Cu-Au cluster, excluding the intensive mixing of the components at the Ar₁ bombardment.

The evolution of the cluster radii and intercenter distances during bombardment with the energy of 300 eV is presented in Fig. 3. One can observe the intensification of the change in these parameters at the beginning of the evolution with the size of the bombarding particles.



Figure 3. Evolution of clusters' radii (a) and intercenter distances (b) at the 300 eV impacts.

- [1] J.Tang, J.Yang, Thin Solid Films. **536** (2013) 318.
- [2] J.H.Mokkath, J.Henzie, Mater. Res. Express. 4 (2017).
- [3] E.V.Levchenko, A.V.Evteev, D.P.Riley, I.V.Belova, G.E.Murch, Comput. Mater. Sci. 47 (2010) 712.
- [4] A.V.Evteev, E.V.Levchenko, D.P.Riley, I.V.Belova, G.E.Murch, Philos. Mag. Lett. 89 (2009) 815.
- [5] D.V.Shyrokorad, G.V.Kornich, S.G.Buga, in Proc. XXIII Int. Conf. ISI-2017, Moscow, 2017, pp.°109.
- [6] D.V.Shyrokorad, G.V.Kornich, S.G.Buga, J. Surf. Invest. X-Ray, Synch. Neutron Tech. 11 (2017) 639.
- [7] D.V.Shyrokorad, G.V.Kornich, S.G.Buga, Physics of the Solid State, **59** (2017) 198.
- [8] D.V.Shyrokorad, G.V.Kornich, S.G.Buga, Computational Materials Science. 159(3) (2019) 110.

ЭФФЕКТЫ ДИНАМИЧЕСКОГО ОТЖИГА ПРИ ВЫСОКОДОЗНОМ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ СТЕКЛОУГЛЕРОДА DYNAMIC ANNEALING EFFECTS UNDER HIGH-FLUENCE ION IRRADIATION OF GLASSY CARBON

Андрианова Н.Н.¹, Борисов А.М.¹, Казаков В.А.², Макунин А.В.³, Машкова Е.С.³, <u>Овчинников М.А.^{1,3}</u> Andrianova N.N.¹, Borisov A.M.¹, Kazakov V.A.², Makunin A.V.³, Mashkova E.S.³, <u>Ovch</u>innikov M.A.^{1,3}

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), 125993, Москва, Россия; ²ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», 125438, Москва, Россия;

³Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия; e-mail:ov.mikhail@gmail.com

The results of experimental studies of the structure and morphology of lowtemperature glassy carbon SU-1300 after high-dose ($\geq 10^{18}$ cm⁻²) irradiation with 30 keV Ar⁺ ions in the temperature range of 60 - 600°C are given. The Raman spectra of an irradiated SU-1300 show an amorphous state of the surface layer at irradiation temperatures *T* close to RT, graphite-like structure at 140 $\leq T \leq 350$ °C and the structure typical for non-irradiated glassy carbon at 500 < *T* \leq 600°C.

карбонизации Стеклоуглерод получают путем сетчатых полимеров (фенолформальдегидных смол) в результате последовательных стадий – отверждения, пиролиза И температурной обработки. Стеклоуглероды принадлежат к неграфитирующимся углеродным материалам, прошедшим в процессе изготовления термообработку до 3000°С [1]. Они отличаются от других углеродных материалов высокой твердостью, прочностными характеристиками, стойкостью к термическому воздействию, низкой газопроницаемостью и химической инертностью по отношению к большинству агрессивных сред [1,2]. Стеклоуглероды находят применение в металлургии, электрохимии, медицине, И др. Перспективными областями использования являются утилизация отходов ядерных материалов [3] и создание автоэмиссионных катодов [4]. В частности, интерес к структурированию поверхности с целью выявления возможностей образования углеродных наностенок или микроострий с помощью ионного облучения, обусловлен изготовлением на основе стеклоуглеродов автоэмиссионных катодов.

Структура стеклоуглерода является сложной, и существует несколько моделей её описания [1,5,6]. На основании исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и компьютерного моделирования была предложена модель фуллереноподобной структуры и установлена разница в

130

микроструктуре стеклоуглеродов с "высокой" и "низкой" температурой конечной термообработки [6]. Микроструктура "низкотемпературных" стеклоуглеродов образована плотно свернутыми графеновыми слоями и нанопорами с диаметром ~ 1нм. Для "высокотемпературных" стеклоуглеродов наблюдаются поры большего диаметра с ограненными или закругленными наностенками, содержащими несколько графеновых слоев.

В работе представлены результаты высокодозного (флуенс $\geq 10^{18}$ ион/см²) облучения низкотемпературного стеклоуглерода СУ-1300 ионами Ar⁺ с энергией 30 кэВ при температурах от комнатной до 600°С. Модифицирование поверхности оценивали путем сравнения структуры и морфологии облученных и исходных образцов. Морфологию поверхности исследовали при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Lyra 3 TESCAN, структуру поверхности анализировали путем анализа спектров комбинационного рассеяния света, используя спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000 с лазерным излучением с длиной волны 514нм.

Ионное облучение исходно гладкой поверхности стеклоуглерода при высоких флюенсах приводит согласно данным РЭМ к кардинальному развитию рельефа поверхности. В частности, ионное облучение стеклоуглерода СУ-2500 в условиях динамического отжига радиационных нарушений при повышенных температурах ≥ 150°С приводит к сетчатой топографии из наностенок, объединенных узлами [7].

Модифицированный слой, облученного при комнатной температуре стеклоуглерода СУ-1300, проявляется в спектрах КРС в виде широкой полосы в области смещений 1000 - 1700 см⁻¹ и соответствует аморфному углероду, см. рис.1. При температуре облучения $T \ge 140^{\circ}$ С в спектрах КРС наблюдаются характерные для графитоподобных материалов *D* и *G* пики. В интервале температур 140 $\le T \le 350^{\circ}$ С это проявляется в виде неглубокой лунки, разделяющей широкие *D* и *G* пики приблизительно одинаковой высоты. В интервале $500 \le T \le 600^{\circ}$ С спектры КРС становятся близкими по форме и положению пиков к спектрам необлученного СУ-1300 с более высокой интенсивностью пика *D*, по сравнению с пиком *G*, а пики обертонов в высокочастотной области 2600-3300 см⁻¹ достигают максимума интенсивности.

Анализ полученных данных показывает сходство эволюции спектров КРС с температурой для облученного ионами аргона стеклоуглерода СУ-1300 и ионами углерода СУ-2500 в работе [8]. При облучении в условиях динамического отжига при температурах $140 \le T \le 350^{\circ}$ С структура стеклоуглерода становится характерной для графитов со значительным уровнем радиационных нарушений. При облучении в

131

условиях динамического отжига при температурах $T \ge 500^{\circ}$ C сохраняется исходная структура стеклоуглерода CУ-1300.



Рис. 1. Спектры КРС стеклоуглерода СУ-1300 до и после облучения ионами Ar⁺ с энергией 30 кэВ при температуре от комнатной до 600°С.

Отметим, что изохронный отжиг стеклоуглерода, облученного ионами C⁺ энергии 50 кэВ при комнатной температуре, приводит при температуре 1300°C к полной графитизациии аморфизированного поверхностного слоя [8]. Такой же эффект наблюдали при облучении стеклоуглерода CУ-2500 ионами Ar⁺ энергией 30 кэВ [7]. Можно предположить, что структура графита в условиях динамического отжига при 140 $\leq T \leq 350$ °C, также как и аморфизированное состояние, после облучения при комнатной температуре, не является термостабильной и отжиг будет приводить к последующей графитизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI57717X0275).

- 2. Ю.С. Виргильев, И.Г. Лебедев Неорган. материалы. 38 (2002) 810.
- 3. M.Y.A. Ismail, J.B Malherbe., Odutemowo O.S., et. al. Vacuum. 149 (2018) 74.
- 4. Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, В.В. Борисов, и др. Поверхность. №4 (2013) 5.
- 5. G.M. Jenkins, K. Kawamura Nature. 231 (1971) 175.
- 6. P.J.F. Harris Phil. Mag. 84 (2004) 3159.

7. Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, В.А. Казаков, и др. Физические и физико-химические основы ионной имплантации: Тезисы докладов VII Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов. Н. Новгород. 2018. С.81.

8. McCulloch D.G., Prawer S. Journal of Applied Physics. 78 (1995) 3040.

^{1.} А.С. Фиалков Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997.

INVESTIGATION OF THERMAL ANNEALING OF RADIATION DEFECTS FORMED BY HIGH-INTENSITY PULSED ION BEAM

<u>A. Pushkarev^{*}</u>, X.P. Zhu[#], A. Prima^{*}, C.C. Zhang[#], M.K. Lei[#]

* Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, e-mail: aipush@mail.ru; # Dalian University of Technology, Dalian, China

The improvement in properties of machine-building products is impossible without new technological processes that allow increasing the life and reliability of parts and components in the severe operating conditions. The active development in the outer space and nuclear industries and studies of thermonuclear fusion require the materials with a resistance to high-dose radiation. To develop new technologies for their production an operational method for studying the radiation resistance of materials is needed, which makes it possible to conduct *in-situ* tests in the conditions of intense irradiation.

Ion beams provide a well-established technique to formation of the radiation-induced defects in materials. At the ion energy of less than 300 keV formation of the radiation-induced defects is the main mechanism for it dissipation in the metal target [1]. With increasing the irradiation intensity, noticeable ablation was produced, leading to a great enhancement in the intensity of stress waves in target [2, 3]. The ablation pressure developed on the target is 10^{7} – 10^{10} Pa [4]. The stress states created by the shock wave in the material lead to the formation of vacancies and interstitial atoms. When a metal target is irradiated with a pulsed ion beam, it is easy to measure its cooling [5, 6], which allows us *in situ* to identify the main mechanisms responsible for the defects migration and annealing.

The experiments have been performed on TEMP-6 high intensity pulsed ion beam (HIPIB) apparatus operated in a double pulse mode [7], see figure 1.



Fig. 1. The photo of diode. Scheme of ion beam generation (1 - anode, 2 - cathode, 3 - ion beam) and HIPIB energy density measurement $(4 - target, 5 - BaF_2 window, 6 - IR-camera)$

The bipolar pulse of self-magnetic field MID on TEMP-6 has a first negative voltage of 150-200 kV up to 500 ns for plasma formation, followed by the second positive one of 200-250 kV with 120 ns duration for ions acceleration. The ion diode in a self-magnetic insulation mode forms an ion beam, containing carbon ions (80-90%) and protons [8]. At HIPIB energy density 3-5 J/cm² the range of penetration of C^+ ions in steel is 0.3 µm and the rate of point defect formation is (2-3)·10⁶ dpa/s (threshold energy 30 eV). Short-to-short standard deviation of the total energy and energy density of the beam does not exceed 10% [9]. The study was performed on targets, the dimensions of which were much smaller than the HIPIB transverse dimensions. A stainless steel disk with a diameter of ≈10 mm and a thickness 0.1 mm was installed in the central hole of the large stainless steel target and was fixed with thin wires of 0.1 mm in diameter, see figure 2.



Fig. 2. Photo of the target with the central disc. Target temperature distribution in vertical (1) and horizontal (2) sections. Curve 3 – the initial temperature of the target

Such design of the target made it possible to ensure its uniform heating during irradiation [10] and almost eliminate the conductive cooling. Targets temperature was measured by the infrared camera [6], which allows measuring the temperature distribution with a spatial resolution of 1-2 mm and high sensitivity of 0.01-0.02 degree.

Our studies have shown that when a metal target is irradiated with a pulsed ion beam, a significant number of radiation defects are formed in it, which affect the cooling process of the target after irradiation. At a uniform temperature at the depth of the target volume density of thermal energy is equal to:

$$J_{\text{exp}}(x, y, t) = A(J) \cdot c_{y} \cdot \rho \cdot [T(x, y, t) - T_{0}], \quad J / cm^{3}$$
⁽¹⁾

where A(J) is a correction factor taking into account the ablation of the target material (from the calibration curve); T(x,y,t) is the target temperature, T_0 is the initial temperature of the target equal to the wall temperature of the diode chamber.

The power loss of thermal energy in the target when it is cooled is equal to:

$$W_{\exp}(t) = \left| \frac{d[S \cdot \Delta \cdot J_{\exp}(t)]}{dt} \right| = S \cdot c_{v} \cdot \Delta \cdot \rho \left| \frac{dT_{m}(t)}{dt} \right|, \quad W$$
⁽²⁾

where S is the target area, $T_{\rm m}(t)$ is the average target temperature.

To improve the accuracy of calculating the power of energy losses in the target, the experimental values of its temperature were approximated by a polynomial of the sixth degree, the approximation error did not exceed 1%.

When calculating the thermal radiation power, we took into account the heat flux from the front and rear (relative to the ion beam) sides of the target, as well as the counter heat flux from the chamber walls. The calculation is based on the Stefan-Boltzmann ratio:

$$W_{\rm ir}(t) = S[(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \cdot \sigma[T_m^4(t) - T_0^4], \quad W$$
(3)

where $\varepsilon_1 \ \mu \ \varepsilon_2$ – the degree of blackness of the front and rear sides of the target, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-12}$ W/(cm²·K⁴).

The target area is much smaller than the wall area of the diode chamber, so the rereflection of the thermal radiation of the target is negligible. The degree of blackness of the front side of the target (irradiated by an ion beam) was taken as 0.7 (unpolished stainless steel), the degree of blackness of the rear side of the target was 0.95, since before the experiments it was covered with a thin layer of black matte paint [8]. The results of the calculations for the Eqs. (2) and (3) are shown in figure 3.



Fig. 3. The temperature of the target (1), the heat radiation of the target (2) and the module power losses of thermal energy in the target (3) when cooling

The initial temperature of the target was 22°C, the heat capacity of stainless steel in the calculations was taken equal to 0.46 J/(g·K). The performed studies have shown that during the initial 35-40 s after HIPIB irradiation (pulse duration 120 ns) the power of thermal

radiation of the target exceeds the power of thermal energy losses in it. This indicates an additional release of energy in the target. In the future, the power loss of energy and the power of thermal radiation coincide with an accuracy of 10% for all the targets studied from different metals, which confirms the correctness of the calculations.

Elastic collision of ions with target atoms and formation of point radiation defects (Frenkel pairs) is the main mechanism of absorption of kinetic energy of ions in metals at their energy $E_d < E_{ion} < 500$ keV [2, 4], where E_d - threshold energy of the atom displacement. In this case, the energy that is released in the target after irradiation with an ion beam is due to thermal annealing (annihilation) of these defects. Studies have shown that the additional energy in the target is 22% of the initial thermal energy in the stainless steel target, 30% in the copper target and 70% in the titanium target.

Analysis of experimental data and development of a model of the effect of radiation defects on the expansion of the measurement range of thermal imaging diagnostics was supported by RFBR, grant № 17-08-00067. Experiments at TEMP-6 was supported by National Natural Science Foundation of China under Grant No. 51371043.

Referenses

1. Trushin J.V. Physical materials technology. St.-Petersburg: Science, 2000. 286 p. (in Russian).

2. V.I. Boyko, V.A. Skvortsov, V.E. Fortov, I.V. Shamanin, The interaction of pulsed charged-particle beams with a substance (Fizmatlit, Moscow, 2003), 286 p. (in Russian).

3. X.P. Zhu, F.G. Zhang, Y. Tang, J.P. Xin, M.K. Lei, Nucl. Instr. and Meth. B 272 (2012) 454.

4. A.I. Pushkarev, Yu.I. Isakova, Xiao Yu, I.P. Khailov, Rev. Sci. Instr, 84 (2013) 083304.

5. H.A. Davis, R.R. Bartsch, J.C. Olson, D.J. Rej, W.J. Waganaar, J. Appl. Phys. 82 (1997) 3223.

6. A.I. Pushkarev, Y.I. Isakova, I.P. Xailov, H. Zhong, Rev. Sci. Instr, 86, (2015) 073305.

7. X.P. Zhu, Z.C. Zhang, A.I. Pushkarev, M.K. Lei. Phys. Plasmas, 23 (2016) 013112.

8. A.I. Pushkarev, Yu.I. Isakova, I.P. Khailov, The European Physical Journal D section Plasma Physics 69, (2015) article number 40.

9. A.I. Pushkarev, Y.I. Isakova, I.P. Xailov, Laser and Particle Beams, 33 (2015), 283-291.

10. A.I. Pushkarev and Xiao Yu, Instr. Exp. Techniques, 59 (2016) 678–687.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ GaAs, ОБЛУЧЁННОГО ИОНАМИ OXIDATION SPECIFIC OF THE GaAs IRRADIATED BY IONS

А.П. Солоницына, Е.А. Макаревская, Д.А. Новиков, В.М. Микушкин

A.P. Solonitsyna, E.A. Makarevskaya, D.A. Novikov, V.M. Mikoushkin

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия, Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru

Abstract. Oxidation specific of the defected GaAs has been considered on the basis of elemental and chemical composition study of the oxide layer naturally emerged on the GaAs surface strongly irradiated by Ar^+ ions with energy $E_i = 3000 \text{ eV}$ and fluence $Q \sim 3*10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The diffusivity of elemental arsenic known to form an interface layer was shown to increase at room temperature by more than 30 orders of magnitude due to radiation defects and results in total diffusion of arsenic from oxide into deeper irradiated layer, thus curing the damaged substrate.

Арсенид галлия - один из наиболее важных материалов современной высокочастотной электроники. Поэтому свойства его поверхности, способы её обработки и образующаяся на ней оксидная плёнка остаются актуальными объектами исследования. Обработка поверхности полупроводников пучками ионов в вакууме является одним из распространённых методов получения атомно-чистой поверхности и её химической или структурной модификации. Высокая химическая активность поверхности GaAs даже в нормальных условиях приводит к исключительно быстрому формированию слоя собственного оксида. В целом, процессы образования собственного оксида GaAs широко исследованы [1-8]. Одним из важных результатов исследования является предсказание [1] и обнаружение [1-4] слоя элементарного мышьяка на границе оксида с субстратом, который может значительно влиять на оптические свойства приповерхностной области. Можно, однако, предположить, что окислительные процессы характеризуются определёнными особенностями в зависимости от способа приготовления исходной поверхности GaAs. Так, поверхность, облучённая ионами, характеризуется высокой концентрацией дефектов, включая вакансии, которые, как известно, усиливают диффузию (radiation enhanced diffusion) [e.g., 9]. В настоящей работе показано, что окисление поверхности GaAs, облучённой ионами аргона, сопровождается диффузией замещённого мышьяка в облучённую область даже при комнатной температуре,

что приводит к значительному обогащению оксидного слоя оксидом галлия и удалению элементарного мышьяка из зоны интерфейса.

Анализ окислительного процесса выполнен по экспериментальным данным о химическом составе собственного оксида, образующегося на атомно-чистой поверхности коммерческой пластины *n*-GaAs(100), подвергнутой травлению ионами Ar⁺ с энергией $E_{\rm i} = 3000$ эВ и дозой Q ~ $3*10^{15}$ см⁻² непосредственно в вакуумной системе спектрометра [10]. Элементный и химический составы оксидного слоя определены методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения накопительного кольца BESSY-II (Берлин). При этом толщина анализируемого слоя ($\lambda \sim 2.5$ nm) практически совпадала с толщиной слоя естественного оксида (2 – 3 нм) [6,8,11]. В Таблице приведены усреднённые по слою содержание галлия [Ga] и мышьяка [As], а также отношение [Ga]/[As] для оксидного слоя и атомно-чистой ионно-травленной поверхности GaAs. Для атомно-чистой поверхности наблюдается некоторое обогащение по галлию ([Ga]/[As] = 1.1), связанное с известным эффектом преимущественного распыления мышьяка [12,13]. В результате окисления поверхностного слоя обогащение по галлию значительно возрастает до величины [Ga]/[As] = 1.5, что указывает на диффузию мышьяка за пределы оксидного слоя. Элементарный мышьяк (As^o) образуется в результате экзотермической реакции (1) оксида мышьяка уже окисленного слоя с GaAs субстратом. По данным работ [1-4] значительное количество неокисленного мышьяка накапливается на интерфейсе GaAs-ox/GaAs, куда атмосферный кислород практически не проникает.

 $As_2O_3 + 2GaAs \rightarrow 4As + Ga_2O_3 \tag{1}$

Вывод о диффузии атомов в материале при комнатной температуре на первый взгляд представляется парадоксальным. На Рис. 1 приведена температурная зависимость коэффициента диффузии мышьяка (*D*) в GaAs, рассчитанная на основе экспериментальных данных работы [14] и экстраполированная в область комнатных

Таблица. Содержание галлия [Ga] и мышьяка [As] и отношение [Ga]/[As] для оксидного слоя и поверхности GaAs, очищенной ионами Ar^+ с энергией $E_i = 3000$ eV.

Sample	λ	Surface	[Ga], at%	[As], at%	[Ga]/[As]
	nm				
n-GaAs	~2.5	GaAs-ox	60	40	1.5
wafer		GaAs	53	47	1.1



Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии мышьяка в GaAs: Экспериментальные данные (точки), экстраполированные в область комнатных температур (пунктирная линия, Thermal, exp.) и расчётные данные для GaAs, кристаллического (Thermal, calc.) и радиационно-повреждённого (Radiation induced, calc.).

температур (пунктирная линия). Экспериментальные данные получены методом изотопного слоя (radiative

isotopes) по уширению профиля концентрации радиоактивного изотопа мышьяка. Коэффициент диффузии мышьяка при комнатной температуре настолько мал ($D \sim 10^{-52}$ см²/с), что за характерное время формирования оксидного слоя (~ 60 мин.) диффузионная длина оказывается ничтожной ($L \sim 10^{-24}$ нм). Даже заметный подогрев образца не может привести к растворению слоя As^o. Аналогичный результат даёт и расчётная зависимость коэффициента диффузии мышьяка (Thermal, calc.) по известным формулам [15] с энергиями активации и миграции ($E_a + E_f = 2.1 + 1.1 = 3.2$ эВ), взятыми из работы [14]. Картина изменяется качественно, если рассматривать диффузию по дефектамвакансиям, образованным воздействием ускоренных ионов. В области температур ~ 600 - 1200К такая радиационно-стимулированная диффузия, как известно [e.g., 9], характеризуется коэффициентами, на несколько порядков превышающими значения в кристалле за счёт дополнительного вклада радиационных вакансий. На Рис.1 приведена температурная зависимость (Radiation induced, calc.), рассчитанная для мышьяка в полностью аморфизированном GaAs (концентрация дефектов ~ 10²² см⁻³). Сравнение полученной зависимости с зависимостью для кристалла показывает драматическое нарастание радиационно-стимулированного эффекта при понижении температуры. При комнатной температуре эффект приводит к относительному увеличению коэффициента диффузии на 32 порядка ($D \sim 2^* 10^{-20}$ см²/с). При этом диффузионная длина ($L \sim 1$ нм) за характерное время окисления оказывается достаточной для того, чтобы слой элементарного мышьяка из интерфейса смог проникнуть в аморфизированную область GaAs на глубину нескольких атомных слоёв и занять вакансии мышьяка (V_{As}). Рис. 2 иллюстрирует рассматриваемые процессы образования аморфизованного слоя GaAs под действием пучка ионов аргона и последующее окисление его приповерхностной части. В результате окисления вблизи интерфейса образуется слой элементарного мышьяка, который



Рис. 2. Схема ионно-стимулированного дефектообразования в приповерхностном слое GaAs с последующим окислением его части, сопровождающимся образованием элементарного мышьяка на интерфейсе и его диффузии вглубь.

диффундирует вглубь материала по радиационным вакансиям и встраивается в подложку, залечивая её дефекты.

Таким образом, особенностью окисления радиационно-повреждённой поверхности GaAs является возможность диффузии атомов мышьяка вглубь материала при комнатной температуре. При столь высокой плотности вакансий ёмкость дефектного слоя достаточна для адсорбции всего мышьяка, который может образоваться в оксидном слое. Диффузионный процесс может развиваться практически сколь угодно долго на всё глубину радиационно-повреждённого слоя (2R = 8.2 нм), поскольку выше лежащий оксидный слой является диффузионным барьером, предотвращающим дальнейшее поступление кислорода [8]. Поэтому, несмотря на возможные погрешности в приведённой оценке, можно сделать вывод о практически полном удалении слоя элементарного мышьяка из естественного оксида, образовавшегося на аморфизованной поверхности GaAs. Рассмотренный пример позволяет сделать общий вывод о том, что в материале с высокой плотностью радиационных дефектов эффективная диффузия атомов на наноразмерном уровне может проявляться при комнатной температуре.

Авторы благодарят Российский научный фонд (проект 17-19-01200) за поддержку исследования.

- 1. C.D. Thurmond, G.P. Schwartz, G.W. Kammlott, B. Schwartz, Sol. St. Sci. Technol. 127 (1980) 1366.
- 2. N.A. Torkhov, Semiconductors 37 (2003) 1177.
- N.N. Bezryadin, G.I. Kotov, I.N. Arsentyev, Yu.N. Vlasov, A.A. Starodubtsev, Semiconductors 46 (2012) 736.
- 4. T. Ishikawa, H. Ikoma, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 3981.
- 5. J.P. Contour, J. Massies, A. Saletes, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L563.
- 6. C.C. Surdu-Bob, S.O. Saied, J.L. Sullivan, Appl. Surf. Sci. 183 (2001) 126.
- 7. L. Bideux, D. Baca, B. Gruzza, V. Matolin, C. Robert-Goumet, Surf. Sci. 566–568 (2004) 1158.
- 8. L. Feng, L. Zhang, H. Liu, X. Gao, Zh. Miao, H. Cheng, L. Wang, S. Niu, Proc. SPIE 8912 (2013) 89120N.
- 9. A.I. Van Sambeek, R.S. Averback, J. Appl. Phys. 83 (1998) 7576.
- V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, S.Yu. Nikonov, A.P. Solonitsyna, D.E. Marchenko, Semiconductors 52 (2018) 593.
- V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, E.A. Makarevskaya, A.P. Solonitsyna, D.E. Marchenko, Semiconductors 52 (2018) 2057.
- 12. H. Gnaser, B. Heinz, W. Bock, H. Oechsner, Phys. Rev. B 52 (1995) 14086.
- 13. Y. Mizuhara, T. Bungo, T. Nagatomi, Y. Takai, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 343.
- 14. D. Shaw, Atomic Diffusion in Semiconductors, London, New York: Plenum Press, 1973.
- 15. J. Friedel, Dislocations, Oxford: Pergamon Press, 1964.

НАКОПЛЕНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ СОИМПЛАНТАЦИИ В GaN ИОНОВ ФТОРА РАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

DAMAGE ACCUMULATION IN GaN DURING SUCCESSIVE CO-IMPLANTATION OF FLUORINE IONS WITH DIFFERENT ENERGIES

А.И. Титов, К.В. Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Стручков A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, P.A. Karaseov, A.I. Struchkov

Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, andrei.titov@rphf.spbstu.ru;

Accumulation of stable damage in GaN epitaxial layers during co-implantation of fluorine ions with two energies has been studied. Depending on the irradiation sequence, both the total number of radiation defects and their depth distribution may differ dramatically. Mechanisms of such effects will be discussed.

Известно, что накопление дефектов при последовательном сооблучении полупроводников ионами разных энергий и/или типов (комбинированное облучение) может являться неаддитивным и некоммутативным процессом, как показано, например, для облучения кремния [1]. Как следствие, результирующее распределение структурных нарушений по глубине может не является результатом простого сложения профилей разупорядочения, полученных после облучения по отдельности теми же дозами ионов соответствующих типов и энергий. Мало того, конечный результат может сильно зависеть от последовательности, в которой проходило облучение.

Данная работа посвящена исследованию и сравнению накопления устойчивых повреждений в GaN при последовательной бомбардировке ионами фтора с двумя различными энергиями в том и ином порядке.

Эпитаксиальные пленки (0001) *n*-GaN со структурой вюрцита толщиной 2 мкм, выращенные на сапфировой подложке по технологии MOVPE, подвергались бомбардировке ионами F с энергиями 25 и 61 кэВ по отдельности и в разной последовательности при комнатной температуре. Уровень разупорядочения структуры определялся с помощью резерфордовского обратного рассеяния ионов He⁺⁺ с энергией 0.7 МэВ в сочетании с каналированием (RBS/C) при углах рассеяния 170 градусов и, для повышения разрешения по глубине, 103 градуса. Переход от спектров RBS/C к профилям распределения структурных нарушений по глубине осуществлялся по методу [2].

В качестве примера на рис 1. приведены результаты одного из экспериментов, когда нитрид галлия облучался последовательно ионами фтора с разными энергиями

(указаны на вставках рядом с символом иона) и разными дозами (указаны на вставках в скобках). Дозы указаны в единицах DPA (displacements per atom). Определение значения DPA



Рис. 1. Распределения по глубине относительного разупорядочения GaN при последовательном облучении ионами фтора с энергиями 25 кэВ и 61 кэВ и дозами (в скобках) указанными в DPA. Порядок имплантации: (a) 61 кэВ + 25 кэВ и (b) 25 кэВ + 61 кэВ. Разупорядочение при облучении только ионами 25 кэВ приведено для сопоставления.

см. в другой нашей публикации в настоящем сборнике [3].

Из рисунка хорошо видно, что, если речь идет о разупорядочении структуры объема, результат последовательного облучения нитрида галлия оказывается очень сильно зависящим от порядка бомбардировки. Действительно, для случая, когда сначала производилось внедрение ионов фтора с энергией 61 кэВ (см. рис. 1а), дополнительное облучение ионами с энергией 25 кэВ практически не изменяло величину повреждения структуры в объеме GaN. Если же изменить порядок ионной имплантации (см. рис. 1b), то дооблучение исходного повреждения, которое создано имплантацией ионов с энергией 25 кэВ, ионами большей энергии приводит к очень сильному росту исходного объемного максимума радиационных дефектов.

Как будет обсуждено в нашей презентации, результаты, подобные приведенным выше, могут быть объяснены с позиций представлений, которые были развиты в опубликованной нами ранее работе [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 18-08-01213.

- 1. И.А. Аброян, В.В. Конышев, А.И. Титов, А.В. Хлебалкин, ФТП. 15 (1981) 166.
- 2. K. Schmid, Rad. Effects, 17 (1973) 201.
- 3. A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, P.A. Karaseov, A.I. Struchkov, Настоящий сборник.
- 4. A.I. Titov, P.A. Karaseov, A.Yu. Kataev, A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 277 (2012) 80.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF Si/SiO₂-BASED NANOPOROUS MATERIAL IRRADIATION BY LOW-ENERGY Ar AND He IONS

<u>A.A. Sycheva</u>¹, E.N. Voronina^{1,2}, A.T. Rakhimov^{1,2}

¹Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 1(2), Leninskie gory, Moscow 119991, Russian Federation sycheva.phys@gmail.com;
²Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1(2), Leninskie gory, Moscow, 119991, Russian Federation

Ion-assisted plasma treatment plays an important part in the pattering of nanoporous low-k SiOCH films developed for advanced interconnects of ULSI devices. Etching of low-k materials is normally carried out in fluorocarbon plasma reactors with low-energy ions of noble gases, including argon and helium. As it was shown experimentally [1,2], under the noble gas ion irradiation certain OSG films may undergo the substantial modification of their structure resulting in the densification, or the appearance of a continuous solid layer on the surface. The formation of this layer, which caused pores sealing and prevented the penetration of solvent (toluene), was confirmed by ellipsometric porosimetry measurements [1] and by the method of X-ray reflectivity [2]. The densification was observed for SiOCH films with small pores (less than 1.5 nm) whereas for materials with larger pores these effects were absent. In [3, 4] we used the molecular dynamics (MD) method to study the effects of lowenergy (200 eV) Ar ion irradiation on morphological analogs of low-k films based on crystal silicon. The aim of this work is to simulate sputtering of nanoporous Si- and SiO2-based structures with the same porosity, P, and pore radius, R_{pore} , by 200 eV He and Ar ions at normal incidence and to reveal mechanisms of structural changes in nanoporous materials of different composition caused by ions of different noble gases.

MD simulations were carried out for morphological Si- and SiO₂-based analogs of CVD 2.5 and SOG 2.0 low-k films with different *P* and R_{pore} values: for CVD 2.5 *P*=22%, $R_{pore} = 0.8$ nm (M22/08 models); for SOG 2.0 *P* = 44%, $R_{pore} = 2.8$ nm (M44/28 models). The three-body Stillinger-Weber and Tersoff potentials described the interatomic interactions in Si and SiO₂ models correspondingly; for the atom-ion and ion-ion interactions the Molière potential was used. MD simulations of sputtering process were performed with the damage accumulation: nanoporous models were subjected to successive ion impacts, so next ions hit the surface modified by the previous impacts. At the initial moment of the time cycle an ion was created with a kinetic energy of 200 eV with random (X, Y) coordinates and then directed along the Z direction towards the model surface. The overall temperature of the system is kept at 300 K by using Berendsen thermostat that was applied periodically to all atoms in the

system except those in the fixed bottom layers in accordance with the algorithm described in [3–5].



Fig. 1. Sputtering yield, *Y*, vs. Ar ion fluence, *F*, for solid crystal silicon and the nanoporous Si-based M44/28 and M22/08 models. Side views of the nanoporous Si-based M44/28 (a, c) and M22/08 (b, d) models obtained at Ar ion fluences F_1 (a, b) and F_2 (c, d).

As it was shown in [3], incident Ar ions with energy 200 eV modify near-surface layers of nanoporous material. In case of Si-based models with low porosity (22 %) and small pores (0.8–1.1 nm) ions initiate the pore collapse leading to formation of a solid amorphous layer preventing the material from further destruction caused by ion bombardment. However, the structure of the model with high porosity (44 %) and large pores remains stable under lowenergy ion irradiation. The obtained simulation results can explain the effects of densification of the near-surface layers and pore sealing that have been observed experimentally for CVD low-k films with small pores but not for SOG films with large ones. The comparison of M22/08(Si) and M44/28(Si) models at low ($F_1 = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) and high ($F_2 = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) fluences (Fig. 1) indicates that the degree of structural changes depends on the relationship between the values of porosity and pore radius. In the material with P = 22 % and $R_{pore} =$ 0.8 nm pores within the near-surface layer collapse, whereas in the material with P = 44 % and $R_{\text{pore}} = 2.8$ nm few pores shrink away, but no significant structural changes occur. The dependencies of the sputtering yields, Y, on ion fluence, F, for solid material and M22/08(Si), M44/28(Si) models (Fig. 1) indicate that the presence of nanosized pores on the silicon surface can enhance sputtering processes. However, the formation of the near-surface amorphous layer due to the pore collapse in M22/08(Si) causes the decrease in its sputtering intensity, so at the end of simulations the Y value becomes close to that of the solid material. The M44/28(Si) morphology remains stable during the simulation; the sputtering yield of this
model rises gradually with increasing the fluence and reaches saturation at Y = 0.34 that is 1.4–1.7 times higher than the *Y* value of sold material.

MD simulations of the He ion irradiation of nanoporous Si-based structures results in the similar modifications in their morphology. In the M22/08(Si) model pore sealing is observed while no solid layer is formed in the M44/48(Si) one. As it can be seen from Fig. 2, showing M22/08(Si) structures at ion fluence $F = 6 \times 10^{15}$ cm⁻², light and small He ions penetrate deeper into the material (Fig. 2a) than heavier Ar ions (Fig. 2b). As a result, under the He irradiation a more extended (6-nm) amorphous layer forms, and it can serve as barrier layer preventing the nanoporous material from plasma damage. Active accumulation of implanted He atoms in near-surface layers leads to the appearance of clusters that are much larger as compared to Ar atoms [6]. For SiO₂-based models the penetration depth of incident ions is larger, so the pore collapse observed in M22/08(SiO₂) (Fig. 2c, 2d) involves deeper layers than in M22/08(Si) (Fig. 2a, 2b).



Fig. 2. Side views of nanoporous Si- (a, b) and SiO₂-based (c, d) M22/08 models obtained at Ar (a, c) and He (b, d) fluence 1.7×10^{15} cm⁻².

The variations of total pore volume, V_{pore} , in our models during ion irradiation can be described quantitatively by calculating specific surface area (SSA), *A*, which is determined as the ratio of the total surface area of a porous model to the volume of the solid material. For material with P = 44% and $R_{pore} = 2.8$ nm (M44/28) the V_{pore} value does not change with increasing *F* during the simulation, as the initial porous structure remains stable under ion irradiation; for M22/08 the situation is quite different. As it can be seen from Fig. 3, for M22/08(Si) and M22/08(SiO₂) models the SSA curves show visible decline with increasing ion (both He and Ar) fluence which relates to pore collapse and formation of amorphous layer. However, the modification of SiO₂-based materials by incident ions proceeds slower as compared to Si-based models. Fig. 3 also demonstrates that the intensity and the duration of pore collapse within M22/08 models depend on the type of incident ions. In case of Ar ion irradiation the reduction of the total pore volume in the nanoporous material terminates at $F \sim 1-2 \times 10^{15}$ cm⁻², and the SSA dependency reaches saturation, whereas He ions initiate a more intensive decrease of V_{pore} value with increasing *F* that actually continues at high fluences. The described behavior of SSA curves in Fig. 3 coincides well with the structural changes of our Si and SiO₂ models presented in Fig. 2.



Fig. 3. Specific surface area (SSA), A, vs. He and Ar ion fluence for Si- and SiO₂-based M22/08 models.

The research is supported by the Russian Science Foundation (RSF), Grant № 16-12-10361, and is carried out using the equipment of the shared research facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University [7].

- 1. O.V. Braginsky, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, et al., J. Appl. Phys. 109 (2011) 043303.
- A. M. Urbanowicz, D. Shamiryan, A. Zaka, P. Verdonck, S. De Gendt, M. R. Baklanov, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) H565.
- 3. A.A. Sycheva, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Appl. Surf. Sci. 475 (2019) 1021.
- 4. A.A. Sycheva, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, J. Surf. Invest.: X-Ray Synchrotron Neutron Tech. 12 (6) (2018) 1270.
- 5. M. Timonova, B.-J. Lee, B.J. Thijsse, Nucl. Instrum. and Meth. B 225 (2007) 195.
- A.A. Sycheva, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, J. Vac. Sci. and Techn. A 36 (6) (2018) 061303.
- 7. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, V. Opanasenko, "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University, in: J.S. Vetter (Ed.), Contemporary High Performance Computing: From Petascale to Exacsale, CRC Press, Boca Raton, 2009, p. 283.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ ZnO НАНОКРИСТАЛЛОВ В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

EFFECT OF IMPLANTATION TEMPERATURE AND ANNEALING ON SYNTHESIS OF ZnO NANOCRYSTALS IN SILICA BY ION IMPLANTATION

<u>М.А. Моховиков</u>¹, Ф.Ф. Комаров¹, Л.А. Власукова², И.Н. Пархоменко², O.B. Мильчанин¹, E. Wendler³, J. Żuk⁴, A.B. Мудрый⁵ <u>M.A. Makhavikou</u>¹, F.F. Komarov¹, L.A. Vlasukova², I.N. Parkhomenko², O.V. Milchanin¹, E. Wendler³, J. Żuk⁴, A.V. Mudryi⁵

 Лаборатория элионики, Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» Белгосуниверситета, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь, e-mail:m.mohovikov@gmail.com
 ² Кафедра физической электроники и нанотехнологий, Белгосуниверситет, ул. Курчатова, 5, Минск, 220045, Беларусь
 ³ Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany
 ⁴ Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland
 ⁵ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. Петруся Бровки, 17, 220072 Минск, Беларусь

The dependence of elemental and structural composition of SiO_2 layers implanted with high fluence of Zn on the implantation and annealing regimes has been investigated. The crystal nature of ion-beam synthesized ZnO nanoclusters is confirmed by electron diffraction patterns. It has been shown, the PL spectra of (SiO₂+ZnO) nanocomposite are composed of two bands located in blue and red-green spectral range. The nature of blue band can be explained by edge band gap emission as well as the origin of redgreen band can be explained by recombination at deep level defects.

Цель работы – изучение влияния режимов ионной имплантации и термообработки на структурные и оптические свойства диоксида кремния, имплантированного высокими дозами цинка.

Образцы размером 2×2 см² вырезались из термически оксидированных кремниевых пластин SiO₂(600 нм)/Si и имплантировались ионами цинка с энергией 130 и 150 кэВ дозами 7,5 × 10¹⁶ см² и 1×10¹⁷ см² соответственно. Имплантация проводилась при комнатной и повышенной (500°C) температурах с последующей термообработкой на воздухе (750 °C, 120 минут). Для анализа распределения внедренной примеси по глубине образцов использовался метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Структурно-фазовые и оптические характеристики образцов исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и фотолюминесценции (ФЛ).

На рисунке 1 приведены моделированные (SRIM-2010) и вычисленные из спектров РОР концентрационные профили цинка в диоксиде кремния после имплантации и после термообработки. И при «горячей» имплантации (кривая 2,

рисунок 1 а), и при имплантации при комнатной температуре (кривая 2, рисунки 1 б) наблюдается смещение внедренной примеси к поверхности в сравнении с моделированным профилем [1]. При «горячей» имплантации (кривая 2, рисунок 1 а) помимо смещения примеси к поверхности наблюдается также снижение концентрации цинка в максимуме (до 9,5 ат. %) по сравнению с моделированным профилем [2]. Путем интегрирования площади под рассчитанными из спектров РОР кривыми определены потери примеси в процессе имплантации и последующего отжига. В процессе «горячей» имплантации потеря примеси цинка достигает 38 %. В случае имплантации при комнатной температуре потеря примеси существенно меньше (20 %).



После термообработки распределение примеси претерпевает существенные изменения, и формируются бимодальные профили концентрации цинка (кривая 3, рисунок 1 а, б). Для флюенса 7,5×10¹⁶ см⁻² максимумы (6,5 и 8 ат. %) соответствуют глубинам 70 и 120 нм, для флюенса 1×10¹⁷ см⁻² максимумы (8 и 13 ат. %) соответствуют глубинам 75 и 130 нм. Наибольшая потеря примеси (до 43 %) после отжига наблюдается для образца, имплантированного при комнатной температуре.

Методом ПЭМ (рисунок 2 а, в) установлено, что в процессе ионной имплантации формируются нанокластеры размером от 4 до 9 нм. В случае имплантации при комнатной температуре (рисунок 2 в) плотность преципитатов выше, чем в случае «горячей» имплантации (рисунок 2 а). В результате термообработки количество мелких нанокластеров снижается за счет формирования крупных преципитатов (рисунок 2 б,

г). В случае образцов, имплантированных при комнатной температуре (рисунок 2 г), после термообработки образуются преимущественно крупные нанокластеры (размерами 15-20 нм), часть из которых содержит дефекты упаковки, а часть покрыта оксидными оболочками. Стоит отметить, что кристаллическая структура нанокластеров и для образцов сразу после имплантации, и для образцов после термообообработки подтверждается формированием концентрических колец на картинах электронной дифракции (вставки на рисунке 2 а-г). Положение колец соответствует плоскостям $\{100\}, \{101\}, \{110\}$ и $\{103\}$ фазы кристаллического ZnO.



а, в – без термообработки, б, г – термообработка (750°С, 120 мин., на воздухе) Рисунок 2 – ПЭМ-микрофотографии в режиме планарного сечения слоев SiO₂, имплантированных Zn (150 кэB, 7,5×10¹⁶ см⁻²)при повышенной температуре (а, б) и Zn (130 кэB, 1×10¹⁷ см⁻²) при комнатной температуре) (в, г). На вставках представлены картины электронной дифракции

Спектры ФЛ всех образцов после имплантации представляют собой суперпозицию из двух полос в синей (400-520 нм) и зелено-красной (520-700 нм)

области видимого спектра (кривые 1 и 2, рисунок 3), причем интенсивность ФЛ выше в случае «горячей» имплантации (кривая 1, рисунок 3). Природа свечения данных полос до конца не изучена и требует дальнейших исследований. Однако можно предположить, что свечение вызвано радиационной рекомбинацией через дефекты в матрице диоксида кремния, образующиеся в процессе ионной имплантации [3, 4]. Термообработка приводит к увеличению интенсивности спектров ФЛ для всех образцов. Можно отметить, что в случае имплантации при комнатной температуре (кривая 2 а, рисунок 3), термообработка приводит к более заметному увеличению интенсивности ФЛ, чем в случае «горячей» имплантации (кривая 1 а, рисунок 3). Также для образца, имплантированного при комнатной температуре, в спектрах ФЛ после термообработки зарегистрирована полоса в области 375-390 нм (вставка на рисунке 3) с максимумом на 380 нм, природа которой, вероятно, связана с излучательной рекомбинацией в ZnO нанокристаллах [5].



1, 2 — без термообработки, 1а, 2а — термообработка (750°С, 120 мин., на воздухе) Рисунок 3 – Спектры ФЛ образцов SiO₂(600 нм)/Si, имплантированных Zn (150 кэB, 7,5×10¹⁶ см⁻²) при повышенной температуре (кривые 1, 1а) и Zn (130 кэB, 1×10¹⁷ см⁻²) при комнатной температуре (кривые 2, 2а)

- 1. M.A. Makhavikou, F.F. Komarov, L.A. Vlasukova, O.V. Milchanin, I.N. Parkhomenko, High Temperature Material Processes. 18 (2014) 255.
- 2. F.Ziegler, M.D.Ziegler, J.P.Biersack, Nucl. Instr. and Meth. B. 268 (2010) 1818.
- 3. F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, I. S. Kim, B. C. Shin, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 221910.
- 4. F. H. Leiter, H. R. Alves, N. G. Romanov, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Physica B. 340-342 (2003) 201.
- 5. M. S. Ramachandra Rao, T. Okada, Springer Series in Materials Science. 180 (2014) 377.

FORMATION OF INTERCONNECTED NETWORK OF NANOFIBERS IN OBLIQUE INCIDENT 100 keV Ar⁺-ION IRRADIATED GaSb EPILAYERS

Satish Kumar^{*, #}, Ajit K. Mahapatro[#] and Puspashree Mishra^{*} *Instituton 1, Solid State Physics Laboratory, Lucknow Road Timarpur, Delhi

Delhi 110054. India

Phone: +91-1123903895 E-mail: pmishrasspl.drdo.in #Institution 2, Department of Physics and Astrophysics, University of Delhi

University Road, Delhi

Delhi 110007, India

Phone: +91-9871074984 E-mail: amahapatro@physics.du.ac.in

Abstract

Room temperature ion irradiation on GaSb epilayers using low energy argon (Ar⁺) ions at 100 keV with ion fluence $1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{17}$ ions/cm² and off-normal to the surface is reported. Surface morphology, and structural properties of ion irradiated GaSb was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), and Raman spectroscopy etc. Normal view of FESEM and AFM imaging reveals the formation of nanofibers with an average diameter of 20 nm. Raman spectroscopy shows the longitudinal optical (LO) phonon peak at 236 cm⁻¹ and a weak transverse optical (TO) phonon peak at 226 cm⁻¹, indicating good crystalline quality of GaSb epitaxial layer. Raman spectra of ion irradiated GaSb surfaces shows complete amorphization for the ion fluence $1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{17}$ ions/cm².

Introduction

In III-V compound semiconductors, Gallium antimonide (GaSb) has found special attention because of various potential applications such as high frequency electronics, low power consumption [1], and optoelectronic devices [2]. Controlled growth of semiconductor nanostructures is the key for the development of optoelectronic devices such as nanowire [3] and nanodots [4].

In addition, nanostructured semiconductor surfaces can also be used as a template for growing nanowire and nanodots. Ion irradiation technique has been used extensively to synthesize nanoporous and cellular nanostructure apart from conventional techniques such molecular beam epitaxy (MBE) [5] and metal organic chemical vapor deposition [6], and self catalyzed growth [7] and ion irradiation [4]. However, in previous studies, ion fluence was limited to 1×10^{14} - 1×10^{16} ions/cm² with wide range of energy which leads to the

formation of nanostructures.

This article focusses on fabrication of GaSb nanostructures by 100 keV Ar^+ ion irradiation at room temperature for the ion fluence $1x10^{16}$, $1x10^{17}$, $5x10^{17}$ ions/cm² on GaSb epilayer under oblique irradiation (45⁰). The surface morphology and structural properties of pristine and ion irradiated GaSb samples were characterized using FESEM, AFM, and Raman spectroscopy.

Experimental Details

1 µm thick of GaSb epilayers were grown on (001) oriented semi-insulating GaAs substrate using MBE technique. All the samples were cleaved into $1x1 \text{ cm}^2$ sized pieces and fixed on copper strip using conducting tape. 100 keV Ar⁺ ions irradiation on GaSb epilayer was carried out under oblique incidence (45⁰) with varying ion fluence $1x10^{16}$, $1x10^{17}$, $5x10^{17}$ ions/cm² at room temperature. During the experiment, constant current density of $10\mu\text{A/cm}^2$ was maintained. The surface morphology of pristine and ion irradiated GaSb samples was characterized using FESEM (field emission scanning electron microscopy) and atomic force microscopy (AFM). A schematic diagram of ion irradiation process for GaSb on GaAs substrate is shown in Figure 1. Raman spectroscopy was used to assess the crystalline quality of pristine and ion irradiated of GaSb layer.



Figure 1. Schematic diagram of argon (Ar⁺) ion irradiation on GaSb epitaxial layer.

Results and Discussion

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) image of pristine GaSb surface shows very smooth feature as shown in Figure 2a. Normal and cross sectional view of FESEM images for 100 keV Ar⁺-ion irradiated GaSb surfaces shows the fabrication of interconnected nanofibrous structure as shown in Figure 2b and 2c. Normal view of FESEM image shows the high porosity in irradiated GaSb sample for ion fluence 1×10^{16} ions/cm². The diameter of these nanofibers is approximately 20 nm and it is constant for entire range of ion fluence used.

The atomic force microscopy (AFM) micrograph of pristine GaSb sample shows very smooth surface with minimum rms (root mean square) roughness is 0.86 nm. The AFM images for ion irradiated GaSb samples show the formation of interconnected

nanofibrous structure.



Figure 2 Normal view of FESEM images of (a) pristine and (b) oblique ion irradiated GaSb for 1×10^{16} ions/cm². (c) Cross sectional FESEM images for ion irradiated GaSb for 1×10^{16} ions/cm².

Raman spectra of pristine GaSb sample shows two peaks, at 237 cm⁻¹ and at 227 cm⁻¹ which correspond to longitudinal optical (LO) phonon and a very weak transverse optical (TO) phonon respectively. The TO phonon, which is forbidden in backscattering geometry for (100) oriented zinc blende crystals is observed in the pristine sample. This could be due to slight deviation from the perfect backscattering geometry. The Raman spectra of pristine GaSb samples clearly indicate the high crystal quality of epilayer. Raman spectra of ion irradiated GaSb samples show complete disappearance of LO and TO modes for the ion fluence $1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{17}$ ions/cm², which could be due to the complete amorphization in irradiated samples. Two new broad peaks observed at peak position 112 and 150 cm⁻¹, which is attributed to Sb (A_{1g}) and Sb (E_g) modes.

Conclusions

In summary, interconnected network of nanofibrous structures was formed on 100 keV Ar^+ -ion irradiated GaSb surface under oblique incidence (45⁰) for the ion fluence 1x10¹⁶, 1x10¹⁷, and 5x10¹⁷ ions/cm² at room temperature. The nanofibrous structures were studied by FESEM, AFM, and Raman spectroscopy. The diameter and thickness of nanofiber was studied by FESEM. AFM results also confirm the formation of nanofibers. Raman analysis shows complete amorphization for throughout the ion fluences. These interconnected nanofibrous structures have the possible application in nanoelectronic devices and gas sensing or catalytic devices.

Acknowledgements

Authors would like to express sincere thanks to director SSPL for his encouragement and allow publishing this work.

References

- B.R. Bennett, R. Magno, J.B. Boos, W. Kruppa and M.G. Ancona, Solid-State Electron 49 (2005) 1875.
- 2. P.S. Dutta, H.L. Bhat and V. Kumar, J. Appl. Phys. 81 (1997) 582.

- 3. X. Zhou, W. Guo and L. Wang, Nanoscale Res. Lett., 2011, 6, 6.
- 4. Tanuj Kumar, S.A. Khan, U.B. Singh and D. Kanjilal, Applied Surface Science, 258 (2012) 4148-4151.
- M.A. Kamarudin, M. Hayne, R.J. Young, Q.D. Zhuang, T. Ben and S. I. Molina, Phys. Rev. B 83 (2011) 115311.
- Y.N. Guo, J. Zou, M. Paladugu, H. Wang, Q. Gao, H. H. Tan and C. Jagadish, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 231917.
- S. Schulz, M. Schwartz, A. Kuczkowski and W. Assenmacher J. Cryst. Growth 312 (2010) 1475.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ИОНАМИ МЕДИ OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF TRANSPARENT ALUMOMAGNESIUM SPINEL CERAMICS IMPLANTED WITH COPPER IONS

<u>А.Ф. Зацепин¹</u>, А.Н. Киряков^{1*}, Д.А. Зацепин², Н.В. Гаврилов³, Ю.В. Щапова^{1,4}, Т.В.Штанг¹, А.Ш. Вагапов¹ <u>A.F. Zatsepin¹</u>, А.N. Kiryakov^{1*}, D.A. Zatsepin^{1,2}, N.V. Gavrilov³, Yu.V. Shchapova^{1,4}, T.V. Shtang¹, A. Sh. Vagapov¹

¹ ФТИ, УРФУ,21 ул. Мира, Екатеринбург, Россия, e-mail: arseny.kiriakov@urfu.ru; ²Лаб. рентгеновской спектроскопии, ИФМ им. Михеева УрО РАН, 18 С.Ковалевской, Екатеринбург, Россия ³Лаб. пучков частиц, ИЭФ УрО РАН, 106 Амундсена, Екатеринбург, Россия ⁴Паб. физические и продостивности и ПБС Уго РАЦ. 15 Ангроссия

⁴Лаб. физических и химических методов исследования, ИГГ УрО РАН, 15 Академика Вонсовского, Екатеринбург, Россия

Transparent ceramics of magnesium-aluminum spinel (MgAl₂O₄) are modified by copper ions with different fluence. Attestation of samples by the XPS, EPR, OA before and after irradiation showed the presence of Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} in spinel samples. Ceramics irradiation with accelerated copper ions stimulates the formation of electron-optical centers associated with anionic and cationic defects. Nanoparticles of metal copper are able to enhance new Raman modes when excited at the peak of surface plasmon resonance.

Прозрачные керамики алюмомагниевой шпинели $(MgAl_2O_4)$ являются перспективным материалом для оптоэлектроники, фотоники, матриц твердотельных лазеров ввиду широкого диапазона прозрачности (0,2-5,5 мкм), высокой радиационной стойкости, отсутствия двулучепреломления и т.д. [1] Воздействие ионизирующего излучения (ИИ) стимулирует в таких керамиках образование оптически активных центров, природа которых зависит от характера ИИ. Известно, что облучение монокристаллической MgAl₂O₄ пучками заряженных частиц приводит к образованию дефектов по механизму ударного смещения (дефектов Френкеля), а также, в зависимости от типа облучаемых ионов может приводить к легированию ионами в разном зарядовом состоянии. В работах по модификации нестехиометрического монокристалла $MgAl_2O_4$ ионами Cu⁻ показано, что помимо дефектов Френкеля и примесных центров возможна агрегация ионов меди в наночастицы. Такие наночастицы способны поглощать электромагнитное излучение по механизму поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [2]. В связи с этим целью работы являлось исследование электронно-оптических свойств модифицированного приповерхностного слоя оптических керамик шпинели ионами меди.

Образец прозрачной керамики получен в институте СПБГУ им. Петра Великого. Аттестация образцов проводилась методами оптический микроскопии и рентгенофазового анализа. Образец был разрезан на несколько частей, после чего подвергнут импульсной ионной бомбардировке. Параметры пучка указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики ионного пучка

Тип	Ускоряющее Ток		Длительность	Флюенс, см ⁻²		
ионов	напряжение	разряда	импульса			
Cu ²⁺	30кВ	60A	0.4 мс	5x10 ¹⁵ , 1x10 ¹⁶ , 5x10 ¹⁶ , 1x10 ¹⁷		

Спектры оптического поглощения сняты на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35. Спектры фотолюминесценции записаны на ССД камеру при возбуждении лазером с длиной волны 480 нм. Измерения комбинационного рассеяния света выполнены на спектрометре LabRam HR800 (Horiba) при лазерном возбуждении 488 и Спектры электронного парамагнитного резонанса были записаны 633нм. на спектрометре ELEXSYS 580 (Bruker). Для оценки энергии химических связей в матрице примесных И ионах меди использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты РФА свидетельствуют о том, что исследуемый нами образец прозрачной керамики состоит из 100% фазы MgAl₂O₄, с параметром постоянной решетки а=8.0856(7)Å и пространственной группой Fd-3m. По результатам оптической микроскопии керамики имеют зерна размером 1-10 мкм.



Рисунок 1 – РФС спектр валентной полосы

Рисунок 2 – РФС спектр полосы $Cu 2p_{3/2}$

Рассчитанный профиль распределения ионов в приповерхностном слое программным комплексом SRIM показал, что глубина проникновения составляет 20нм. По результатам исследования спектров РФС валентной полосы, рис.1 видно, что ионная имплантация приводит к модификации её энергетической структуры 3d состояниями меди. Стоит отметить, что при этом не происходит изменений в полосах O 2p и O 2s.

По положению максимума остовного уровня Cu $2p_{3/2}$ и его форме можно судить о зарядовом состоянии меди в матрице. Увеличение флюенса до 1×10^{17} см⁻² ведет к смещению полосы *Cu* $2p_{3/2}$, рис. 2. В нашем случае видно, что облучение пучком ионов Cu²⁺ ведет к появлению в спектре РФС как Cu²⁺, Cu⁺ так и металлической меди (ввиду того, что полосы имеют ассиметрию, и уширены).





Рисунок 4 – Комбинационное рассеяние света (после корректировки фона) керамик до и после ионной имплантации Cu²⁺

Из наведенных спектров оптического поглощения, рисунок 3 видно, что с увеличением флюенса происходит просветление УФ области спектра, с последующим ростом поглощения. Ввиду того, что за данную область ответственны дефекты типа F и F^+ , а также F_2 центры (кислородные вакансии с одним или несколькими захваченными электронами) [3], изменения оптического поглощения в УФ диапазоне связаны с радиационным отжигом кислородных вакансий. Регистрируется также образование анисайт дефектов (anti-site defects – ADs, ион алюминия в положении магния и наоборот) в диапазоне 3-4.5 эВ, способных захватывать электроны и дырки. При флюенсе 5×10^{16} см⁻² и выше в образце появляется пик с максимум 2 эВ. Известно, что в

нестехиометричном монокристалле MgAl₂O₄, а также в SiO₂ после облучения ускоренными Cu⁻ возникают наночастицы меди, способные поглощать электромагнитную энергию по механизму поверхностного плазмонного резонанса.

Наночастицы благородных металлов (золота, серебра) в объеме диэлектрика образуют сильное электрическое поле, способствующее проявлению нелинейных оптических откликов. С связи с этим нами была предпринята попытка установить, возможно ли наблюдать подобные явления в спектрах КРС образцов, облученных ионами меди флюенсом 1x10¹⁷ см⁻² при лазерном возбуждении в полосу поверхностного плазмонного резонанса (в нашем случае в участок длинноволнового плеча пика ППР, E_{ex} – 1,95эВ). На рисунке 4 представлены спектры КРС исходного и модифицированного ионами меди прозрачного образца MgAl₂O₄. Видно, что основные моды, связанные с колебаниями анионной и катионных подрешеток в исходном и облученном образцах, в целом повторяются. Моды, связанные с ADs помечены звездочкой [4]. При низких значениях волнового числа в облученных керамик наблюдаются новые моды КРС, интенсивность которых значительно выше основных колебательных мод. Данный эффект выражен существенно ярче при возбуждении 633 нм, близком по энергии к пику поглощения ППР, по сравнению с возбуждением 488 нм. Мы предполагаем, что усиление и/или возникновение новых колебательных мод в спектрах КРС обусловлено возбуждением ПРР в металлических наночастицах меди.

Таким образом показано, что ионная имплантация медью прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ приводит к модификации электронно-оптических свойств матрицы, связанных с радиационным отжигом анионных дефектов, образованием дефектов катионного перемешивания (ADs), а также с агрегацией ионов меди в наночастицы при флюенсе свыше 5×10^{16} см⁻². Установлено, что возбуждение поверхностного плазмонного резонанса когерентным излучением ведет к усилению мод КРС в диапазоне волновых чисел от 100 до 180 см⁻¹.

^{1.} Sepulveda J. L. et al., Window and dome technologies and materials Xii. – International Society for Optics and Photonics 8016 (2011) 801604.

^{2.} Kishimoto N. et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 166 (2000) 840.

^{3.} Ibarra A. et al., Journal of nuclear materials 336 (2005) 156.

^{4.} D'Ippolito V. et al., Journal of Raman Spectroscopy 46 (2015) 1255.

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ (Li, Cs, Rb, Ba) ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В Si И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ ON THE FORMATION OF METAL SILICIDE FILMS (Li, Cs, Rb, Ba) WITH IONIC IMPLANTATION IN Si AND SUBSEQUENT THERMAL ANNEALING

А.С. Рысбаев, М.Т. Нормуродов, Ж.Б. Хужаниёзов, Д.А. Нормуродов A.S. Rysbaev, М.Т. Normurodov, J.B. Khujaniyozov, D.A. Normurodov

Ташкентский государственный технический университет, 100095, Ташкент, Узбекистан, e-mail: <u>rysbaev@mail.ru</u>

The article presents the results of the Auger electron spectroscopy study of the formation of thin metal silicide films (Li, Cs, Rb, Ba) during low-energy ion implantation and thermal annealing. Studies by the SEM method of high resolution found that when implantation of Rb^+ ions with a dose of 10^{15} cm⁻², the formation of individual small islands of rubidium silicide with sizes of $10 \div 30$ nm is observed. With an increase in the implantation dose, they merge into larger (size $30 \div 100$ nm) islands.

Значительный интерес к исследованию силицидов, особенно наноразмерных пленок силицидов обусловлен большой потенциальной возможностью их применения в качестве материала низкоомных контактов, *p-n* – переходов, элементов кремниевых интегральных схем, что подтверждается интенсивным ростом публикаций по этой тематике [1,2]. Технология получения, структура и свойства силицидов металлов достаточно хорошо изучены [3]. В настоящее время бурно развивается направление по созданию тонкопленочных структур на поверхности кремния. Причем преимущество отдается системам «пленка – подложка», имеющим близкие значения параметров температурного кристаллической коэффициента решетки расширения. И Экспериментальные измерения проводили в приборе с анализатором типа сферического зеркала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов при давлении остаточных газов не более 10⁻⁷ Па [4,5]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы и Si (111) *n* и *p* – типа с удельным сопротивлением 6000 Ом см. В технологической камере проводилась очистка поверхности исследуемых термическим прогревом, электронной бомбардировкой, материалов ионным травлением, а также имплантация ионов Ва и щелочных элементов с энергией 0,5 – 5 кэВ, с различной дозой: от 10¹³ до 2·10¹⁷ см⁻². Очистку образцов Si проводили термическим прогревом в два этапа: длительно при температуре 1200 К в течении 60

159

мин и кратковременно при 1500 К в течении 1 мин., а также разработанным авторами новым способом очистки поверхности монокристаллов Si, который заключается в предварительной имплантации ионов Ва или щелочных элементов с низкой энергией и большой дозой в очищенный традиционным способом кремний, и в последующем кратковременном прогреве при 1550 К [6]. В результате внедренные атомы щелочных металлов удаляются из приповерхностной области Si, образуя соединения с атомами Si, C, O, S и др. и тем самым приводят к дополнительной очистке Si.





Рис. 1. Изменение Оже-спектра кремния при имплантации ионов $Rb^+c E_0=1\kappa$ эВ с различной дозой облучения D, см⁻²: 0 - кривая 1; 5·10¹³ - 2; 5·10¹⁴ - 3; 5·10¹⁵ - 4; 10¹⁶ - 5; 8·10¹⁶ - 6; 2·10¹⁷ - 7.

Рис. 2. Оже-спектры чистого Si(111) (кривая 1) и Si, имплантированного ионами Li⁺ с $E_0=1$ кэВ с различной дозой облучения D, см⁻²: 0 кривая 1; $5 \cdot 10^{13}$ - 2; $5 \cdot 10^{14}$ - 3; $5 \cdot 10^{15}$ - 4; 10^{16} -5; $1 \cdot 10^{17}$ - 6; $5 \cdot 10^{17}$ и прогрев при 1000 K - 7.

Изменения элементного и химического состава приповерхностной области Si при имплантации Ba и щелочных элементов нами исследовались методом электронной ожеспектроскопии (ЭОС). На рис. 1 приведены оже-спектры кремния имплантированного ионами Rb с $E_0=1$ кэB с различной дозой D, см⁻²: 0 - кривая 1; 5·10¹³ - 2; 5·10¹⁴ - 3; 5·10¹⁵ - 4; 10¹⁶ - 5; 8·10¹⁶ - 6; 2·10¹⁷ - 7. Как показывают спектры ЭОС при имплантации ионов Rb⁺ до дозы 10¹⁵ см⁻² пики характерные для Rb практически отсутствуют. Это вероятно связано с глубоким проникновением ионов Rb⁺ при малых дозах облучения (не исключено даже за счет каналирования). Начиная с дозы 5·10¹⁵ см⁻² (кривая 4) в спектре появляются оже-пики характерные для Rb при 28 эB, 31 эB, 57 эB, 76 эB, 106 эB и 114 эB при этом также присутствует основной низкоэнергетический пик кремния Si_{L2,3VV} при 92 эB. С увеличением дозы ионов Rb^+ D > 10¹⁶ см⁻² в спектре наблюдается превращение оже-пика Si_{L2,3VV} из синглентной формы в дублетную (рис.1, спектры 5-7). При этом сохраняются оже-пики Rb при 28, 31, 55,5 и 76 эВ (оже-переход N₅N_{1,2} N_{1,2}).

Такое изменение формы оже-пика кремния при 92 эВ мы полагаем связанным с образованием химического соединения атомов Rb с атомами Si. При этом связь осушествляется sp^3 -гибридизированными электронами Si с s-электронами Rb. Аналогичное раздвоение оже-пика кремния $Si_{L2,3VV}$ нами наблюдалось также при имплантации ионов Li⁺, Cs⁺ и Ba⁺. В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены ожеспектры Si(111), имплантированного ионами Li⁺ и Cs⁺ с энергией E₀=1 кэВ с различной дозой облучения.





Рис. 3. Изменение Оже-спектра кремния при имплантации ионов Cs^+ с $E_0=1\kappa$ эВ с различной дозой облучения D, см⁻²: 0 - кривая 1; 5·10¹³ - 2; 5·10¹⁴ - 3; 5·10¹⁵ - 4; 10¹⁶ - 5; 8·10¹⁶ - 6; 2·10¹⁷ - 7.

Рис. 4. Изменение Оже-спектра кремния при имплантации ионов $Ba^+c E_0=1$ кэВ с различной дозой облучения D, см⁻²: 0 - кривая 1; $5 \cdot 10^{13}$ - 2; $5 \cdot 10^{14}$ - 3; $5 \cdot 10^{15}$ - 4; 10^{16} - 5; $8 \cdot 10^{16}$ - 6; $2 \cdot 10^{17}$ - 7.

В работе проведена расшифровка оже-пиков для чистого Si и силицидов Li, Cs⁺, Rb и Ba, а также проведено их сопоставление со значениями энергий из литературы и данных расчета.

В виду отсутствия в литературе данных об оже-спектрах силицидов бария и щелочных элементов, дублетным оже-пикам для BaSi мы приписали переход типа $L_{2,3}(Si)V(BaSi)V(BaSi)$, а для пиков NaSi, LiSi и RbSi -переходы $L_{2,3}(Si)V(NaSi)V(NaSi)$, $L_{2,3}(Si)V(LiSi)V(LiSi)$ и $L_{2,3}(Si)V(RbSi)V(RbSi)$, соответственно. Следует отметить, что

соединение BaSi (а также соединения NaSi, LiSi и RbSi), образованные в имплантированном слое не соответствует правилу нормальной валентности (в противном случае должно было образоваться соединение Ba₂Si) и характеризуется укороченными расстояниями между атомами кремния, что свидетельствует о ковалентном типе связи Si-Si.

Барий, как в прочем, и все щелочные элементы, выступая в кремнии в качестве донора, оказывает стабилизирующее действие на sp³–конфигурации атомов кремния и тем самым упрочняет ковалентные связи Si-Si.

Согласно [7] в кристаллических структурах силицидов щелочных металлов (NaSi, KSi, RbSi, CsSi) атомы кремния образуют тетраэдрические изолированные группировки е электронной конфигурацией sp³, представляющие (Si₄)⁴ -полианионы, окруженные 16 атомами щелочного металла. Т.е. в данном случае характерно сочетание ионной связи (между атомами металлов и атомами кремния) с ковалентной связью между атомами Si. Однако, полученные нами ионно-имплантированные слои BaSi оказались более термически устойчивыми, чем пленки силицидов щелочных элементов.

Это вероятно является следствием того, что связь между атомами бария и Si является более ковалентной, чем связь между кремнием и щелочными элементами.

Таким образом, наблюдаемое нами при имплантации больших доз ионов щелочных и щелочно-земельных элементов, превращение оже-пика Si_{L2,3VV} из синглентной формы в дублетную мы полагаем связанным с образованием химического соединения между атомами Si и внедренной примеси. Впервые исследованиями методом РЭМ высокого разрешения установлено, что при имплантации ионов Rb⁺ с дозой 10^{15} см⁻² наблюдается формирование отдельных мелких островков силицида рубидия с размерами $10\div30$ нм. С увеличением дозы имплантации они сливаются в более крупные (размером $30\div100$ нм) островки, округлой формы с монокристаллической структурой. При этом между крупными островками наблюдаются неограненные мелкие островки с аморфной структурой. При дозе $6\cdot10^{16}$ см⁻² и прогреве при T = 900 К происходит полное слияние островков и формирование сплошной пленки силицида рубидия.

^{1.} Климов В.В. Наноплазмоника./ М.: Физматлит, 2009, с. 76-80.

^{2. &}lt;u>www.sciencedirect.com</u>

^{3.} Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. et al.// Thin solid films, 2004, Vol. 461, P. 141-147.

^{4.} Рысбаев А.С., Нормуродов М.Т., Насриддинов С.С. // Радиотехника и электроника. 1997. Т. 42. № 1. С. 125.

^{5.} Нормуродов М.Т., Руми Д.С., Рысбаев А.С. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. 1986. № 4. С. 70.

^{6.} Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж. Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р. Способ дополнительной очистки поверхности монокристаллов кремния. Патент №ІАР 05720. от 30.11.2018 г.

^{7.} Самсонов Г.В., Дворнина Л.А., Рудь Б.М. Силициды./ М.: Металлургия, 1979, с. 120-142.

STRUCTURAL AND TRANSPORT FEATURES OF CARBYNE LIKE FILMS, SYNTHESIZED BY IMPULSE PLASMA DEPOSITION ON METAL SURFACES

I.P. Ivanenko*, S.V. Krasnoshekov[#], A.V. Pavlikov*, Dvoryak S.V.[#], V.V. Khvostov*

* Physical Faculty of Lomonosov Moscow State University, 119991, Leninskie gory, 1, p. 2, Moscow, Russia [#] Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Leninskie gory, 1, p. 3, Moscow, Russia

Thin carbon films have many unique properties that are widely used from electronics to medicine [1]. Nowadays, there is a significant progress in an improvement of the technology of the films' synthesis in order to create films with predetermined properties. In the present work the low-temperature pulsed-plasma method with ion assistance was used for the deposition of carbon films [1]. The advantages of this method include are low substrate temperature (about 50° C), high sp¹ phase content, precise control of deposited thickness, high deposition rate, high adhesion to the substrate surface, simultaneous use of ion assistance, which allow generating a high density of sp¹ bonds. The obtained films consist of carbon atom chains oriented perpendicular to the surface of the metal substrate. The structure and electrical properties of these films were studied earlier in [2].

The aim of this work was to study and analyze the conductivity and emission mechanism of carbon films, as well as the analysis and study of nanostructures by comparing the measured and calculated spectra of Raman scattering (RS). For predicting the properties of the synthesized carbon structures, a wide range of techniques was used for the first time, including: tunneling spectroscopy (TS), Raman and IR spectroscopy, quantum chemical calculations, X-ray electron spectroscopy (XPS) and Auger spectroscopy.

The following metals were chosen as the substrate materials: Cu, Al, Mo, W, Re, Ta, Ag, Pt. This choice of these metal substrates is caused by a necessity providing a wide range of the work function of the substrate material. The minimum work function for tantalum is 4.2 eV, and the maximum for rhenium is 5.59 eV [3]. The second important factor is the ability to form chemical compounds (carbides) of a carbon film with substrate materials: Re, Ta, Pt, Mo, W. Studying the conductivity of a carbon film on metal substrates with different work functions can provide information about the influence of the metal – carbyn-like films interface on the structure of synthesized film in order to control the growth of the film by varying the frontier.

1. Structural features

Analysis of the structural features was carried out by IR and Raman spectroscopy methods by comparing the experimental and calculated spectra. The influence of impurities of oxygen and nitrogen on the shifts of the main peaks was studied as well, which was not previously studied in a recent work [4]. Experimental IR and Raman spectra of carbyne-like carbon films were obtained and analyzed. Theoretical modeling of the spectra of harmonic vibrations of polyine $(-C\equiv C-)_n$ and cumulene $(= C =)_n$ bonds between carbon atoms was carried out. The group characteristic frequencies were found out, and modeling with taking into account the nitrogen and oxygen atoms. The type of studied molecules is presented in Fig. 1.



Figure 1. The model of the molecules under study, the rightmost atom-nitrogen.

The terminal groups, as well as impurity atoms, were simulated by hydrogen atoms [2], afterwards they were partially replaced by oxygen and nitrogen, taking into account the experimental data obtained by using XPS.

2. Transport features

For obtaining the data on the conductivity of the hetero structures we used the TS technique implemented in a scanning tunneling microscope (STM) from the Femtoscan company [5], which makes it possible to obtain the I-V characteristics of the tunnel contact probe – studied structure. The total resistance of the metal-nanocarbon film-probe structure under study can be represented as follows:

$$\mathbf{R}_{\text{summ}} = \mathbf{R}_{\text{film}} + \mathbf{R}_{\text{tunnel}} + \mathbf{R}_{\text{bonder}} , \qquad (1)$$

where R_{film} is the resistance of the film, and R_{tunnel} is the resistance of the tunnel junction, and $R_{boundary}$ is the resistance of the metal-carbon interface. The differentiation of the I-V characteristic of the metal in the absence of a carbon film was carried out on the basis of the approach described by us earlier [2], which gives the appearance of a smooth symmetric parabola without oscillations. This corresponds to the Simmons formula for the case when the voltage across the gap is comparable with the work function of the material under study [6]. Oscillations observed in [2], which can be understood by the formation of charge density waves, are observed on the structure under study. Such oscillations allows to calculate the length of the linear fragments.

Thus, analyzing the I-V characteristics of heterostructures on different substrates, it is necessary to take into account the influence of the interface / substrate interface between the carbyn-like film and the tunnel emission between the probe/carbyn-like film. In general, the conductivity of the heterostructure metal substrate, the carbon structure and the probe consist of three components: first, the injection of electrons of the metal substrate into the carbon film; second, the conductivity of the carbon film; and, third, the tunneling of electrons into the probe.



To identify the determining conductivity mechanism of the hetero structure, all obtained I-V were constructed in Schottky and Fowler-Nordheim coordinates, which is shown in Fig. 2.

A potential barrier arised at the metal – carbon frontier is determined by the work function of the metal substrate and the Fermi level of the carbon film. The film thickness is about 200 nm, so the analysis of the influence of the resistance of the film itself on the conductivity of the entire hetero structure is hardly informative. Another conduction site is the tunnel barrier between the film surface and the microscope probe. In this case, a tunneling emission mechanism is possible, for its identification it is necessary to construct the current – voltage characteristic in the Fowler – Nordheim coordinates, which is shown in Fig. 2 in the right column.

On all used substrates, the above-barrier emission is observed taking into account the Schottky effect, since the straightening takes place only in these coordinates, which indicates the prevailing emission mechanism. In absence of substrate, the tunnel effect in the Fowler-Nordheim coordinates was detected, although the construction was carried out in the same range of applied voltages. This suggests that the determining mechanism of conductivity is the injection of electrons from a metal substrate. Thus, the main role in the conduction mechanism is

played by the substrate – carbon film frontier. The absence of regions with different conductivity mechanisms means that the analyzed carbon film contains chain structures with high conductivity.

A deviation from a clear linear dependence in the Schottky emission mechanism is observed in the range of small applied voltages. For films deposited on Al, Mo and Re, a Schottky emission mechanism is observed over the entire range of applied voltages, and for Cu in the range from 0.5 to 1.8 V, for Pt from 170 to 700 mV and for Ta from 320 to 1300 mV. This effect can be explained by the fact that an intermediate layer is formed between the substrate and the carbon film. If its potential takes the minimum values, then the contact can be considered as an ideal, but if the thickness of the transition layer is large enough a deviation from the linear dependence takes place, which was observed on the three substrates described above.

The minimum barrier height is observed for Re, and the maximum for Al (see Table 1). The obtained values of the barrier heights cannot be described on the basis of the relationship between the areas of the substrate and the nanocarbon film. It is known that the aluminum substrate does not form carbides, unlike molybdenum. As a result, leveling occurs, resulting in neutral contact.

substrate	substrate work	barrier height,
material	function, eV	eV
Re2000	5,59	0,46
Cu2000	4,4	0,47
Ta2000	4,94	0,48
Pt	5,3	0,53
Mo2000	4,2	0,54
A12000	4,33	0,56

 Table 1. Experimental values of the potential barrier obtained by analyzing the IV characteristics constructed in Schottky coordinates.

Bibliography:

[1] Guseva M.B., Babaev V.G., Novikov N.D., Alexandrov A.F., Khvostov V.V., Savchenko N.F., Bystrova N.A., New carbon materials for medical and ecological applications. Journal of Wide Bandgap Materials, 2002; 9(4): 273-2912.

[2] Khvostov V.V., Ivanenko I.P., Streletskii O.A., Novikov N.D., Yakunin V.G., Savchenko N.F., JETP Letters, №4, Vol. 97, pp.205-208, 2013

[3] Fomenko V.S., "Emission properties of materials", Kiev, Ed. "Naukova Dumka", 1981

[4] Babaev V.G., Guseva M.B., Savchenko N.F., Novikov N.D., Khvostov V.V., Flood P. //

Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies, 2004, No. 3, p. 16-27.

[5] http://www.nanoscopy.ru

[6] John G. Simmons. J. Appl. Phys. - 1963. - V. 34 238.

DIFFUSION BEHAVIOUR OF SELENIUM IMPLANTED INTO 6H-SiC SINGLE CRYSTAL AND POLYCRYSTALLINE SiC

ZAY Abdalla^{1,*}, TT Hlatshwayo¹, EG Njoroge¹, M Mlambo¹,

E Wendler², JB Malherbe¹

¹Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002 South Africa ²Institut fürFestkörperphysik, Friedrich-Schiller Universität, 07743 Jena, Germany

Diffusion of selenium (Se) implanted into 6H-SiC single crystal and polycrystalline SiC was investigated using Rutherford backscattering spectrometry (RBS), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Se ions of 200 keV were implanted into 6H-SiC and polycrystalline SiC wafers to a fluence of 1×10^{16} cm⁻² at room temperature. The implanted samples were annealed at temperatures ranging from 1000 to 1500 °C in steps of 100 °C for 10 hours. Implantation of Se at room temperature amorphized the near surface region of both samples. Annealing at 1000 °C resulted in the recrystallization of amorphized SiC layer. Annealing at 1100 °C caused diffusion of implanted Se in 6H-SiC while in polycrystalline it was observed after annealing at 1300 °C. This diffusion was towards the surface in both samples. Diffusion coefficients were estimated from the peaks broadening of the implantation profiles after isochronal annealing using RBS analysis.

ИМПЛАНТАЦИЯ Fe-57 В МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ Та и Мо: МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ MOSSBAUER STUDY OF THE IMPLANTATION OF Fe-57 IONS INTO METALLIC Ta AND Mo

<u>В.А. Андрианов¹</u>, К.А. Бедельбекова², А.Н. Озерной², М.Ф. Верещак², И.А. Манакова², А.С.Дегтярёва³

<u>V.A. Andrianov¹</u>, K.A. Bedelbekova², A.N. Ozernoy², M.F. Vereshchak², I.A. Manakova², A.S. Dektereva²

¹⁾НИИЯФ МГУ, Москва, 119991 ГСП-1, Россия, andrva22@mail.ru ²⁾ Институт Ядерной Физики, Алматы, 050032, Казахстан ³⁾ КазНИТУ им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Развитие атомной и термоядерной энергетики ставит перед материаловедами задачи создания новых конструкционных материалов. Изучение вопросов радиационной стойкости в условиях реакторного облучения удобно проводить посредством имплантации атомов на ускорителях заряженных частиц.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы фольги тантала и молибдена, подвергнутые облучению ионами ⁵⁷Fe. Оба материала являются конструкционными материалами, которые применяются в атомной энергетике. Облучение ионами ⁵⁷Fe позволяет проводить мессбауэровские исследования на атомах, непосредственно создающих радиационные повреждения.

Методика эксперимента и анализа экспериментальных данных. Исследуемые образцы представляли собой фольги Мо и Та толщиной 20 мкм. Фольги получались путем многократной холодной прокатки исходных массивных образцов чистотой не хуже 99.9. Рекристаллизационный отжиг проводился в вакууме 5.10⁻⁶ мм.рт.ст в течение 2 часов при температурах 800 - 1000 °C.

Облучение ионами ⁵⁷Fe с энергией 1 МэВ проводилось на ускорителе тяжелых ионов в Институте Ядерной Физики (г. Алматы). Ионы ⁵⁷Fe инжектировались из металлического железного диска, обогащенного до 95 % изотопом Fe-57. Плотность ионного тока поддерживалась в интервале 50 - 100 нА. Флюенс ионного потока составил 5×10^{16} ион/см².

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER. Дифрактограммы измерялись со стороны облученной поверхности, а также с обратной стороны в диапазоне углов $2\theta = (20 \div 90)$.

Мессбауэровские исследования проводились в двух режимах: 1) в стандартной геометрии на пропускание (МС) и 2) с регистрацией электронов конверсии из облученной поверхности материала (КЭМС). В первом случае мессбауэровские спектры содержали информацию о всех имплантированных атомах Fe-57. Отметим, что возможность данных измерений определялась малой толщиной исследуемых фольг, 20 мкм. Измерения проводились на спектрометре MS-110Em при комнатной температуре. Для регистрации излучения использовался резонансный сцинтилляционный детектор.

В случае КЭМС регистрировались только атомы Fe, находящиеся в поверхностном слое толщиной около 0.2 мкм. Толщина определяется глубиной выхода конверсионных электронов ⁵⁷Fe, имеющих энергии 7.3 – 13.6 кэВ. В работе использовался газовый пропорциональный счетчик электронов.

Профиль концентрации ионов ⁵⁷Fe, а также концентрация вакансий в мишени были рассчитаны с помощью компьютерной программы SRIM. Результаты расчета для Та и Мо приведены в Таблице 1. Отметим, что среднее число смещений на атом (CHA) составляет около 200. Это означает предельно сильное воздействие облучения на поверхность.

Материал	Проективный	Число	Общее число	СНА
	пробег, нм	вакансий/ион	смещенных атомов	
Та	272	7670	3.8×10^{20}	250
Мо	315	6579	3.3×10^{20}	165

Таблица 1 – Данные расчета программы STRIM.

На Рис. 1 приведена зависимость концентрации атомов Fe, имплантированных в танталовую фольгу, от расстояния до облученной поверхности, n_{Fe}(x) (кривая 1). Расчеты проведены с учетом распыления атомов матрицы. Коэффициент распыления Та равен 3.09 ат.Та/ион. Аналогичные кривые были получены и для Мо. Отметим, что максимальная концентрация Fe равна 2.6 ат.% для Ta и 2.4 ат.% для Мо.

На Рис. 1 также изображены вероятности выхода конверсионных электронов из фольги в зависимости от глубины поглощения мессбауэровского кванта 14.4 кэВ, (W_{CE}, кривая 2). Кривые 2 рассчитаны на основании выражений, приведенных в работах [1, 2], учитывающих выход К-конверсионных электронов, L-конверсионных электронов и Оже-электронов. Кривая 2 указывают, что спектры КЭМС содержат информацию



Рис. 1. Зависимость концентрации атомов Fe, имплантированных в танталовую фольгу, от глубины, $n_{Fe}(x)$ – кривая 1, правая ось Y. Кривая 2- вероятность выхода конверсионных электронов от глубины поглощения мессбауэровского кванта 14.4 кэВ (левая ось Y)

только о части имплантированных атомов Fe, расположенных непосредственно вблизи облученной поверхности.

Мессбауэровские спектры. В работе проводился согласованный анализ спектров конверсионных электронов и спектров на пропускание. Спектры КЭМС, как для Та, так и для Мо содержали уширенный синглет и сильно уширенный дублет. Можно ожидать, что дублет соответствует сильному искажению кристаллической решетки, а синглет менее искаженной фазе.

Параметры спектров приведены в Таблице 2. Дублет составляет 30-40 % интенсивности спектра КЭМС. При обработке спектров пропускания (MS) учитывалось, что они должны содержать спектр КЭМС, а также дополнительный вклад от глубоко расположенных атомов Fe. C учетом этого модель обработки содержала дублет КЭМС, и дополнительный синглетный спектр.

Спектры КЭМС показывают, что вблизи поверхности (x \approx 100 nm) присутствуют как «дублетная», так «синглетная» фазы. На больших глубинах преимущественно образуется «синглетная» фаза. Такое распределение фаз особенно характерно для Мо, для которого «синглетная» фаза в спектрах пропускания составляет 93%. Синглетная линия в спектре Мо имеет ширину G_s = 0.27 мм/с, что лишь незначительно превышает линию источника ⁵⁷Со в Мо. Это означает, что «синглетная» фаза в Мо отвечает атомам Fe, которые замещают атомы Мо в кристаллической решетке. Иными словами, даже

при сильном радиационном воздействие, (CHA=200), в матрице Мо в основном образуется твердый раствор замещения Fe в Mo.

В матрице Та «дублетная» фаза имеет заметную интенсивность в обоих измерения: в КЭМС спектре - 30%, и в МС – 22%. Это означает, что «дублетная» фаза присутствует почти на всей глубине имплантации. Известно, что атомы Fe не растворяются в Та при комнатной температуре при равновесных условиях. Следствием этого является уширение «синглетного» спектра КЭМС, а в случае спектра МС описание данного подспектра небольшим квадрупольным расщеплением QS= 0.17 мм/с. Вопрос идентификации фаз для Ta остается открытым. Перечислим возможные фазы: твердый раствор замещения Fe в α -Ta, фазы диаграммы Fe-Ta, Fe₂Ta и Fe₇Ta₆, а также β -Ta. Нельзя также исключить образование кластерных образований Fe+Ta+вакансии и частичную аморфизацию.

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров Та и Мо. IS – изомерный сдвиг (отн. α-Fe), QS – квадрупольное расщепление, G_S и G_D – ширины линий спектра, I – интенсивности подспектров в %. В скобках даны ошибки параметров.

	Синглет				Дублет			
Матрица	IS, mm/s	QS	G _s ,	I, %	IS, mm/s	QS,	G _D ,	I, %
		mm/s	mm/s			mm/s	mm/s	
Та, КЭМС	0.043 (15)	0	0.56 (5)	70	-0.22 (4)	0.71 (5)	0.65 (7)	30
Ta, (MC)	0.025 (20)	0.17(5)	0.26 (7)	78	-0.22	0.71	0.58	22
Мо, (КЭМС)	0.051 (4)	0	0.29 (5)	57	-0.06 (3)	0.44 (9)	0.6 (1)	43
Mo (MC)	0.038 (6)	0	0.27 (5)	93	-0.6	0.44	0.6	7

Заключение Проведенные исследования демонстрируют различное влияние ионного облучения на матрицы Мо и Та. При сильном радиационном воздействии, соответствующем СНА≈200 см./ат., в матрице Мо основной фазой является твердый раствор замещения Fe в Мо, который образуется в результате радиационного отжига. В матрице Та формируются 2-е сравнимые по интенсивности фазы. С учетом нулевой растворимости Fe в Ta, состав и структура этих фаз не определены. Для уточнения фазового состава имплантированного слоя необходимо проведение дополнительных исследований, чувствительных к поверхностным слоям толщиной около 0.5 мкм.

- 1. Г.Н. Белозерский, Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. Москва, 1990 г.
- 2. D. Liljequist, Nucl. Instr. and Meth. 160 (1979) 321.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF DEUTERIUM AND HELIUM RETENTION IN W AND Ta COATINGS DURING IRRADIATION WITH D⁺ OR He⁺ IONS

V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenko, Yu.E. Logachev, A.B. Tsapenko A.A. Skrypnik, and L.A. Gamayunova

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine, E-mail: <u>bobkov@karazin.ua</u>

The amount of deuterium and helium retention in the tungsten-coated end tantalum- coated composite structures and the shape of thermal desorption spectra were shown to be depended on the temperature of the sample that irradiated by the D^+ and He⁺ ions.

In this work we investigated the processes accompanying the implantation of deuterium and helium ions into composite structures with tungsten and tantalum coatings at elevated sample temperatures. This research is the extension of the work [1-4], in which comprehensive studies of the processes: formation of matrix radiation defects, capture, retention and thermal desorption of deuterium and helium that ion-implanted into the coating of multilayer composite systems at room temperature.

The studied coatings were produced by magnetron sputtering of W and Ta targets in Ar atmosphere at the pressure of 1.0 Pa and rate deposition 0.6 nm/s on a stainless-steel substrate with an intermediate Ti layer of less than 10 nm thickness pre-deposited on it at the temperature T = 600 K. Coating thicknesses were ~ 1.0 µm (W) and ~ 1.5 µm (Ta). They had a polycrystalline structure with the average grain size of ~ 60 nm. Samples were irradiated by 20 keV He⁺ or 20 keV D₂⁺ (10 keV D⁺) ion beams at a current density of ~ 5 µA/cm² up to doses $\Phi = (1.0 \text{ and } 2.0) \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Deuterium ions were implanted in coatings at the sample temperatures T_0 : 290, 370, 440, 470, 500, 570 and 670 K, and helium ions at the temperatures T_0 : 290, 370, 670, 770 and 870 K. For D⁺ ions (10 keV) and He⁺ (20 keV) mean projective ranges in coatings were about 60 nm, and total ranges ~ 160 nm. They were comparable for the studied ions and were significantly less than the coatings thicknesses. Profiles of W lattice radiation damages, generated by D⁺ and He⁺ ions, were identical and situated in the area of implanted ions.

Methods of thermal desorption spectrometry (TDS) and electron microscopy were used.

The thermal desorption spectra of deuterium from the tantalum coating of the composite structure irradiated by D⁺ ions with the same dose, but at different temperatures T_0 of implantation, are shown in Fig. 1 (curves 1 – 5). A noticeable release of deuterium from the tantalum coating begins at temperatures $T \le 690$ K and ends at $T \approx 1100$ K. The thermal desorption

spectra of deuterium has the peak with the temperature at maximum $T_{\rm m}$ close to 770 K. For the tungsten coating (see Fig. 2, curves 1 – 5) a noticeable release of deuterium begins at temperatures $T \le 520$ K and ends at $T \approx 1000$ K, and the peak in the spectrum of deuterium thermal desorption has a maximum at $T_{\rm m} \approx 645$ K.

0.12

0.10

0.08

0.06

0.04

0.02

0.00

200

400

600



Fig. 2. The spectra of the deuterium thermal desorption from the tungsten coating that irradiated by D⁺ ions (Φ_{D^+} , 2.0×10¹⁷ cm⁻²) at different temperatures of irradiation T_o , K: 1 – 290, 2 – 370, 3 – 440, 4 – 470, 5 – 500, $\alpha = 0.8$ K/s.

T,K

800 1000 1200 1400 1600

Fig. 1. The spectra of the deuterium thermal desorption from the Ta coating irradiated with D^+ ions $(\Phi_{D^+}, 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2})$ at different temperatures of irradiation T_0 , K: 1 – 290, 2 – 370, 3 – 470, 4 – 570, 5 – 670, and the spectra of the helium thermal desorption from the Ta coating irradiated with He⁺ ions $(\Phi_{\text{He}^+}, 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2})$ at different temperatures of irradiation T_0 , K: 1' – 290, 2' – 670, 3' – 870; $\alpha = 0.8$ K/s.

The spectra of helium thermal desorption from the tantalum coating irradiated by He⁺ ions at different temperatures T_0 are shown in Fig. 1 (curves 1 '- 3'). The noticeable release of helium from the tantalum coating depends on the temperature T_0 . For $T_0 \leq 370$ K, helium release begins mainly at $T \geq 680$ K, and for $T_0 \geq 670$ K it begins at $T \geq 1100$ K. The helium thermal desorption spectra have one-peak form with $T_m \approx 1670$ K. A noticeable release of helium from the tungsten coating begins at temperatures $T \geq 750$ K and ends at $T \approx 1700$ K. The peak in the thermal desorption spectrum of helium from the W coating has a maximum $T_m \approx 1540$ K.

The temperature range ΔT_t of release and the temperatures T_m of the peaks in the spectra of thermal desorption of He and D₂, as well as the concentrations *C* and the capture coefficients η of implanted gases for the coatings and temperatures T_o are shown in the Table.

The dependencies of the deuterium capture coefficient η_D on the temperature T_o of the sample at D⁺ ions irradiation are shown in Figure 3 for Ta coating (curve 1) and for W coating

(curve 2). A decrease of η_D with an increase of the sample T_o is observed for both coatings. In the studied ΔT_o range, a more significant (about 10 times) decrease in η_D was observed for the tungsten coating.

Figure 4 shows the dependencies of the helium capture coefficient η_{He} on the temperature T_{o} of the sample at He⁺ ions irradiation of Ta coating (curve 1) and of W coating (symbol \blacklozenge). For Ta coating, a slight decrease in η_{He} is observed with T_{o} increasing.



Fig. 3. The dependence of the capture coefficient of deuterium on the temperature T_o of the sample irradiated by D⁺ ions for the Ta coating – 1, and for the W coating – 2; $\Phi_{D^+} = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Fig. 4. The dependence of the capture coefficient of helium on the temperature T_o of the sample irradiated by He⁺ ions for the Ta coating – 1, and for the W coating – \blacklozenge ; $\Phi_{He^+} = 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Investigations of the microstructure of W coatings with deuterium or helium implanted at the room temperature have shown that in the coatings irradiated by D⁺ ($\Phi_{D^+} \le 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) or He⁺ ($\Phi_{He^+} < 7.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) ions the formation of interstitial dislocation loops and dislocation nets, with no formation of deuterium and helium bubbles take place. Helium bubbles with the mean diameter 2.5 nm were visible at $\Phi_{He^+} \ge 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [4]. In [5] at the elevated temperatures of irradiation helium bubbles in W foil were observed in addition to dislocation loops. The bubbles of about 5 nm were noticed at the irradiation at 873 K, dose $\Phi_{He}^+ = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Large bubbles ~ 20 nm in diameter are formed in addition to small bubbles at the irradiation at 1073 K and dose $\Phi_{He}^+ = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. It could assume that small bubbles also formed in the studied W and Ta coatings irradiated by He⁺at $T_0 = 870$ K and $\Phi_{He}^+ = (1-2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Composite	Ion	Condition		Parameters		ΔΤ Κ	TV
structure		<i>T</i> _o , K	$\Phi, 10^{17} \text{cm}^{-2}$	$C, 10^{17} \text{cm}^{-2}$	η,±10%	$\Delta I_{\rm t}, {\rm K}$	1 _m , K
	n +	•	2.0	0.44	0.000	50 0 1100	
SSt. +Ta		290	2.0	0.41	0.020	520 - 1100	770
	D^{-}	370	2.0	0.37	0.0185	450 - 1100	770
	D^+	470	2.0	0.26	0.013	480 - 1100	770
	D^+	570	2.0	0.15	0.0075	600 - 1100	770
	\mathbf{D}^+	670	2.0	0.1	0.005	690 - 1100	770
	He ⁺	290	1.0	0.85	0.85	650 - 1750	1660
	He^+	290	2.0	1.62	0.81	600 - 1750	1680
	He^+	370	1.0	0.85	0.85	680 - 1750	1660
	He^+	670	1.0	0.80	0.80	1100 - 1750	1680
	He^+	770	1.0	0.78	0.78	1100 - 1750	1680
	He ⁺	870	1.0	0.72	0.72	1100 - 1750	1680
SSt.+W	\mathbf{D}^+	290	2.0	1.2	0.06	450 - 1000	650
	\mathbf{D}^+	370	2.0	0.393	0.0181	400 - 1000	645
	\mathbf{D}^+	440	2.0	0.079	0.0039	460 - 1000	650
	D^+	470	2.0	0.052	0.0026	500 - 1000	645
	\mathbf{D}^+	500	2.0	0.039	0.0019	520 - 1000	650
	He ⁺	290	1.0	0.75	0.75	750 - 1700	1540
	He^+	290	2.0	1.44	0.72	750 - 1700	1560
	He^+	670	2.0	0.78	0.39	800 - 1700	1550
	He^+	670	1.0	0.40	0.40	800 - 1700	1540
	He^+	870	2.0	0.68	0.34	950 - 1700	1540
	He ⁺	870	1.0	0.35	0.35	950 - 1700	1540
		5.0				200 2100	10.0

Table. Parameters of capture and thermal desorption of deuterium and helium from Ta and W coatings

Conclusions. The effect of the temperature T_o of the sample during bombardment with D⁺ or He⁺ ions on the physical and structural properties of the Ta and W coatings of composite structures was investigated. The thermal desorption spectra of deuterium and helium from coatings into vacuum were analyzed, and the capture coefficients of these gases in coatings were determined. The capture coefficients of deuterium or helium in the studied coatings decrease with T_o of the samples increasing was observed when He⁺ or D⁺ ions were implanted into them. Compared to helium, deuterium accumulated in coatings with a capture coefficient about an order of magnitude less, and its release from samples into vacuum occurred at lower temperatures. The formation of the following types of radiation damage in Ta and W coatings was suggested: defects of vacancy type, interstitial dislocation loops, gas–vacancy complexes, and gas bubbles.

- V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, A.V. Onishchenko, E.N. Zubarev, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenko, Yu.E. Logachev, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 5 (2011) 806.
- V.V. Bobkov, R.I. Starovoitov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenko, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 8 (2014) 853.
- N.A. Azarenkov, V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenko, Yu.E. Logachev, L.A. Gamayunova, Problems of Atomic Science and Technology, Ser: Plasma Physics 106, No 6 (2016) 73.
- 4. V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenko, O.B. Tsapenko, A.O. Skrypnik, Yu.E. Logachev, L.A. Gamayunova, Problems of Atomic Science and Technology, Ser: Plasma Physics 118, No 6 (2018) 63.
- 5. H. Iwakiri, K. Yasunaga, K. Morishita, N. Yoshida. Journal of Nuclear Materials 283-287 (2000) 1134.

ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ МАГНИЯ В КРИСТАЛЛ LIF И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

IMPLANTATION OF MAGNESIUM IONS IN LIF CRYSTAL AND THEIR EFFECT ON THE DISTRIBUTION AND PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES AND COLOR CENTERS

<u>Л. И. Брюквина</u>¹, Н. А. Иванов², <u>L.I. Bryukvina</u>¹, N. A. Ivanov²

¹Институт лазерной физики СО РАН (Иркутский филиал), ул. Лермонтова 130А, 664033, Иркутск, Россия, <u>baikal@ilph.irk.ru</u> ²Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова 83, 664074, Иркутск, Россия ¹Institute of Laser Physics SB RAS (Irkutsk Branch), st. Lermontova 130a, 664033, Irkutsk, Russia, <u>baikal@ilph.irk.ru</u> ²Irkutsk National Research Technical University, st. Lermontova 83, 664074, Irkutsk, Russia,

To clarify the effect of implanted nanoparticles on the luminescence intensity of the color centers, ion implantation of the LiF crystal surface with Mg^+ ions was performed. Using the AFM method, it was shown that magnesium nanoparticles were formed in the crystal surface layer 60 nm thickness. Due to thermal annealing, self-organization of nanoparticles had been occurred with the formation of a quasi-periodic structure. Magnesium nanoparticles significantly increased the luminescence intensity of laser color centers.

Интерес к изучению взаимодействия света с поверхностью металлических наночастиц возник в связи с их ролью в развитии нанотехнологий после открытия некоторых оптических эффектов. Среди них, например, гигантское Рамановское рассеяние молекул, адсорбированных на поверхности наночастиц, увеличение сечения поглощения и интенсивности люминесценции молекулярных ионов вблизи наночастицы и другие. Известно, что свойства люминесцирующих точечных объектов, помещенных на металлические поверхности, сильно изменяются. Эти изменения происходит из-за взаимодействия между объектом свечения и коллективными колебаниями свободных поверхностных электронов в металле, называемыми поверхностными плазмон-поляритонами.

Механизмы формирования металлических наночастиц в диэлектрических матрицах и оптические свойства материалов представлены, например, в работах А. Л. Степанова [1,2]. Однако, вместо сложных гетерогенных материалов удобно использовать для изучения простые кубические кристаллы, например, щелочно-галоидные кристаллы. Нами была поставлена цель выяснения влияния имплантированных наночастиц магния на изменение оптических свойств центров окраски во фториде лития.

Имплантация в кристалл была проведена ионами Mg^+ с энергией 80 кэВ, плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см² в интервале доз от 2.2×10^{16} до 7.5×10^{16} ион/см² при комнатной температуре мишени, на которой крепились образцы. Расчетная глубина проникновения ионов магния в кристалл составляла около 60 нм. Стадии формирования наночастиц из имплантируемых ионов магния были такими же, как представлено на рис. 1 [2]. Об этом можно судить по результатам нашего эксперимента, представленным ниже.





Для имплантации был выбран кристалл LiF, выращенный на воздухе методом Киропулоса. Имплантируемая поверхность представляла собой естественный скол по плоскости спайности кубического кристалла. Изображения были получены с помощью атомносилового микроскопа ACM SOLVER P47-PRO. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме. Использовался кантилевер NSG01, предназначенный для полуконтактных исследований. На рис. 2 представлены поверхности исходного и имплантированного ионами магния образцов кристалла LiF.



Рис. 2. АСМ изображения образцов кристалла LiF: (a) – до имплантации, (б) - после имплантации ионами Mg^+ и последующего отжига при 900 К в течение 5 минут. Масштаб изображений $10x10 \text{ мкm}^2$.

Анализируя ACM изображения рисунка 2, можно отметить, что в результате имплантации на поверхности кристалла LiF образуются наночастицы магния размерами менее 1 мкм. Из анализа изображений в масштабе 5х5 мкм² можно сделать вывод, что эти частицы образованы из более мелких размером от 100 до 200 нм. Также можно отметить, что в результате самоорганизации наночастицы магния образовали квази-периодическую структуру на поверхности рис. 2 (б).

Анализируя оптические свойства имплантированного магнием кристалла [3], можно констатировать, что благодаря влиянию наночастиц магния интенсивность люминесценции имплантированного магнием слоя более, чем в ~ 2000 раз больше интенсивности люминесценции тяжело γ-облученного кристалла LiF с примесями магния (не более 1 вес% Mg) и гидроксила на длине волны 640 нм.

1. А.Л.Степанов, В.А.Жихарев, И.Б.Хайбуллин, ФТТ. 43 (2001) 733.

2. А.Л.Степанов, ЖТФ. 75 (2005) 1.

3. S.A. Nebogin, N.A. Ivanov, L.I. Bryukvina, N.V. Shipitsin, A.E. Rzhechitskii, V.L. Papernyi, Photonics and Nanostr.- Fundamentals and Appl. 29 (2018) 36.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОПЛЕНОК CdMeTe, CO3ДАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ CdTe МЕТОДОМ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ ELECTRON SPECTROSCOPY OF CdMeTe NANOSTRUCTURES CREATED ON CdTe SURFACE UNDER ION BOMBARDMENT

<u> \ddot{E} .С. Эргашов¹</u>, Б.Е. Умирзаков¹

Y.S. Ergashov¹, B.E. Umirzakov¹

¹ Ташкентский государственный технический университет, 100095 Ташкент, Узбекистан, e-mail: yergashev@mail.ru

An electronic structure of the CdMeTe nanostructures has been studied by a complex of the methods of secondary and photoelectron spectroscopy. Particularly, for the first time it has been shown that in the conductivity zone of the CdZnTe film there are maximums of the free electronic states for energies 3.5 and 4.4 eV relative E_v .

В последнее годы метод низкоэнергетической ионной имплантации часто используется для получения наноразмерных структур на поверхности и приповерхностной области полупроводников и диэлектрических пленок [1-4]. В частности, имплантацией ионов Ba^+ в CdTe в сочетания с отжигом получены нанопленки типа Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te [4]. Установлено, что плотности состояния валентных электронов и ширина запрещенной зоны нанопленок CdBaTe при d≤25-30 Å зависит от толщины пленок.

Данная работа посвящена определению параметров энергетических зон и изучению плотности электронных состоянии в валентной зоне и в зоне проводимости трехкомпонентных нанопленок $Cd_{1-x}Me_xTe$, полученных имплантацией ионов Ba и Zn в CdTe. В качестве объектов исследования использованы хорошо полированные и обработанные в травителе монокристаллы CdTe(100) n-типа с размерами 10x10x1 мм³. Основные исследования проводились при вакууме не хуже 10^{-7} Па с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) и измерением энергетических зависимостей коэффициентов вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) и интенсивности проходящего через образец света.

На рис.1. приведены спектры фотоэлектронов чистого CdTe(100) и CdTe(100) с нанопленкой Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te, снятых при hv=10.8 эВ. Из рис.1 видно, что структура спектров, т.е. плотность состояния валентных электронов матрицы и пленки резко отличается друг от друга. Наличие пиков, которые соответствует E_1 , E_2 и E_3 в спектре CdTe могут быт связаны гибридизацией 5р и 5s электронов Te c 5s и 4d электронами

179

Cd. В случае трехкомпонентной пленки в гибридизации электронов на ряду с электронами Cd и Te, будут участвоват 3d и 4s электроны Zn вследствие чего происходить перераспределение плотности состояния валентных электроны. Кроме этих пиков на спектрах содержится пики, связанные с наличием поверхностных состоянии (E_{nc}) и примесных уровней (E_{np}). Ширина спектра ΔE пленки на 0,2-0,3 эB меньше, чем ΔE матрицы.



Рис. 1. Фотоэлектронные спектры чистого CdTe(100) и CdTe(100) с нанопленкой $Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te$, снятых при hv=10.8 эВ

Расчеты показывают, что для СdTe $\Phi \approx 5,4$ эB, а для Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te – 5,6 эB. Положения пиков на спектре фотоэлектронов снятие при невысокой энергии фотонов (hv \leq 15-20 эB) соответствуют максимумам плотности энергии электронов валентной зоны [5]. На основе анализ спектров фото-, истинно-вторичных и упруго отраженных электронов. оценены параметры энергетических зон и плотности электронных состоянии валентной зоны и зоны проводимости (табл.). При расчетах за нуль принималась потолок валентной зоны E_v.

Из таблицы видно, что используя комплекс методов фото и вторичной электронной спектроскопии можно получить более полные информации об электронной структуре нанопленок сложного состава.

Данные таблицы позволяет построит примерную зонно-энергетическую диаграмму CdTe и пленки CdZnTe.
Зонно-энергетические параметры и энергетические положения максимумов в спектрах фото-, истинно-вторичных и упруго-отраженных электронов для CdTe и $Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te$, относительно потолка валентной зоны E_v

Исследуемый	Ф,	E _g ,	χ, эВ	УФЭС		Спектры ИВЭ		$dR/dE_p(E_p)$	
объект	эВ	эВ		Е _{св} ,	Интер-	E _c ,	Интер-	Е, эВ	Интер-
				эВ	претация	эВ	претация		претация
CdTe(111)	5.4	1.48	3.95	1	Enp	3,5	E _{c1}	1,5	$E_v \rightarrow E_c$
				-0,5	Enc	4,4	E _{c2}	4,3	$E_1 \rightarrow E_{c1}$
				-1	E_1				
				-1,8	-			5,5	$E_v \rightarrow E_B$
				-2,4	E ₂			8,1	$E_3 \rightarrow E_{c1}$
				-4,5	E ₃			11,2	$E_3 \rightarrow E_B$
Cd _{0.6} Zn _{0.4} Te	5.6	1.71	3.9	1.1	Enp	3	E _{c1}	1.8	$E_v \rightarrow E_c$
				-0.4	E _{nc}	4.2	E _{c2}	4.4	$E_1 \rightarrow E_{c1}$
				-1.2	E ₁			5.5	$E_1 \rightarrow E_{c2}$
									$E_2 \rightarrow E_{c1}$
				-2.3	E ₂			6.9	$E_2 \rightarrow E_{c2}$
									$E_3 \rightarrow E_{c1}$
				-3.7	E ₃			7.9	$E_3 \rightarrow E_{c2}$
									$E_4 \rightarrow E_{c1}$
				-5	E ₄				

Е_в – уровен вакуума.

Таким образом в данной работе методом низкоэнергетической ионной имплантации на поверхности монокристаллов CdTe (111) получены нанокристаллические фазы и нанопленки CdBaTe и CdZnTe и изучены их зонноэнергетические параметры и плотности занятых и свободных электронных состоянии. 1. Музафарова С.А., Мирсагатов Ш.А., Жанабергенов Ж. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 6. С. 1111–1116.

2. Umirzakova B.E, Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donaev S.B., Mavlyanov B.B. //Technical physics. 2013 V.58, N.9, P. 1383-1386.

3. Y.S. Ergashov, D.A.Tashmukhamedova, F.G. Djurabekova, B.E. Umirzakov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2016, Vol. 80, No. 2, pp. 138–140.

4. Muradkabilov D.M., Tashmukhamedova D.A., Umirzakova B.E. //Journal of Surface Investigation. 2013, V.7, N.5, P. 967–971.

5. Mukhtarov Z. E., Isakhanov Z. A., Umirzakov B. E., Kodirov T., E. S. Ergashev // Technical Physics, Vol. 60, No. 12, 2015.P.1880-1884.

SOLID-PHAZE RECRYSTALLIZATION OF IMPLANTED SILICON CONROLLED BY OPTYCAL DIFFRACTION METHOD

B. F. Farrakhov, Ya. V. Fattakhov, and M. F. Galyautdinov

Lab. of Medical Physics, Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029, Sibirsky tract, 10/7, Russia, e-mail: bulat_f@mail.ru

The results of the improvement of the method of laser diagnostics for investigating the heating dynamics, solid-state recrystallization, and melting of doped semiconductors directly during a pulse light annealing procedure are presented. This technique is based on recording Fraunhofer diffraction patterns from special periodic structures; it allows investigations of structural-phase transitions in ion-doped semiconductor layers simultaneously with sample temperature measurements with a high time resolution.

KDB-1 single-crystal silicon wafers with the (111) surface orientation and a thickness of 0.4 mm were chosen as the objects of study. The choice of this material was determined by both its wide application in electronics and comprehensive information on its thermal parameters in a wide temperature range [1].



Fig. 1. (a) The structure of the amplitude diffraction grating on the sample surface and (b) the diffraction pattern that was obtained when probing this grating with a He-Ne laser ($\lambda = 0.6328 \mu m$).

The ion implantation of P^+ ions samples through the grid was performed in the chamber of an ILU-3 ion-beam accelerator. Thus, an amplitude diffraction grating (DG) with a 50-µm period was formed. As a result, a periodic structure that consisted of amorphous-silicon cells with a size of 40 µm was formed on the surfaces of samples. These cells were separated by 10-µm-wide single-crystal silicon (Fig. 1a).

Due to a difference between the reflection coefficients for amorphous $R_a = 0.45$ and singlecrystal $R_{cr} = 0.37$ silicon, this structure can operate as an amplitude DG for the probing He-Ne laser beam ($\lambda = 0.6328 \ \mu m$) [2].



Fig. 2. (a) The topography of the phase grating of the sample measured with an atomic-force microscope and (b) a diffraction pattern that was obtained when probing this grating with a He-Ne laser ($\lambda = 0.6328 \ \mu m$).

A phase DG that was formed near the amplitude DG was used to record the temperature of the silicon wafers (Fig. 2a).

A phase DG with a period $d = 4 \ \mu m$ on the silicon- wafer surface was formed using the photolithography technique (Fig. 2a). The wafer surface was implanted with P⁺ phosphorous ions with an energy of 50 keV through a mask with open areas with a size of 2×2 μm . The surface was then etched in a 70% HF solution. Because of the difference between the etching rates of implanted and nonimplanted areas, a phase DG was formed on the surface.

During PLA, the LGN-111 laser beam (6 in Fig. 3) was incident on the surface of the sample 3 normal to it so that each DG occupies half of the laser-beam diameter. Here, silicon samples are used in which the amplitude and phase DGs with periods of 50 and 4 μ m, respectively, were created.

The beam of the first-order diffraction peak is directed by deflecting mirrors 5 to a FEU-84 photo-multiplier (PMT) (9) through a system of lenses and light filters (8). The assembly of light filters includes a set of SZS-23, SZS-25, and KS-14 glass light filters, two interference filters, and one polarization filter. A signal from the PMT and a photodiode (7) is converted by an analog-to-digital converter (L-Card ADC) and written in a computer. The PD-7 photodiode records the shape of a light pulse from xenon flash lamps. Samples were probed with an LGN-111 He-Ne laser. PLA was performed on the UOLP-1 apparatus by radiation from three xenon flash lamps.



Fig. 3. The diagram of the experimental setup for simultaneous laser diagnostics of solids under pulse light irradiation: (1) UOL.P-1; (2) xenon flash lamps; (3) sample; (4) reaction chamber; (5) reflecting mirrors; (6) LGN-111 He-Ne laser ($\lambda = 0.6328 \ \mu m$); (7) FD-7 photodiode; (8) light filters; (9) FEU-84; (10) frosted-glass screen; and (11) Casio EX-F1 high-speed digital camera.

The change in the intensity of the first diffraction peak from the amplitude DG makes it possible to determine the recrystallization rate and the moment of its completion, as well as the instant of the onset of melting of the sample surface [3]. The displacement $2\Delta x$ on the screen (10) of the fifth diffraction peaks from the phase grating shows the current temperature of a sample [4, 5].

Computer processing of PMT signals was used to determine the moments of SPR completion and the time of onset of local melting of the implanted semiconductor surface.



Fig. 4. (1) A signal of the intensity of the first diffraction maximum, obtained with the PMT under irradiation with (2) a light pulse with a duration of 970 ms and a power density of 140 W/cm², and (3) the temperature dynamics. The sample is (111) silicon implanted with P^+ ions with an energy of 50 keV.

Figure 4 shows the signal of a change in the diffraction efficiency of the amplitude grating and the graph of the temperature dynamics during PLA with a radiation power density of $P = 140 \text{ W/cm}^2$ and a pulse duration $\tau = 970 \text{ ms}$ (the sample was implanted with phosphorous ions with an energy of 50 keV). During the action of a light pulse, the solid-phase epitaxial recrystallization of the amorphous layer from the boundary with the undisturbed substrate occurs, as the implanted sample is heated to the local melting temperature.

The peaks in graph 1 (Fig. 4) are explained by the interference dependence of the reflection coefficient of the amorphous areas on the thickness of the amorphous film due to the superposition of the probing- laser rays that are reflected from the sample surface and the interface between the amorphous and crystalline silicon. During the epitaxial SPR, this interface moves toward the surface, thereby causing an interference change in the reflection coefficient of amorphous areas. Here, the first peak at the time t = 80 ms corresponds to the thickness of the amorphous layer, which is equal to $3\lambda/4n_a$ (na is the refractive index for amorphous silicon), the minimum corresponds to the thickness $\lambda/2n_a$, while the second peak at t = 470 ms corresponds to the thickness $\lambda/4n_a$. The moment at which the signal decreases to zero (t = 550 ms) indicates the completion of the SPR process of implanted areas.

REFERENCES

- 1. Y. Okada, Y.Tokumaru. J. Appl. Phys. 56 (1984) 314.
- 2. J.W. Goodman, Introduction to Fourier Optics, New York: McGraw-Hill, 1968.

3. M.F. Galyautdinov, B.F. Farrakhov, Ya.V. Fattakhov, M.V. Zakharov. Instrum. Exp. Tech. 53 (2010) 607.

4. M.F. Galyautdinov, B.F. Farrakhov, Ya.V. Fattakhov, M.V. Zakharov. Opt. Spectrosc. 107 (2009) 640.

5. A.N. Magunov, Lazernaya termometriya tverdykh tel (Laser Thermometry of Solids), Moscow: Fizmatlit, 2001.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ СВОБОДНЫХ ПЛЕНОК Si-Cu ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

SURFACE PROPERTIES MODIFICATION OF FREE SI-Cu FILMS BY IMPLANTATION ION OF ACTIVE METALS

З.А. Исаханов, И.О. Косимов, Б.Э. Умирзаков, А.Э. Нарбаев, Ш.Ф. Худайбердиева Z.A. Isakhanov, I.O. Kosimov, B.E. Umirzakov, A.E. Narbaev, Sh.F. Khudayberdieva

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А. Арифова, Ташкент, Узбекистан E-mail: <u>za.isakhanov@gmail.com</u> Arifov Institute of ion-plasma and laser technologies, Tashkent, Uzbekistan.

Изучено влияния имплантации ионов Ba⁺ на состав и электронные свойства свободной нанопленочной системы Si/Cu(111). Показано, что после прогрева ионно-имплантированного Si/Cu(111) формируется пленка Ba_xSi_{1-x} с избытком атомов Si.

The effects of implantation of Ba^+ ions on the composition and electronic properties of freestanding Si/Cu (111) nanofilm systems have been studied. It was shown that after heating ion-implanted Si/Cu (111), a $Ba_x Si_{1-x}$ film with an excess of Si atoms is formed.

В последние годы для разработки новых приборов микро, опто- и наноэлектроники часто используется наноразмерные многослойные гетероструктуры на основе массивных и свободных пленок Si. Для получения таких структур наряду с методами МЛЭ, ТФЭ и ГФЭ, широко используется метод низкоэнергетической ионной имплантации. В настоящее время имплантацией ионов с последующим отжигом получены нанопленки силицидов Co, Ba, Ni, Na, окисли и нитридов кремния на поверхности массивных пленок Si. Изучена состав, электронная и кристаллическая структура этих пленок [1-5]. Однако до сих пор процессы формирования наноразмерных силицидов металлов на поверхности свободных пленок Si практически не исследовались.

В данной работе впервые изучены влияния имплантации ионов Ba⁺ с вариацией энергий ионов от 0,5 до 10 кэВ и последующего отжига на состав, электронной, кристаллической структуры и электрофизические свойства нанопленок Si, выращенные на поверхности свободной пленки Cu(111).

Нанопленочная система Si/Cu(111), получена методом предложенной в [6]. Были использованы пленки Si с толщиной ~400 Å. После прогрева при T≈800 K на границе Si/Cu(111) образовался переходной слой Cu₂Si₃ с толщиной 50-70 Å [7]. В экспериментах использованы 4 одинаковых образцов имплантированными ионами Ba⁺ с разными энергиями при дозе насыщения равной $Д\approx 6\cdot 10^{16}$ см⁻². После имплантации ионов Ba⁺ проводился постимплантационный отжиг при T=800 K в течении ~2 часа.

На рис.1 приведены концентрационные профили распределения Ва по глубине Si трех образцов Si/Cu(111) имплантированных ионами Ba⁺ с энергиями $E_0=0.5$; 3 и 8

кэВ и отожженных при Т=800 К в течение ~2 часа. Видно, что при Е₀=0,5 кэВ после прогрева концентрация Ва на поверхности составляет ~50 ат.% и она до 20-25 Å практически не изменяется, анализ ОЭС показал. что И при этом преимущественно образуется соединение типа BaSi. При энергии E₀=3 кэВ образуется пленки Ва_{0.3}Si_{0.7} с толщиной d≈60-70 Å, а при Е₀=8 кэВпленка Ba_{0.2}Si_{0.8} с d≈80-100 Å. Во всех случаях, в поверхностных слоях содержались несвязанные



Рис. 1. Профили распределения атомов Ва^{*} по глубине Si/Cu(111) имплантированный ионами Ва⁺ и отоженной при T=800 К. Энергия ионов E_0 , кэВ: 1, 1–0,5; 2–3; 3–8.

атомы Si, а на границе раздела BaSi/Si образуется переходной слой с толщиной от 50 ($E_0=0,5$ кэВ) до120 Å ($E_0=8$ кэВ), где C_{Ba} уменьшается от определенного значения до нуля. Результаты сравнения показали, что толщина переходного слоя в случае тонкой свободной пленки Si существенно больше, чем в случае толстой пленки Si (рис.1, кривая 1). Отметим, что в случае толстой пленки Si постимплантационный отжиг можно было проводит до T≈1300 К. При этом образовался монокристаллический стехиометрический силицид BaSi₂. В случае свободной пленки Si-Cu увеличение температуры до 900 К приводило к усилению взаимодиффузий атомов Ba в систему Si-Cu, Cu в Si. При T≈950 К атомы Cu начинает диффундироваться к поверхности ионно-имплантационного слоя. При энергии ионов $E_0 \ge 5$ кэВ наблюдается диффузия Ba в область Si-Cu₂Si₃.

На рис.2 приведены оже-спектры в интервале энергий E=90-100 эВ (оже-линия L_{2,3}VV) для Si, для системы Si/Cu с пленкой BaSi толщиной 20-25 Å, а также для массивного Si(111) с пленкой BaSi₂ толщиной 20-25 Å.

Видно, что в спектре пленки BaSi полученной на поверхности Si/Cu имеется 2 пика при $E_2=91$ эВ и 96 эВ. Первый относится к Si, а второй пик -силициду BaSi. Наличие первого пика нами, в основном, объясняются наличием на поверхности BaSi несвязанных атомов Si (~5-10



Рис.2. Оже-спектры в интервале энергии E=90-100 эВ для: 1 – Si; 2 – BaSi; 3 – BaSi₂.

ат.%). По-видимому, при T≈800 К не все атомы Si входят в химический связь с атомами Ва. В случае толстой пленки Si имплантированного ионами Ва⁺ после прогрева при Т≈1200 К, формируется пленка BaSi₂ и на спектре появляется новый пик при E=94 эВ. В таблице приведены зонно-энергетические параметры, тип и параметры кристаллической решетки Si, удельное сопротивление для тонкой силицидной пленки созданной на поверхности свободной пленки Si/Cu и толстой пленки Si.

Таблица

Ba⁺→Si Тип пленки Т_{нагр.} Кристал. Тип E_g, χ, вК системы эΒ Структура Э В Тип a, Å Свободн. пленка d_{Si}=350 Е0=1кэВ 800 Ba0,5Si0,5+Si 0.3 _ поликр. _ $Д=6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ Å Массивн. пленка Si(111) Е0=1кэВ 800 BaSi+Si 0,4 поликр. $\Pi = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 1000 BaSi₂ 0,6 кубич. 5,9

Параметры энергетических зон и кристаллической решетки нанопленки силицида Ва, созданной имплантацией ионов в сочетании с отжигом.

Из таблицы видно, наличие в пленке BaSi некоторого количества несвязанных атомов Si приводит к сужению ширину запрещенной зоны силицида до 0,3-0,4 эВ. Для монокристаллической пленки BaSi₂ с хорошей стехиометрией значение E_g составляет ~0,6 эВ. Результаты эксперимента показало, что имплантация ионов Ba⁺ в свободную систему Si/Cu в сочетании с отжигом не позволяет получить однородные с хорошей стехиометрией нанопленки типа Ba_xSi_{1-x} . В частности в пленке BaSi содержится ~10 ат.% несвязанные атомы Si, и значение E_g составляет ~0,3 эВ.

Заключение

Таким образом при имплантации ионов активных металлов в свободные пленки Si-Cu с толщиной кремния d \leq 400 Å имеются следующие ограничения: энергия ионов E₀ должно быть меньше 4-5 кэB; постимплантационный отжиг необходимо проводить при T \leq 800 K. Пленки Ba_xSi_{1-x} имеют поликристаллическую структуру с некоторым избытком атомов Si.

[3]. D.N. Leong, M.A. Harry, K.J. Reeson, and K.P. Homewood, Appl. Phys. Letters 68 (1996) 1649.

[5] [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donaev S.B., Mavlyanov B.B. // Technical Physics Volume 58, Issue 9, September 2013, Pages 1383-1386].

^{[1].} F. Komarov, L.Vlasukova, M. Greben, O. Milchanin, J,Zuk, W. Wesch, E. Wendler, A. Togambaeva, Nukl.Instr. and Meth. 307 (2013) 102-106.

^{[2].} A.L. Stepanov, A.A/ Trifonov, Y.N. Osin, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin. Optoelectr. Adv. Mat.- Rapid Comm. (2013) V.7, № 9-10, P. 692-697.

^{[4].} Muradkabilov D.M., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov, B.E. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. Vol. 7, Issue 5, September 2013, Pages 967-971.

^{[6].} Исаханов З.А., Умирзаков Б.Е., Кодиров Т., Халматов А.С., Эргашов Ё.С. Патент., № IAP 05741, 25.12.2018. UZ.

^{[7].} Б.Е. Умирзаков, З.А. Исаханов, М.К. Рузибаева, З.Э. Мухтаров, А.С. Холматов // ЖТФ, 2015, Т. 85, вып.4. С. 123–125.

ФОРМИРОВАНИЕ ГЛУБОКИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ TiZr HA ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 МЕТОДОМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

FORMATION OF DEEP MODIFIED TIZ LAYERS ON THE SURFACE OF ZIRCONIUM E110 ALLOY USING HIGH-INTENSITY ION IMPLANTATION

<u>Е.Б. Кашкаров</u>^{*}, А.И. Рябчиков^{*}, М.С. Сыртанов^{*}, А. Обросов[#], С.А. Захарченко^{*} <u>E.B. Kashkarov</u>^{*}, A.I. Ryabchikov^{*}, M.S. Syrtanov^{*}, A. Obrosov[#], S.A. Zakharchenko^{*}

* Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Россия, e-mail: egor_kashkarov@mail.ru; # Бранденбургский технический университет, Котбус, Германия.

This work describes the effect of high-intensity low ion energy implantation on the structure and properties of the surface modified layer forming on zirconium alloy. The influence of irradiation dose on the microstructure, phase composition, thickness and mechanical properties of surface modified zirconium alloy were investigated.

Введение

Циркониевые сплавы получили широкое применение в ядерной энергетике благодаря низкому сечению захвата тепловых нейтронов, коррозионной стойкости в воде и водяном паре, а также приемлемым механическим характеристикам [1]. Из циркониевых сплавов изготавливают оболочки тепловыделяющих элементов (твэлов), дистанционирующие решетки сборок твэлов, а также трубы технологических каналов водо-водяных энергетических реакторов. Кроме того, ввиду высокой коррозионной стойкости, трещиностойкости, стойкости к циклическим нагрузкам и биологической инертности, циркониевые сплавы являются альтернативой титановым сплавам в медицине, в частности для изготовления стоматологических дентальных имплантатов [2]. Для модифицирования поверхности циркониевых сплавов с целью повышения их механических свойств, коррозионной стойкости и биологической совместимости используются различные методы, включающие осаждение функциональных защитных покрытий и облучение пучками заряженных частиц [3]. При этом формирование твердых растворов системы Ti-Zr является перспективным ввиду более высоких механических свойств и лучшей биосовместимости, чем у чистых Ti и Zr, а также эффекту памяти формы [4]. Одним из методов для формирования глубоких модифицированных слоев, которые могли бы обеспечить долгосрочную защиту сплава, является метод высокоинтенсивной имплантации металлических ионов низких энергий [5]. В глубина отличие от традиционных методов имплантации, где модифицированного слоя в основном определяется глубиной пробега ионов в

материале мишени, данный метод имеет ряд преимуществ: возможность модифицирования поверхности на глубину, превышающую проективный пробег ионов в материале на порядок, отсутствие проблем с адгезией модифицированного слоя, возможность формирования интерметаллидных фаз и твердых растворов с высокой концентрацией имплантированной примеси, отсутствие сложных ускорительных систем и др. Ввиду этого, исследование формирования глубоких модифицированных слоев на основе системы титан-цирконий методом высокоинтенсивной имплантации низкоэнергетичных ионов является актуальной И перспективной залачей материаловедения. Таким образом, целью настоящей работы было установление закономерностей влияния высокоинтенсивной ионной имплантации титана на структуру, состав и механические свойства циркониевого сплава Э110.

Материал и методы исследования

В качестве материала мишени для имплантации использовались образцы размером $20 \times 20 \times 2$ мм из холоднокатаного листа циркониевого сплава Э110. Подготовка поверхности осуществлялась в несколько этапов: механическая шлифовка и полировка до средней шероховатости $R_a = 80$ нм, и промывка в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 15 мин. Модифицирование поверхности осуществлялось методом ионной имплантации при плотностях ионного тока 120 и 170 мА/см² и длительности импульсов 4 и 5 мкс (частота 10^5 имп/с). Для формирования высокоинтенсивного пучка металлических ионов была использована уникальная система плазменно-иммерсионной экстракции ионов из плазмы дугового разряда с их последующей баллистической фокусировкой в дрейфовом пространстве [6]. Имплантация проводилась в диапазоне температур 650-720 °C. Температура образца контролировалась с помощью термопары, закрепленной на обратной стороне образца. Доза облучения варьировалась от $5,4\times10^{20}$ до $9,6\times10^{20}$ ион/см². Микроструктура и фазовый состав были проанализированы методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Твердость была измерена методом наноиндентирования при нагрузках 5 и 50 мН.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализа кристаллической структуры образцов сплава Э110, подвергнутых высокоинтенсивной ионной имплантации, приведены на рис. 1. Анализ дифрактограмм показал, что в результате модифицирования поверхности формируются фазы на основе твердого раствора циркония с титаном α–(Ti,Zr) с гексагональной плотноупакованной структурой. В образцах, имплантированных при плотности тока 120 мА/см² формируются твердые растворы различной стехиометрии Zr_{0.5}Ti_{0.5} и

 $Zr_{0,7}Ti_{0,3}$. В образце, имплантированном при плотности тока 170 мА/см², образуется твердый раствор на основе фазы со стехиометрией близкой к $Zr_{0,6}Ti_{0,4}$, что подтверждено данными энергодисперсионного анализа (не приведены в тезисе). На рис. 26 приведена микроструктура поперечного шлифа образца, имплантированного титаном при плотности ионного тока 120 мА/см² (5,4×10²⁰ ион/см²). Анализ СЭМ изображений показал, что сформированный модифицированный слой имеет пластинчатую микроструктуру, размер пластин варьируется от 0,1 до 0,6 мкм.



Рисунок 1. Дифрактограммы образцов циркониевого сплава, подвергнутового высокоинтенсивной имплантации (слева) и микроструктура поперечного шлифа образца с TiZr слоем, сформированным при дозе 5,4×10²⁰ ион/см² (справа).

Анализ профилей распределения элементов по глубине показал, что повышение дозы ионной имплантации приводит к увеличению глубины легированного слоя титана от 6 до 13 мкм (см. рис. 2). Градиентное распределение титана наблюдается для всех режимов ионной имплантации, что обусловлено термическими и радиационностимулированными процессами диффузии титана в циркониевом сплаве, в процессе ионной имплантации.



Рисунок 2. Профили распределения элементов, полученные методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего.

Для анализа механических свойств была измерена твердость сформированных модифицированных слоев TiZr. Результаты измерений приведены в табл. 1. Твердость образцов, имплантированных титаном, увеличивается по сравнению с необработанным сплавом циркония. Наблюдается тенденция к увеличению твердости модифицированного слоя с увеличением дозы имплантированного титана. Повышение твердости сплава до 4–6 ГПа обусловлено формированием твердых растворов (Ti,Zr) и мелкой пластинчатой микроструктурой TiZr слоя. Также небольшое влияние (при нагрузке 5 мН) могут оказывать оксидные и/или карбидные соединения, образующиеся на поверхности модифицированного сплава.

Таблица 1. Значения твердости образцов.

Образец	Нагрузка 5 мН	Нагрузка 50 мН
Исходный Э110	3,2±0,5 ГПа	2,5±0,2 ГПа
$D = 5,4 \times 10^{20}$ ион/см ²	5,9±0,8 ГПа	4,0±0,4 ГПа
$D = 6,8 \times 10^{20}$ ион/см ²	5,2±0,6 ГПа	4,1±0,5 ГПа
$D = 9,6 \times 10^{20}$ ион/см ²	6,3±0,6 ГПа	4,6±0,8 ГПа

Заключение

Показана возможность формирования глубоких имплантированных слоев при высокоинтенсивной имплантации низкоэнергетичных ионов титана в циркониевый сплав Э110. Импульсный пучок ионов титана с частотой 10^5 имп/с, длительностью импульса 4–5 мкс и плотностью тока 120-170 мА/см² был получен методом плазменноиммерсионной экстракции ионов из плазмы дугового разряда постоянного тока с последующей баллистической фокусировкой ионов в дрейфовом пространстве. В результате ионной имплантации на поверхности сплава был сформирован модифицированный слой TiZr с пластинчатой микроструктурой, толщина которого варьировалась от 6 до 13 мкм в диапазоне доз облучения (5,4–9,6)× 10^{20} ион/см². Установлено, что в модифицированном слое формируются твердые растворы на основе α –(Ti,Zr) фаз различной стехиометрии. Показано увеличение твердости циркониевого сплава при формировании TiZr слоя.

^{1.} A. Zielinski, S. Sobieszczyk, Intern. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 8619.

^{2.} С.И. Смольянинов, В.Э. Гинзбург, С.С. Камышов. Сравнительная характеристика сплавов титана и циркония // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. – 2015. – № 7-6. – С. 55-60. 3. К.А. Terrani, J. Nucl. Mater. 501 (2018) 13-30.

^{4.} Y. Li, Y. Cui, F. Zhang, H. Xu, Scr. Mater. 2011, 64, 584-587.

^{5.} A.I. Ryabchikov, P.S. Ananin, S.V. Dektyarev, D.O. Sivin, A.E. Shevelev, Vacuum 143 (2017) 447-453.

^{6.} A.I. Ryabchikov, E.B. Kashkarov, N.S. Pushilina, M.S. Syrtanov, A.E. Shevelev, O.S. Korneva, A.N. Sutygina, A.M. Lider, Appl. Surf. Sci. 439 (2018) 106–112.

XAFS STUDY of Zn ION IMPLANTED and THERMO OXIDIZED SAPPHIRE

Evgeniy Khramov¹, <u>Vladimir Privezentsev^{2, 3*}</u>, and Alexander Palagushkin³

 ¹ Kurchatov synchrotron radiation source, National Research Center "Kurchatov Institute", 123182 Moscow, Russia
² Valiev Institute of Physics & Technology, Russian Academy of Sciences, 117218 Moscow, Russia,
³ National Research Center "Institute of System Analysis, Russian Academy of Sciences", 117218 Moscow, Russia,
*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

INTRODUCTION

The properties of ZnO nanoparticles (NPs) in transparent matrixes are widely investigated because of its possible application in modern opto- and microelectronics devices [1], since ZnO is a direct-band material with gap of 3.37eV and has a large exiton binding energy of 60meV. There are several attempts to form ZnO NPs in sapphire by Zn implantation and thermal oxidation [2–5]. Here we present the XAFS investigation of phase transformation in Zn ion implanted and oxidized Al₂O₃ during NP formation.

EXPERIMENTAL

Single crystal sapphire substrates with (-1012) orientation were implanted by ${}^{64}Zn^+$ ions with a dose of 5×10^{16} cm⁻² and energy of 100keV. To avoid the substrate significant heating effect the ion beam current density was less than 0.5μ A/cm². Than, the substrates were subjected to isochronous annealing during 1h in oxygen media in temperature range 400-1000°C with a step of 100°C. XAFS experiments were carried out at the "Structural Materials Science" beamline of Kurchatov synchrotron radiation source [6, 7]. Zn K-edge EXAFS spectra were measured in fluorescent mode. Si (111) channel-cut monochromator was used for energy scanning; energy resolution was $\Delta E/E=2\cdot 10^{-4}$. Incident beam intensity was measured with free-air ionization chamber connected to Keithley 6847 picoammeter. Fluorescence intensity was measured with Amptek X-123SDD Si drift detector. Primary processing of XAFS spectra was carried out in terms of IFEFFIT software package [8, 9]. Normalized EXAFS oscillations were k²-weighted and analyzed in 2÷11 Å⁻¹ k-range.

RESULTS AND DISCUSSION

On Fig.1, a Zn K-edge XANES data for Zn implanted and oxidized at 600° C Al₂O₃ substrate (denoted ZnAl600), the references (ZnO, ZnAl₂O₄, Zn) and a fit of ZnAl600 with linear combination of ZnAl₂O₄ and Zn references are presented. On this Fig. one can see the reveal unusual two-peak near-edge spectrum peculiar to tetrahedral sites in spinel structure [10].

However, low intensity of oscillations and additional maximum of the derivative (Fig.1, b) at the absorption edge indicate the presence of Zn in another, less oxidized state. On this Fig. the maxima for metal and spinel are shown with dotted lines. Linear combination fit (Fig.1, a) of ZnAl600 XANES spectrum with Zn and ZnAl₂O₄ references in the range of 9640-9680eV suggest the ratio of molar fractions to be Zn: $ZnAl_2O_4$ =(0.44:0.56)±0.02. EXAFS data (Fig. 2) confirm the assumption about the nature of Zn species based on XANES – intensive peaks attributed to first and third coordination spheres in spinel structure are observed, similarly to ZnAl₂O₄ reference. However, additional maximum, which should be Zn-Zn in metal, is shifted relative to position of Zn-Zn peak for Zn metal reference, which may be due to limitations of EXAFS Fourier transform as a representation instrument for local distribution of atoms in case





Fig.1. a) Zn K-edge XANES spectra for the sample (ZnAl600) and for the references ZnO, ZnAl₂O₄, Zn; b) derivatives of XANES spectra.

Fig.2. Zn K-edge EXAFS data for the sample (ZnAl600) and for the references ZnO, $ZnAl_2O_4$ and Zn.

of multiple chemical states for one element in one sample.

EXAFS Fourier transform fit (Fig. 3 and Table 1) does not clearly confirm the presence of metallic Zn-Zn coordination ($R_{Zn-Zn} \approx 2.6$ Å). In both cases of kw = 2 and 3, reasonable fit parameters in the shortest range of interatomic distances including all significant peaks (1 to 3.8 Å) can be accepted involving the structure model of the spinel only, without adding the first coordination sphere of Zn metal structure ($R_{Zn-Zn} \approx 2.6$ Å) to it. This, however, does not contradict the probable formation of small Zn particles. Addition of Zn coordination sphere to

the model also leads to acceptable fit with Zn-Zn coordination number of 2 and large Debye factor of ~0.01; R factor is reduced to 2.5%, other parameters are not influenced, except for Zn-Al and Zn-O2 coordination numbers, which are reduced to ~1. Probable reasons for the insensitivity of the fit to the presence of Zn metal are small particle size for both phases (e.g. Zn-O coordination number is 1.6, while the bulk value for $ZnAl_2O_4$ is 4) and a complicated structure of the second EXAFS peak, which is influenced by 3 close but different interatomic distances (Zn-O, Zn-Al and Zn-Zn).

Table 1. The results of Zn K-edge EXAFS fit for the sample ZnAl600 involving ZnAl₂O₄ structure model. R-range 1.0 – 3.8 Å, k-range 2-11 Å⁻¹, kw=2; R_f =3.0%, e_0 =0.25 eV.

Scattering path	Ν	R, Å	$\sigma^2, Å^2$
Zn-O1	1.6	1.94	0.0039
Zn-Al	1.8	3.29	0.0039
Zn-O2	1.9	3.04	0.0034
Zn-Zn	1.1	3.49	0.0073



Fig.5. Zn K-edge EXAFS data for the sample (ZnAl600), fitted in the range R = 1.0 - 3.8 Å

CONCLUSION

Based on XANES data we suggest an interaction between implanted Zn atoms and Al_2O_3 support. ZnAl600 sample contains Zn in two different states: ZnAl₂O₄-like local structure and Zn metal (presumably, in the form of NPs). Zn is almost evenly distributed between these two states. Compared to bulk references, the intensities of all EXAFS peaks for ZnAl600 is heavily

reduced, which indicates that both Zn-containing species (Zn-like and ZnAl₂O₄-like) are nanosized, especially Zn metal species which are clearly observed by XANES only and cannot be detected by EXAFS. Since according to XANES, the fraction of Zn^0 is nearly 50%, we suggest the formation of very small Zn^0 clusters consisting of 2-3 chemically bound atoms.

REFERENCES

1. C.W. Litton, T.C. Collins, D.S. Reynolds. Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley, Chichester, 2011.

2. X. Xiang, X.T. Zu, S. Zhu, Q.M. Wei, C.F. Zhang, K. Sun, L.M. Wang, Nanotechnology 17 (2006) 2636.

3. X.H. Xiao, F. Ren, L.X. Fan, G.X. Cai, C.Z. Jiang, Nanotechnology 19 (2008) 325604

4. J.X. Xu, X.H. Xiao, F. Ren, C.Z. Jiang, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 268 (2010) 2702.

5. V.V. Privezentsev, V.S. Kulikauskas, A.N. Palagushkin, E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko,

A.A. Batrakov, S.N. Ksenich, Sol.-St. Phen. 242 (2016) 396.

A. Chernyshov, A. Veligzhanin, Y. Zubavichus, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 603 (2009)
95.

7. N.N. Trofimova, A.A. Veligzhanin, V.Y. Murzin, A.A. Chernyshov, E.V. Khramov, Y.V.

Zubavichus, Y.L. Slovokhotov, V.N. Zabluda, I.S. Edel'man, Nanotechnol. Russ. 8 (2013) 396.

8. M. Newille, J. Synchrotron. Rad. 8 (2001) 322.

9. B. Ravel, J. Synchrotron. Rad. 12 (2005) 537.

10. D.R. Neuville, D. de Ligny, L. Cormier, G.S. Henderson, J. Roux, A.M. Flank, P. Lagarde, Geochim. et Cosmochim. Acta, 73 (2009) 3410.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДИСЛОКАЦИОННУЮ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В САМОИМПЛАНТИРОВАННОМ КРЕМНИИ INFLUENCE OF ION IMPLANTATION AND HEAT TREATMENT REGIMES ON DISLOCATION-RELATED PHOTOLUMINESCENCE IN SELF-IMPLANTED SILICON

<u>Д.С. Королев</u>¹, А.Н. Терещенко^{1,2}, А.А. Никольская¹, А.Н. Михайлов¹, А.И. Белов¹, Д.И. Тетельбаум¹ <u>D.S. Korolev</u>¹, A.N. Tereschenko^{1,2}, А.А. Nikolskaya¹, А.N. Mikhaylov¹, А.I. Belov¹, D.I. Tetelbaum¹

¹ Университет Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород, Россия, dmkorolev@phys.unn.ru; ² Институт физики твердого тела РАН, ул. Ак. Осипьяна, 2, Черноголовка, Россия

The regularities of ion synthesis of dislocation-related luminescence centers in silicon are investigated. By varying the regimes of additional irradiation with boron ions, as well as the conditions of subsequent heat treatment, we obtained an increase in the luminescence intensity, as well as a shift of the temperature dependence maximum towards higher temperatures.

Создание нового поколения устройств коммуникационной техники требует разработки систем обработки и передачи данных, обладающих повышенным быстродействием по сравнению с существующими аналогами. Эффективным решением этой проблемы является использование оптоэлектроники и интегральной оптики. При этом должна обеспечиваться совместимость создаваемых гибридных интегральных схем с традиционной кремниевой технологией. Кремний в силу своей непрямозонности обладает крайне низкой эффективностью собственной люминесценции, что не позволяет непосредственно использовать его в качестве источника излучения. Перспективным подходом для решения этой проблемы служит использование дислокационной люминесценции (ДЛ), одна из линий которой – D1 (~ 1,5 мкм) – обладает наибольшей температурной стабильностью из всех линий ДЛ и, что наиболее важно, попадает в область максимума прозрачности волоконной оптики. Наиболее технологичным способом формирования центров ДЛ является облучение кремния ионами Si⁺ (самоимплантация) с последующим высокотемпературным отжигом [1]. Однако, возможное практическое применение ограничивается сильным температурным гашением линии D1.

Одна из моделей излучения линии *D1* основывается на том, что за люминесценцию ответственны центры, в состав которых входят собственные междоузельные атомы, а также примеси и дефекты, находящиеся в атмосферах

дислокаций. Варьируя состав этих атмосфер, возможно модифицировать и излучательные свойства центров *D1*.

Ранее нами было обнаружено усиление интенсивности линии *D1* ДЛ при дополнительном ионном легировании бором [2]. В данной работе рассмотрены пути улучшения температурной стабильности линии *D1* путем дополнительного ионного облучения и вариации условий термообработки.

Образцы с ДЛ формировались путем имплантации ионов Si⁺ с энергией 100 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² в пластины кремния КЭФ-4,5 (100). При этом предпринимались меры по стабилизации ионного тока и предотвращению повышения температуры во время облучения. Облученные образцы подвергались отжигу при температуре 1100 °C (1 час) в окислительной атмосфере. Синтезированные образцы обладали фотолюминесценцией при 77 К в области ~ 1.5 мкм, соответствующей линии *D1* ДЛ. Однако, при измерении температурной зависимости интенсивности ДЛ таких образцов в интервале температур 6-200 К было выявлено сильное температурное гашение при температурах выше 20 К.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение влияния ионной имплантации бора с последующим отжигом в образцы, в которых дислокации формировались путем имплантации ионов кремния в подложки кремния с последующим отжигом в окислительной атмосфере. Образцы с синтезированной дислокационной структурой облучались ионами B^+ с энергией 50 кэВ и дозами в интервале 1.10^{15} - 3.10^{17} см⁻². Постимплантационный отжиг образцов проводился последовательно при температурах 600, 700 и 800 °C (по 30 мин).

На рисунке 1 показаны температурные зависимости интенсивности линии D1 ДЛ для образцов, в которых дислокационная структура формировалась путем облучения ионами Si⁺ с последующим отжигом, после дополнительной имплантации B⁺ с различными дозами и отжига при 800 °C. Видно, что дополнительная имплантация приводит к возрастанию интенсивности люминесценции относительно не облученного бором, но отожженного в тех же условиях образца, и появлению второго максимума на температурной зависимости при T ~ 70 K. Температурное гашение этого максимума происходит в более широком интервале температур по сравнению с максимумом при T ~ 20 K. Однако, при 200 K для всех доз B⁺ линия D1 гаснет практически полностью.

Для дальнейшего улучшения температурной зависимости была применена методика внешнего алюминиевого геттерирования (AlG), позволяющая уменьшить концентрацию центров безызлучательной рекомбинации. AlG проводилось следующим

образом: нанесение слоя Al (~ 2 мкм), затем термообработка в инертной атмосфере (Ar + H₂): выдержка при 830 °C (2 ч) с последующим равномерным охлаждением до 300 °C в течение 3 ч. Исследование температурной зависимости интенсивности линии *D1* после AlG выявило смещение максимума ДЛ в область температур порядка 100 К только для образцов, подвергавшихся облучению бором. При этом форма температурной зависимости практически не зависит от дозы имплантированного бора.



Рисунок 1. Зависимость интенсивности максимума линии *D1* от температуры (кривые нормированы на интенсивность при 6 K) для образцов, облученных B⁺ с различными дозами. Также приведена зависимость для образца без легирования B⁺, но после аналогичного отжига.

Рассмотрим, с чем может быть связано такое температурное поведение люминесценции исследуемых образцов. Ранее нами была предложена модель [3], согласно которой высокотемпературные максимумы на температурной зависимости связаны с термическим высвобождением носителей заряда с вносимых имплантацией бора комплексов и переносом их на центры D1. Это приводит к повышению интенсивности ДЛ в области второго максимума с повышением температуры. В отсутствие AIG температурное поведение ДЛ определяется конкуренцией двух факторов, роль которых зависит от дозы бора – внесением центров, посредством которых происходит «подкачка» центров ДЛ, и внесением центров безызлучательной рекомбинации, гасящих ФЛ. Процедура геттерирования изменяет дефектно-примесный состав слоя с ДЛ, в частности, снижает концентрацию неконтролируемых примесей, с которыми связан эффект гашения ФЛ. Благодаря этому положительное влияние легирования бором проявляется сильнее. Такое влияние в случае AlG наблюдается уже при наименьшей используемой дозе бора, так что дальнейшее увеличение дозы уже не приводит к существенным изменениям. При этом практически важно, что интенсивность линии D1 ДЛ при температуре 200 К совпадает с интенсивностью при гелиевых температурах.

Наиболее интересный результат получен при дополнительном отжиге образца, легированного бором с максимальной использованной дозой $(3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2})$ и прошедшим серию отжигов при 600-800 °C, в условиях, аналогичных использованным при AlG, но без нанесения Al. Температурная зависимость линии *D1* ДЛ для таких образцов (рисунок 2) сильно отличается от зависимостей для исходного образца до и после геттерирования: после сильного гашения с повышением температуры до 60-70 К появляется интенсивный максимум при 160 К, и измеримая люминесценция сохраняется практически до комнатной температуры. Вероятно, для такого режима роль внутреннего геттера играет слой с высокой концентрацией дефектов, расположенный за пределами ответственного за ДЛ слоя, и его эффективность даже выше по сравнению с AlG.



Рисунок 2. Температурная зависимость интенсивности линии *D1* ДЛ для образца, в котором дислокации получены путем имплантации ионов Si⁺ и отжига 1100 °C, дополнительно облученном ионами B⁺ с дозой 3 · 10¹⁷ см⁻², после последовательных отжигов при 600, 700 и 800 °C (по 30 мин), дополнительно отожженный при 830 °C (1 ч) с медленным охлаждением.

Исследование механизма данного эффекта требует отдельного изучения. Обнаруженный эффект открывает новые возможности для доведения излучательных свойств кремния с ДЛ до практического применения в кремниевой оптоэлектронике.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (№ 16.2737.2017/4.6), а также частично при поддержке РФФИ (№ 17-02-01070) и стипендии Президента РФ (СП-1147.2018.3).

1. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Шек, Д.И. Тетельбаум, ФТП 41 (2007) 555.

2. А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.С. Королев, А.О. Тимофеева, В.К. Васильев, А.Н. Шушунов, А.И. Бобров, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум, Е.И. Шек, ФТП 48 (2014) 212.

3. А.Н. Терещенко, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Никольская, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум, Э.А. Штейнман, ФТП 52 (2018) 702.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ THE INFLUENCE OF IRRADIATION ON THE PARAMETERS OF RESISTIVE SWITCHING IN MEMRISTIVE STRUCTURES BASED ON YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA

<u>М.Н. Коряжкина¹</u>, Е.В. Окулич², Д.С. Королев², М.Е. Шенина¹, А.Н. Михайлов², Д.И. Тетельбаум², О.Н. Горшков¹, И.Н. Антонов², Ю.А. Дудин², Ю.И. Чигиринский² <u>M.N. Koryazhkina¹</u>, E.V. Okulich², D.S. Korolev², M.E. Shenina¹, A.N. Mikhaylov², D.I. Tetelbaum², O.N. Gorshkov¹, I.N. Antonov², Yu.A. Dudin², Yu.I. Chigirinsky²

* Научно-образовательный центр «Физика твердотельных наноструктур», Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, проспект Гагарина, 23, Нижний Новгород, Россия, e-mail: mahavenok@mail.ru;

«Научно-исследовательский Физико-технический Институт», Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, проспект Гагарина, 23, Нижний Новгород, Россия

Resistive switching in memristive structures based on yttria-stabilized zirconia irradiated with Si⁺ ions was studied. The influence of irradiation on the stability of parameters of resistive switching and the resistance to multiple write/erase and read operations (endurance) of such structures has been established. The mechanisms responsible for improving the parameters of resistive switching and their further degradation in irradiated memristive structures are proposed.

Разработка элементной базы нового типа компьютерной энергонезависимой памяти – резистивной памяти с произвольным доступом (Resistive Random-Access Memory, RRAM) и их ключевых элементов – мемристивных структур – является одной из наиболее актуальных научно-технических проблем современных информационных технологий. Функционирование мемристивных структур основано на эффекте резистивного переключения: переключение из состояния с высоким сопротивлением (СВС) в состояние с низким сопротивлением (СНС) – процесс SET и обратно – процесс RESET. В настоящее время RRAM рассматриваются в качестве кандидата на замену всей иерархии существующих видов памяти, как оперативной, так и постоянной. Однако низкая воспроизводимость и недостаточная стабильность резистивного времени существенно ограничивают состояния во практическое применение мемристивных структур [1]. Одной из возможных причин такого недостатка является стохастический характер образования проводящих каналов (филаментов) функциональном слое, обычно образующихся в результате операции электроформовки. Наиболее перспективными, с точки зрения практической реализации, являются мемристивные структуры на основе оксидов переходных металлов, таких как TaO_x,

HfO_x и ZrO_x. Оксид циркония, легированный оксидом иттрия (yttria stabilized zirconia, YSZ), привлекает особое внимание в качестве функционального слоя мемристивных структур благодаря возможности варьировать концентрацию кислородных вакансий, участвующих в процессе формирования филаментов, путем изменения концентрации оксида иттрия. К традиционным подходам повышения стабильности параметров резистивного переключения относят выбор материалов диэлектрика и электродов, инженерию границ зёрен, формирование концентраторов электрического поля в диэлектрике и на границе раздела диэлектрик/электрод, схемотехнические и измерительные решения (например, использование импульсов с разными характеристиками для резистивного переключения). Среди различных способов преодоления данного недостатка метод ионной имплантации позволяет путем контролируемого воздействия модифицировать структуру и создавать области концентрации электрического поля [2]. Известно несколько работ, в которых с пытались помощью облучения управлять параметрами электроформовки И последующего резистивного переключения [3, 4]. Существуют отдельные работы, в которых изучалось влияние ионной имплантации на параметры резистивного переключения в мемристивных структурах на основе ZrO_x [5, 6].

В настоящей работе исследовано резистивное переключение в мемристивных структурах металл–диэлектрик–металл Au/Zr/YSZ/TiN, сформированных методом магнетронного распыления. Структуры были сформированы путем нанесения плёнки YSZ (12 mol. % Y₂O₃) на подложку TiN (25 nm)/Ti (25 nm)/SiO₂ (500 nm)/Si. Плёнки YSZ толщиной h = 40 nm формировались при температуре подложки T = 300 °C. Изготовленные структуры облучались ионами Si⁺ с энергией 6 keV, дозой 5.4·10¹⁵ cm⁻² и плотностью тока 1 µA/см² на установке «ИЛУ-3» в сканирующем режиме. Контрольные структуры не подвергались облучению. Далее на облучённые и контрольные структуры при температуре 200 °C наносились верхние электроды площадью ~10⁻² cm² и толщиной 40 nm из Au с подслоем Zr толщиной 8 nm.

Для облучённых и контрольных структур регистрировались вольт–амперные характеристики (BAX) со скоростью развертки по напряжению 0.9 V/s без ограничения тока в процессе RESET и с ограничением тока 1 mA в процессе SET. Далее исследовалась устойчивость к многократным операциям запись/стирание и считывание мемристивных структур – зависимость сопротивлений в CHC и CBC от числа циклов резистивного переключения: после подачи напряжения ($V_{\text{SET}} = -7.5$ V и $V_{\text{RESET}} = 4.0$ V) регистрировалось сопротивление при подаче считывающего напряжения

 $(V_{\text{read}} = -0.5 \text{ V})$. Время выдержки при указанных напряжениях составляло 0.05 s. Ограничение тока в процессе SET составляло 500 µА. Измерения осуществлялись с применением анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Во время проведения исследований напряжение на структуре соответствовало потенциалу верхнего электрода относительно потенциала подложки.

На рисунке 1 приведен профиль распределения примесных ионов Si^+ YSZ толщиной h 40 плёнке nm. = рассчитанный в программе SRIM 2008. Видно, что максимум распределения имплантированных атомов кремния находился на глубине, составляющей примерно 0.25. *h*, и убывал на порядок Рисунок 1. Профиль распределения примесных величины на глубине 0.4·*h*.



ионов Si+ в плёнке YSZ

На рисунке 2 представлены типичные ВАХ облучённых и контрольных мемристивных структур.



Рисунок 2. Типичные ВАХ для контрольных (а) и облучённых (b) структур

На рисунке 3 представлены результаты исследования устойчивости К многократным операциям запись/стирание и считывание контрольных и облучённых структур. Первые 500 резистивных переключений контрольных структур не имели стабильности, далее с увеличением числа циклов разница сопротивлений практически не превышала 10 k Ω и уменьшалась вплоть до 5 k Ω . В тоже время отношение сопротивлений для большинства циклов в случае облучённых структур составляло более двух порядков величины, а после 3000 циклов практически снизилось до двух порядков.

Различие параметров резистивного переключения в облучённых и контрольных структурах может быть объяснено следующим образом. В результате облучения плёнок YSZ ионами Si⁺ в области залегания примеси наиболее вероятно образовался ортосиликат циркония (ZrSiO₄). Это связано с тем, что стандартная энтальпия образования ZrSiO₄ (-2033 kJ/mol [7]) намного меньше таковой для ZrO₂ (~ -1100 kJ/mol [7]) и SiO₂ (~ -900 kJ/mol [7]). Это также означает, что для разрыва соединения ZrSiO₄ необходимо приложить намного большую энергию, чем для разрыва ZrO₂. По этой причине облучённые структуры имели более высокоомное CBC.



Рисунок 3. Зависимости сопротивлений в CBC (•) и CHC (•) для контрольных (*a*) и облучённых (*b*) структур от числа циклов резистивного переключения (напряжения переключения -7.5 V и 4.0 V; напряжение считывания -0.5 V)

Следует отметить, что исследования проводились при достаточно больших токах ограничения. Вероятно, что уменьшение этой величины может улучшить устойчивость к многократным операциям запись/стирание и считывание облучённых мемристивных структур. Это подлежит отдельному изучению.

Таким образом, исследованное влияние облучения мемристивных структур Au/Zr/YSZ/TiN ионами Si⁺ свидетельствует не только о перспективности использования облучения для управления параметрами резистивного переключения, но и о перспективности исследования таких структур как возможного подхода для улучшения параметров резистивного переключения мемристивных структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-37-00456.

2. A.N. Mikhaylov, E.G. Gryaznov, A.I. Belov et al., Physica Status Solidi C 13 (2016) 870.

^{1.} E. Miranda, A. Mehonic, W.H. Ng, A.J. Kenyon, IEEE Electron Device Letters 40 (2018) 28.

^{3.} M. Barlas, A. Grossi, L. Grenouillet et al., 2017 IEEE International Electron Devices Meeting (2017) 14.6.1.

^{4.} H. Xie, M. Wang, P. Kurunczi, Y. Erokhin, Q. Liu, H. Lv, Y. Li, S. Long, S. Liu, M. Liu, AIP Conf. Proc. 1496 (2012) 26.

^{5.} Q. Liu, S. Long, W. Wang, Q. Zuo, S. Zhang, J. Chen, M. Liu, IEEE Electron Device Letters, 30 (2009) 1335.

^{6.} L. Qi, L. Shibing, G. Weihua, Z. Sen, L. Ming, C. Junning, Journal of Semiconductors 30 (2009) 042001.

^{7.} И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефиров, Н.Н. Кулов, Химическая энциклопедия (Т.2, Т. 5), Москва: Советская энциклопедия, 1990, 1998.

THE EFFECTS OF ION IMPLANTATION AND SUBSEQUENT ANNEALING ON THE SURFACE TOPOGRAPHY OF GLASSY CARBON

D.F. Langa^{*}, J.B. Malherbe^{*}, T.T. Hlatshwayo^{*}, A. Botha^{*}, T.T. Thabethe^{*}, O.S. Odutemowo[#]

*Department of Physics University of Pretoria, Pretoria, South Africa, dolly.langa@up.ac.za # Department of Physics, College of Science, Engineering and Technology, University of South Africa, South Africa

Cesium and silver ions were separately implanted into glassy carbon at 360 keV to a fluence of 2×10^{16} ions/cm² at room temperature, 350°C and 600°C. The cesium and silver implanted glassy carbon samples were investigated under different annealing conditions. The influence of ion implantation and annealing on the surface topography was investigated by the scanning electron microscopy (SEM). The SEM results of the samples showed that implantation and subsequent annealing strongly influenced the surface morphology of the glassy carbon. The SEM also showed a great difference in the surface topography of the polished virgin glassy carbon surface as compared to the as-implanted samples. The effects of laser beam annealing under ambient air and moisture during Raman measurements at high power on the cesium implanted glassy carbon sample are also reported. The SEM study on the spot where the laser beam was focused showed that the damaged carbon layers were removed, exposing the bulk of the material that was not affected by cesium implantation.

POLYVINYL ALCOHOL SURFACE TREATMENT BY Ar ION IMPLANTATION AND ARGON FLOW LOW-TEMPERATURE PLASMA

O.A. Laput^{*}, I.V. Vasenina^{*,#}, D.A Zuza^{*,#}, I.A. Kurzina^{*}

¹National Research Tomsk State University 36 Lenin ave., Tomsk, 634050 Russia ²Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky ave., Tomsk, 634055 Russia

The phase composition and microhardness results of polyvinyl alcohol (PVA) films, modified separately by two methods: argon ion implantation and argon flow low-temperature plasma treatment. Argon implantation and plasma processing were shown to result in emergence of new reflexes on PVA diffraction patterns and the surface degree of crystallinity decreasing. Microhardness of PVA is revealed to be decreased after ion-beam and plasma treatment with the dose and pulse duration increasing, respectively, and to be linearly correlated with the degree of crystallinity of PVA.

Introduction

Polymer materials based on polyvinyl alcohol (PVA) are widely used in biomedicine for production of, for instance, self-absorbable surgical sutures, tubes of the cardiovascular system due to their biocompatibility and ability to decompose in vivo without the formation of toxic compounds [1]. Ion beam and plasma treatment techniques are the most perspective due to small depth of penetration of charged particles and wide range of treatment conditions. Effects of treatment conditions on surface functional properties of polymers are of actual interest. In this work, the two methods of polymer surface treatment — Ar ion implantation with the dose variation and argon flow low-temperature plasma treatment with the change of pulse duration — are under investigation. It is proposed that the inert gas ions and plasma exposure is lead to a pure, unalloyed modification of the material, which allow evaluating the effect of surface treatment in terms of the structural features of the polymer material. The aim of this work is to research structural-phase composition and mechanical characteristics of polyvinyl alcohol with a modified surface, identifying the relationship between the crystal structure and the microhardness of PVA.

Experimental part

Ion implantation was done using a facility incorporating the Mevva-V.Ru vacuum arc ion source [2] to the exposure doses of $1 \cdot 10^{15}$ and $1 \cdot 10^{16}$ ions/cm² at the accelerating voltage of 20 kV. The implantation dose rate and average power density at the PVA target were adjusted by

the ion beam current and pulse repetition rate, and were $1 \cdot 10^{11}$ ions/(cm²·sec) and 0.5 mW/cm², respectively. The samples were mounted on a water-cooled target holder whose temperature did not exceed 20°C. A working pressure of $1 \cdot 10^{-6}$ Torr was maintained by an oil-free high-vacuum cryogenic pump. Plasma treatment was carried out using a plasma generator based on an atmospheric pressure low-current glow discharge [3] at the pulse duration of 1 and 5 µs. The plasma treatment conditions were following: the amplitude of discharge voltage – 300 V; the amplitude of discharge current – 40 mA; pulse duration – 1 and 5 µs; exposure time – 3 min; frequency – 100 kHz; the electron temperature – 0.3 eV; the plasma concentration – 5·10¹¹ cm⁻³. **Results**

Using X-ray phase analysis it is found that there is one reflex $2\theta = 19.5^{\circ}$ on the diffraction pattern of the initial PVA, corresponding to the $[10\overline{1}]$ crystallographic plane and is typical to the crystalline atactic PVA [4]. After treatment of PVA surface with Ar ions and plasma flows, the new reflexes $2\theta \approx 21.3^{\circ}$, 25.2°, 29.8° on the diffraction patterns, corresponding to the [101], [201], [200] crystallographic planes of PVA were occurred (fig. 1a). It is shown that ion and plasma treatment of PVA surface results in the broadening of the main peak $2\theta = 19.5^{\circ}$ and a decrease in its intensity. The degree of crystallinity is found to be decreased from 88% to 76% after ion implantation with the exposure dose increasing and plasma treatment with the pulse duration enhance. It is known that changes in the crystal structure after ion implantation and plasma treatment affect the mechanical properties (microhardness, modulus of elasticity) of materials. Figure 1b shows a plot of microhardness versus the degree of crystallinity of PVA in the initial state and after surface modification with argon ion beams and low-temperature plasma fluxes. It is established that the microhardness of the polymer monotonously decreases after surface modification and is associated with a decrease in the degree of crystallinity of PVA after energy exposure, and, therefore, an increase in the proportion of the amorphous component in the modified samples.

The mechanical characteristics of surface-modified polymers also depend on the thickness of the modified layer, as well as on the parameters and methods of modification. For polymers with a low etching rate and a high degree of crosslinkability, an increase in the strength and modulus of elasticity due to surface carbonization is characteristic. The mechanical properties of materials with a high etching rate and a tendency to depolymerization (breaking of bonds) do not change significantly [5]. Polyvinyl alcohol is an exception to the rule and, in spite of its carbocene structure, refers to the type of polymers with a predisposition to destruction and breaking of macromolecules when irradiated with ion beams and plasma flows. Figure 2a shows a plot of microhardness versus the dose of argon ion irradiation and the pulse duration of the plasma flow; it is revealed that the microhardness of PVA surface monotonically decreases up to

4 times, with the minimum microhardness observed in the sample implanted with argon ions with a dose of $1 \cdot 10^{16}$ ions/cm² (150 MPa).



Figure 1 – Diffraction patterns of PVA (a); correlation area between the microhardness and the degree of crystallinity of PVA (b)

The change in the microhardness of PVA before and after ion implantation over the depth of the surface layer when a load on the indenter changes (0.5; 1; 2; 3 mN) is shown in Figure 2b. It is revealed that the microhardness of the initial PVA sample decreases to 40% at a depth of ~ 800 nm. After ion beam treatment, the microhardness of PVA decreases with increasing of the load on the indenter, and the depth of penetration of the indenter increases as compared with the initial sample. This effect can be explained by the softening of the PVA surface in the process of the indenter introducing. The minimum microhardness (118 MPa) is characterized by a sample irradiated with argon ions with a dose of $1 \cdot 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ at a depth of 1300 nm.



Figure 2 – Microhardness of PVA versus (a) – treatment conditions, (b) – depth of indenter penetration at the load change

It should be noted that the projective range of argon ions in polyvinyl alcohol, calculated using computer simulation in the TRIDYN program [6], is 80 nm, and the depth of the modifying effect of surface treatment with ion beams on the mechanical properties of PVA reaches 1300 nm. The same applies to PVA samples treated with low-temperature plasma flows.

Consequently, under conditions of ion implantation and low-temperature plasma processing, a long-range effect takes place due to the formation of thermal wedges during the introduction of ions and charged particles that make up the plasma, as well as due to radiation-stimulated diffusion and restructuring of the material.

Conclusion

A study of the phase composition and microhardness of the surface of polyvinyl alcohol modified by the methods of implantation of argon ions and processing of low-temperature plasma in an argon flow was made. It was established that ion and plasma surface treatment lead to the appearance of new reflexes in PVA diffraction patterns, as well as broadening and decreasing the intensity of the main diffraction peak. The interrelation between the change in the crystal structure and the mechanical characteristics of PVA is established: a decrease in the degree of crystallinity after surface modification of PVA by beams of argon ions and low-temperature plasma fluxes leads to a decrease in the microhardness of the polymer. It has been established that a long-range effect takes place in the material, that is, the thickness of the modified layer exceeds the projective range of ions in the material. The microhardness of PVA decreases with the depth of the surface layer with increasing load on the indenter.

References:

I.V. Pukhova, Reports of Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.
2015, 4 (38), 79-82. (in Russian)

2. A.G. Nikolaev, E.M. Oks, K.P. Savkin, G.Yu. Yushkov, I.G. Brown, The Review of scientific instruments, 83, 2 (2012) 02A501.

3. K.P. Savkin, A.S. Bugaev, A.V. Vizir, V. I. Gushenets, A.G. Nikolaev, E.M. Oks, I.V. Puhova, V.P. Frolova, M.V. Shandrikov, G.Yu. Yushkov, International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects Conf. Proc., NR TPU, Sept., **2016**.

4. X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels, obtained by freezing and thawing techniques / R. Ricciardi [et.al.] // Macromolecules 2004. – V. 37. – P. 1921-1927.

5. Kondyurin A., Bilek M. Ion Beam Treatment of Polymers, Application Aspects from Medicine to Space, 2nd Edition // Elsevier Ltd., 2014. – P. 268.

6. Hofsäss H. Simulation of ion beam sputtering with SDTrimSP, TRIDYN and SRIM /H. Hofsäss, K. Zhang, A. Mutzke// Applied Surface Science, 2014. – V. 310. – P.134–141.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ В СОЗДАНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ

ION-PLASMA METHODS IN CREATING THIN-FILM COATINGS TO PROTECT MATERIALS FROM HYDROGEN EMBRITTLEMENT

<u>Ле Чжан</u>, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко, О.С. Корнева, Е.Б. Кашкаров

Le Zhang, N.N. Nikitenkov, V.S. Sypchenko, O.S. Korneva, E. B. Kashkarov

Томский политехнический университет, 634050 ул. Ленина 30, Россия

Abstract. TiN thin films were deposited on Zr1% Nb using vacuum-arc plasma. First, plasma-immersion ion implantation (PIII) of titanium carried out and immediately, without interrupting the experiment, film deposition. The PIII of titanium in the Zr1% Nb alloy surface leads to significant changes in the surface morphology, but does not have a significant effect on hydrogen permeability (decrease in the hydrogen sorption rate is ~2.6%). TiN coatings obtained by vacuum-arc plasma deposition (VAPD) (without PIII) significantly reduce (~ 68 times) the hydrogen permeability to Zr1% Nb alloy. The VAPD TiN coatings on the implanted Zr1% Nb sample lead to an even more significant decrease in the hydrogen sorption rate (about ~120 times). This is due to the processes that improve the adhesion of the coatings.

Keywords: vacuum-arc plasma, ion implantation, coatings, titanium nitride, zirconium alloys.

Введение

Известно, что циркониевые сплавы, в том числе Zr1%Nb, являются важными конструкционными и функциональными материалами во многих современных технологиях и технических устройствах. Например, их используют в ядерных реакторах в качестве материалов оболочек ТВЭЛов. Нитрид титана используется в качестве защитного покрытия благодаря его прочности, твердости и химической стабильности. В настоящей работе, с целью защиты изделий из циркония от водородного охрупчивания, исследовались возможности нанесения покрытий нитрида

титана (TiN) на поверхность циркония вакуумными ионно-плазменными методами. А именно, плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ) из дугового разряда титана и вакуумно-дуговое осаждение (ВДО) TiN. При этом обе операции производились последовательно в одном эксперименте.

Различия в коэффициентах теплового расширения материала покрытия и подложки могут привести к разрушению покрытия. Поэтому одной из наиболее важных проблем при разработке технологии нанесения покрытия является обеспечение хорошей адгезии покрытия. В [1] проблема адгезии покрытий, полученных методом магнетронного (MP), путем создания титанового распыления решалась подслоя методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) титана на поверхности Zr1%Nb перед реактивным магнетронным покрытием (РМП). Настоящая статья частично аналогична работе [1], но ВДО Ті́N осуществлялось из плазмы дугового разряда (ПДР) с использованием установка «Радуга-спектр» отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета [2]. В этой многофункциональной установке реализован целый ряд ионно-плазменных методов, включая ПИИИ, МР и ПДР.

Образцы и основные условия эксперимента

Образцы Zr1% Nb размером $20 \times 20 \times 1$ мм использовали в качестве подложки, которую тщательно очищали перед помещением в вакуумную камеру. Поверхности образцов шлифовали до средней шероховатости 0,05 мкм. Давление в камере составляло ~ 2,5 × 10⁻³ Па. В качестве катода дугового источника использовался титан марки ТПЧ (99,99%). Частота импульса, приложенная к подложке, составляет 100 кГц, напряжение в максимуме импульса $V_{\text{макс}}$ (смещение на подложке) могло варьироваться от 0 до –1500 В. Изучение зависимости параметров полученных покрытий от величины этого смещения показало, наилучшие результаты для ПИИИ получены при $V_{\text{макс}}$ =–1500 В, для ВДО $V_{\text{макс}}$ =–150 В.

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре XRD-7000 (Япония) при

скользящем падении рентгеновского пучка. Измерения выполнялись на всех этапах



модификации поверхности Zr1%Nb: исходный образец - после ПИИИ после ПИИИ+ВДО – после насыщения водородом полученной системы. Соответственно, полученные результаты позволили отследить нюансы В получаемых структур. качестве 1 примера рис. на показаны дифрактограммы покрытий при разных

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава Zr1% Nb после ПИИИ, нанесения покрытия и насыщения водородом.

смещениях на образце при ВДО (показаны справа у кривых). Оставляя подробности для статьи, заметим, что на рис. 1 отображаются все этапы подготовки системы: разной ориентации кристаллиты циркония и его гидрида, разной ориентации кристаллиты TiN.

Топологию поверхности на всех этапах обработки поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ ТМ-3000) и АСМ. Наиболее интересный результат, связанный с ПИИИ, заключается в следующем. После ПИИИ с энергией 1500 эВ на поверхности были обнаружены кратеры размером от нескольких микрон до исчезающе малых (рис. 2). Ранее подобные кластеры наблюдалисься для других пар «ион–мишень», например, «титан – нержавеющая сталь» [3], «алюминий–титан» [4]. В докладе предложена модель формирования таких кластеров.

СЭМ-изображения поверхностей были проанализированы: а) после ПИИИ (1500В), б) после нанесения покрытия TiN (200В), с) после нанесения на имплантированный образец (200В), д) после наводораживания образца с). Следующие закономерности были выявлены. Покрытие TiN на подложке (без ПИИИ) приводит к образованию микрокапель (состав еще не ясен) и к образованию мелких чешуек на поверхности. Нанесение покрытия TiN на подложку после ПИИИ приводит к практически полному исчезновению чешуек (это указывает на улучшение адгезии покрытий) и уменьшению количества и размера микрокапель. Насыщение водородом образца приводит к появлению темных островков вместо чешуек, что, по-видимому, является результатом

взаимодействия водорода с чешуйками.



Рис. 2. Зависимость силы адгезии получаемых при ВДО пленок TiN от величины потенциала смещения.

Для измерения адгезионной прочности покрытий использовали Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000. На рис. 2 показана зависимость силы адгезии от потенциала смещения на образце при ВДО ТіN. Можно видеть, что сила адгезии увеличивается с увеличением смещения. Это можно объяснить сильной бомбардировкой и высокой температурой при высоких потенциалах смещения, где может

образоваться промежуточный слой.

Выводы

Плазменно-иммерсионная ионная имплантация титана в поверхность сплава Zr1%Nb приводит к значительным изменениям морфологии поверхности, но не оказывает существенного влияния на проницаемость водорода. TiN-покрытия, полученные вакуумно-дуговым плазменным осаждением, значительно снижают водопроницаемость (примерно в 70 раз) в Zr1%Nb. Осаждение покрытий TiN вакуумно-дуговым осаждением на имплантированном образце приводит к еще более значительному снижению водопроницаемости (примерно в 120 раз) циркониевых сплавов. Это связано с улучшением адгезии пленки к подложке. Основную роль в формировании такой адгезии играет, по-видимому, создание кратеров на стадии ПИИИ.

Литература

- Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I., Syrtanov M.S., Le Zhang. *IOP Conf. Series:* Materials Science and Engineering, (2015) 81(1), 012017.
- 2. Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B., Vacuum. (2005) 78, 331.
- 3. Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Shulepov I.A., Sivin D.O., and Kashkarov E.B., *IOP Confertence Series: Materials Science and Engineering*, (2015), 81(1), 012018.
- 4. Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Shulepov I. A., and Kashkarov E.B. Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, (2016), 80(2), 117.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АЗОТ В GaAs, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ №⁺

MOLEDULAR NITROGEN IN GAAS IMPLANTATED WITH N2⁺ IONS

В.М. Микушкин¹⁾, <u>А.П. Солоницына</u>¹⁾, Е.А. Макаревская¹⁾, М.М. Бржезинская²⁾

V.M. Mikoushkin¹), <u>A.P. Solonitsyna¹</u>), E.A. Makarevskaya¹), M.M. Brzhezinskaya²)

¹⁾ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия, Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru

²⁾ Helmholtz-Zentrum BESSY II, German-Russian Laboratory, D-12489 Berlin, Germany

Abstract. Chemical state of nitrogen in nitrated nanolayer formed by low-energy N_2^+ ion implantation of GaAs was studied by electron spectroscopy with synchrotron radiation. An additional intensive line (366.2 eV) was revealed in N*KVV* Auger spectrum 16 eV below the main line (382.3 eV) of the main GaN chemical phase. The energy position of the additional line completely coincided with that of molecular nitrogen in the gas form, which evidences for creation of N₂ gaseous nanobubles besides the known point defect N₂ interstitials.

Нитридизация поверхности GaAs пучками низкоэнергетических ионов азота на протяжении многих лет вызывает интерес исследователей благодаря возможности радикально изменять её состав, структуру и свойства без больших затрат [1 - 7]. Было установлено, что нитридный слой состоит преимущественно из нитрида галлия [1 - 6], обладает пассивирующими и изолирующими свойствами [4 -6], может быть использован в качестве буфера для последующего роста кристаллического GaN [5, 6] и даже входить в некоторые приборные структуры [3]. Было показано, что послеиплантационный отжиг позволяет в значительной мере восстанавливать кристаллический порядок, нарушенный воздействием ионов [6]. Однако, приборные применения имплантационных нитридных слоёв оказались ограниченными высокой концентрацией дефектов. Одним из типов таких дефектов является междоузельный молекулярный азот, формирующийся в результате столкновения термализованных атомов азота [2, 4, 6]. Наличие междоузельного N2 наблюдалось методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [2] и спектроскопии тонкой структуры поглощения вблизи края (NEXAFS) [4, 6]. Более того, в работе [6] в спектре NEXAFS были обнаружены особенности, близкие к колебательному спектру свободной молекулы N2. Данное обстоятельство наталкивает на мысль о возможном образовании пузырьков молекулярного



Рис. 1. Ga3d фотоэлектронный спектр GaAs (пунктирная кривая) и GaAs, имплантированного ионами N_2^+ с энергий $E_i = 1500$ эВ и дозой Q ~ $3*10^{16}$ см⁻² (сплошная кривая). Энергия фотонов hv = 500 эВ. Спектр разложен на составляющие, соответствующие основным химическим фазам.

азота, поглощающих и нейтрализующих активные N₂ дефекты. Образование таких пузырьков (blistering)

наблюдалось при имплантации GaAs ионами азота средних энергий (100 кэВ) с большими дозами ($5*10^{17}$ cm²) и последующем отжиге (T=850°C) [8]. В настоящей работе для определения состояния молекулярного азота исследованы оже-переходы N*KLL*, которые, значительно более чувствительны к своему атомному окружению, чем спектры XPS или NEXAFS, благодаря большому вкладу энергии внеатомной релаксации. Нами обнаружена оже-линия, совпадающая по положению с основной N*KLL* оже-линией газообразного азота.

Эксперимент был выполнен на Российско-Германском канале накопительного кольца BESSY-II (Берлин) с помощью фотоэлектронного спектрометра, снабжённого полусферическим энергоанализатором CLAM IV (VG Microtech). Энергетическое разрешение спектрометра составляло $\Delta E_e \sim 300$ мэВ. Регистрировались фотоэлектроны, испускаемые под нормальным углом. Пластина GaAs(100) *n*-типа (n ~ 10¹⁸ см⁻³) очищалась от слоя собственного оксида пучком ионов Ar⁺ с энергией $E_i = 1500$ эВ и имплантировалась ионами азота N₂⁺ с энергиями $E_i = 500$, 1500 эВ и дозами Q ~ Q ~ 1*10¹⁶ - 1*10¹⁷ см⁻². При этом средняя глубина проникновения ионов составляла $R_p = 2 - 4.1$ нм [9], а толщина нитридного слоя $d \sim 2 R_p = 4 - 8$ нм.

На Рис. 1 представлен Ga3d фотоэлектронный спектр атомно-чистой поверхности GaAs (пунктирная кривая) и GaAs, имплантированного ионами N_2^+ с энергий $E_i = 1500$ эВ и дозой $Q \sim 3*10^{16}$ см⁻² (сплошная кривая). Спектры приведены в шкале энергий связи электронов, отсчитанной от уровня Ферми. Эффект образования нитридного слоя проявляется в сдвиге линии в сторону больших энергий связи 3d электрона. Ранее этот сдвиг связывался с образованием GaN [1-6]. Однако приведённое на рисунке разложение линии нитридного слоя на составляющие, выполненное в соответствии с работой [7], свидетельствует о формировании дополнительной фазы твёрдого раствора GaAsN.


Рис. 2. N1s фотоэлектронный спектр GaAs, имплантированного ионами N_2^+ с энергий $E_i = 1500$ эВ и дозой $Q \sim 3*10^{16}$ см⁻². Энергия фотонов hv = 500 эВ.

Образование обеих химических фаз связано с замещением мышьяка атомами азота, на которые разваливается имплантируемый молекулярный ион. Но не все атомы азота успевают включиться в реакцию замещения. Их

небольшая часть образует молекулы, наблюдавшиеся методами NEXAFS и XPS и расположенные по мнению авторов работ [2, 4, 6] в междоузлиях.

ХРЅ N1s спектр азота нитридного слоя показан на Рис. 2. Его основная линия (396.7 эВ) обусловлена азотом, химически связанным с атомами матрицы. Благодаря сильной ковалентной связи, линия молекулярного азота (403.8 эВ [2]) характеризуется огромным химическим сдвигом, делающим её легко разрешимой. Поэтому из анализа спектра можно сделать определённый вывод о том, что содержание молекулярного азота не превышает 1.5 % от общего количества имплантированного азота в слое толщиной около $\lambda = 1$ нм, определяемой длиной свободного пробега фотоэлектронов (λ) с кинетической энергией около 100 эВ [9]. В работе [2] с использованием AlK_α источника рентгеновского излучения толщина анализируемого слоя составляла около ~ 3 нм, а более низкая энергия имплантированных ионов ($E_i = 500$ эВ) и более высокая доза ($Q \sim 5.85*10^{16}$ см⁻²) позволили наблюдать более высокую долю (5%) молекулярного азота.



Рис. 3. NKVV оже- спектр пластины GaAs, имплантированной ионами N_2^+ с энергией $E_i = 500$ эВ и дозой $Q \sim 8*10^{16}$ см⁻². Энергия фотонов hv = 458 эВ.

Оже-переходы, как отмечалось выше, чувствительны к своему атомному окружению. Поэтому предполагалось отличить спектр N₂ газа от спектра молекулы N₂, валентные электроны которой значительно возмущаются валентными электронами тесного междоузлия. Для увеличения концентрации имплантированного азота энергия бомбардирующих ионов была понижена ($E_i = 500$ эВ), а доза увеличена ($Q \sim 8*10^{16}$ см⁻²). На Рис. 3 приведён отсчитываемый от уровня Ферми NKVV оже-спектр полученного нитридного слоя. Помимо основной линии химически связанного азота спектр демонстрирует дополнительную линию (366.2 эВ), расположенную по энергии на ~ 16 эВ ниже. Столь большой сдвиг связан с погружением валентных электронов азота ниже дна валентной зоны GaAs, что свидетельствует о слабой гибридизации электронов азота и матрицы. И, действительно, энергия дополнительной линии идеально совпадает с энергией NKVV оже-перехода газообразного азота [11]. Вклад междоузельного азота может попадать в область больших энергий (возможно, в край основной линии) из-за меньшей энергии конечного состояния. Доля газообразного азота в нитридном слое составляет ~ 2.5% от доли химически связанного азота.

Таким образом, исследование химического состояния азота в нитридном слое, образованном на поверхности GaAs низкоэнергетической имплантацией, позволило обнаружить в нём фазу газообразного азота. Учитывая толщину слоя, можно предположить образование нано- или субнано-пузырьков азота. Одним из механизмов образования пузырьков может быть разрушение химических связей в формирующихся кластерах GaN ударяющим ионом с последующей реакцией слияния атомов азота в молекулы и образования таким образом пространства нанопузырька, в которое затем могут диффундировать дополнительные молекулы азота. Полезным свойством такого процесса может быть нейтрализация междоузельного молекулярного азота, являющегося одним из видов точечных дефектов. Интересным представляется и рассмотрение получаемого материала в качестве физического объекта, совмещающего свойства твёрдого тела и газа.

Авторы благодарят Российский научный фонд (проект 17-19-01200) за поддержку исследования.

- 1. L.A. DeLouise, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1637.
- J.-D. Hecht, F. Frost, D. Hirsch, H. Neumann, A. Schindler, A.B. Preobrajenski, T. Chasse, J. Appl. Phys. 90 (2001) 6066.
- 3. Š. Meškinis, K. Šlapikas, M. Pucéta, S. Tamulevičius, J. Matukas, Vacuum 77 (2004) 79.
- 4. A. Bozanic, Z. Majlinger, M. Petravic, Q. Gao, D. Llewellyn, C.Crotti, Y.-W.Yang, K.-J.Kim, B.Kim, Vacuum 84 (2009) 37.
- 5. P. Kumar, M. Kumar, S. Govind, B.R. Mehta, S.M. Shivaprasad, Appl. Surf. Sci. 256 (2009 517.
- 6. Z. Majlinger, A. Bozanic, M. Petravic, K.-J. Kim, B. Kim, Y.-W. Yang, Vacuum 84 (2010) 41.
- 7. V.M. Mikoushkin, Ion Implantation, InTech- Open Acc. Publ., Ed. Mark Goorsky, 2012.
- 8. X. Weng, W. Ye, R.S. Goldman, J.C. Mabon, J. Vac. Sci. Technol. B 22 (2004) 989.
- 9. J.F. Ziegler, U. Littmark, J.P. Biersack, The Stopping and Range of Ions in Solids, New York: Pergamon Press, 1985.
- 10. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 927.
- 11. W.E. Moddeman, T.A. Carlson, M.O. Krause, B.P. Pullen, W.E. Bull, G.K. Schweitzer, J. Chem. Phys. 55 (1971) 2317.

EFFECT OF RADIATION DAMAGE AND MIGRATION BEHAVIOUR OF EUROPIUM IMPLANTED INTO POLYCRYSTALLINE SiC at RT and 350 °C

T.M. Mohlala^{1,*}, TT Hlatshwayo¹, E Wendler², JB Malherbe¹

¹Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002 South Africa ²Institut fürFestkörperphysik, Friedrich-Schiller Universität, 07743 Jena, Germany

ABSTRACT

A polycrystalline Silicon Carbide (SiC) substrate implanted with europium (Eu) ions at room temperature (RT) and 350C was used to study the transportation properties of fission products in SiC. The samples were heat treated in a graphite furnace and then analysed with Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) to monitor the profile of the implanted species, Scanning Electron Microscopy (SEM) to monitor the surface morphology and Raman spectroscopy to check the nature of atomic bonding in the substrate. RBS spectra of the sample implanted at room temperature indicated that the Eu profile was broadening after annealing at 1200 and 1300 °C temperatures. This behaviour of the implanted profile signals the presence of Fick's diffusion mechanism taking place. More than half of the implanted species was lost through the surface after annealing at temperatures ranging from 1000 to 1400 °C. The crystalline structure of the SiC was recovered after annealing at 1000 °C for the RT implanted sample, indicating the annealing out of radiation damage caused by implantation at this temperature. Although the SiC structure was not completely destroyed by implantation at 350 °C, the Raman results indicated that annealing at 1000 °C improved the crystal structure of SiC implanted at this temperature. This is witnessed by the TO and LO modes of Raman appearing at 766 and 975 cm⁻¹ respectively for both samples. RBS results of the sample implanted at 350 °C indicated no peak broadening but a profile peak which shifts towards the surface after annealing at 1000 °C. Eu was able to escape through the surface via grain boundaries, as indicated by SEM images. Only 30% of Eu was lost after annealing from 1000 to 1400 °C in the 350 °C implanted sample.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ SI(111) ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА TUDY OF THE CHANGES OF CRYSTALLINE STRUCTURE OF SI(111) SURFACE DURING ION BOMBARDMENT AND SUBSEQUENT ANNEALING

С.Ж. Ниматов¹, <u>Б.Е. Умирзаков¹</u>, <u>Д.С. Руми²</u>, Ф.Я Худайкулов¹ S.J. Nimatov¹, <u>B.E. Umirzakov¹</u>, <u>D.S. Rumi²</u>, F.Ya. Hudaykulov¹

¹ТашГТУ, Университетская 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: <u>ftmet@mail.ru</u> ²НТП "PROTON", 100007, Паркентская 51, Ташкент, Узбекистан

The results of a study of the modification of the Si (111) surface during the bombardment of alkaline elements with low-energy ions in combination with annealing are presented. The annealing temperature T at which the diffraction pattern is restored depends on the type and energy of the bombarding ions. It has been established that low-energy ion bombardment in combination with annealing allows to obtain monolayer metal silicide films with different crystal structures on the Si (111) surface. In this case, the work function φ of the surface of the Si (111) sample in a complex manner depends on the dose at different irradiation energies and types of ions.

Низкоэнергетическая ионная бомбардировка монокристаллов полупроводниковых материалов является простым и удобным способом модификации их поверхности. Под действием ионного пучка наблюдается целый ряд взаимоперекрывающихся элементарных процессов, частности происходить эффективная В ионностимулированная десорбция загрязнений поверхности, что способствует очистке границы раздела, улучшению адгезии пленки с материалом подложки и формированию тонкого слоя состоящего из атомов подложки и легирующего элемента. Все это приводить к изменению вторично эмиссионных, фотоэлектрических, оптоэлектронных и других ее свойств, которые стимулированы как самим ионным пучком, так, и ее дефектов, влиянием на образование или исчезновение способствующий зародышеобразованию, эпитаксиальному или аморфному росту слоев на поверхности [1-4].

220

В настоящее время хорошо изучено изменение состава, структуры и физические свойства поверхности Si, GaAs, CaF₂, при бомбардировке ионами активных металлов в сочетании с термическим и лазерным отжигом. В частности на поверхности и приповерхностной области Si получены наноразмерные фазы и пленки силицидов металлов, изучены их кристаллическая структура и электронные свойства [5-7].

Методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) одновременно в вариантах электронографии и измерения интенсивностей рефлекса и фона дифракционной картины, определены тип и параметры кристаллической решеток и оценена степень структурного совершенства растущих пленок [8]. Исследования проведены в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов 5·10⁻¹⁰ Torr.

При низкоэнергетической ионной бомбардировке ($E_i \le 1-2\kappa \Rightarrow B$) часть ионов осаждаются на поверхности, а другая часть внедряются вглубь мишени. Эксперименты по бомбардировке тщательно очищенной высокотемпературным прогревом поверхности Si(111) показали, что в области энергии щелочных ионов $E_i=300-1000\Rightarrow B$ эВ имеет место деградация картины ДМЭ и преимущественное осаждение пленки из ионного пучка. Нами впервые показано, что после отжига ионно-имплантированных образцов Si при определенных температурах на поверхности формируется монослойная пленка силицида металла с соответствующей кристаллической структурой (рис.1).



Рис. 1. Сверхструктуры на поверхности образца Si(111) при облучении различными ионами: a-Li⁺ \rightarrow Si(111) (E_i=400, T=900 K), Si(111)-4x4Li; в-Na⁺ \rightarrow Si(111) (E_i=400, T=400 K), Si(111)-1x1Na; в-Rb⁺ \rightarrow Si(111) (E_i=600, T=850 K), Si(111)-2x2Rb.

На рисунке 2 приведены зависимости температуры отжига от энергии ионов Li⁺, Na⁺ и Rb⁺ при котором образуются сверхструктуры силицидов. Полученные кривые показывают низкотемпературную (350÷600 K) и высокотемпературную (700÷900 K) области перегиба, характеризующие физико-химическое различие поверхностной системы. Для низкотемпературной области характерны низкие энергии бомбардирующих ионов, отсутствие поверхностных структур и химических реакций. Для высокотемпературной области характерны относительно высокие энергии

бомбардирующих ионов, наличие поверхностных структур и образование химических соединений. Температура отжига, при которой восстанавливаются дифракционные картины, зависит от сорта ионов и их энергии. Работа выхода о изменяется плавно, проходя через минимум при концентрации адатомов менее одного монослоя и достигая насыщения около двух монослоев. Время полного исчезновения дифракционных рефлексов для различных ионов совпадает с выходом кривой $\phi = f(d)$ на насыщение. При этом значение о близко к значениям для массивных щелочных металлов. Слой, нанесенный пучком ионов с энергией до ~ 300 эВ, легко удалялся кратковременным прогревом при 500⁰-600⁰ К, после чего дифракционная интенсивность основных первоначального рефлексов И φ восстанавливаются ДО значения. Для высокотемпературной области характерны относительно высокие энергии ионов, наличие поверхностных структур и образование силицидов. Работа выхода изменяется более сложным образом.



Рис. 2. Зависимость температуры отжига T, при которой восстанавливается дифракционная картина, от рода и энергии бомбардирующих ионов. Жирными линиями выделены области существования силицидов.

Увеличение температуры отжига в области энергий от 250 до 1000 эВ, мы связываем ростом концентрации дефектов Френкеля, количество которых стремиться к равновесному. Области перегиба смещаются по шкале энергий в сторону меньших значений при увеличении массы бомбардирующих ионов. Исключением является кривая для ионов Li⁺, что связано с легким внедрением атомов лития в приповерхностные слои и требуется дополнительный нагрев для диффузии Li из внутренних слоев, накопления на поверхности и образования новой структуры.

Ориентированный рост слоев сопровождается наличием следующих факторов. Ионный пучок стимулирует образование точечных центров роста, активирует

диффузионные процессы, очищает поверхность от чужеродных адсорбированных атомов, разрушает образующиеся трехмерные островки и способствует испарению мелких островков, что в свою очередь, приводит к пересыщению двумерного пара вблизи поверхности. В сочетании с термообработкой это способствует осуществлению реакций с упорядочением новой фазы силицида. Данный вывод может иметь практическое значение при отработке технологических режимов активировки полупроводниковых кристаллов, получении нанопленочных структур для создания приборов нано -и оптоэлектроники. Образование силицидов щелочных металлов в поверхностном слое позволяет получать вторично-эмиссионные свойства, мало изменяющихся в широком диапазоне температур.

Таким образом, показано, что низкоэнергетическая ионная бомбардировка в сочетании с отжигом позволяет получить на поверхности Si(111) монослойные пленки силицидов металлов с различной кристаллической структурой. Определены интервалы энергии и температуры отжига при котором происходит образование сверхструктуры силицидов металлов. В области энергии бомбардирующих ионов щелочных металлов до 300 эВ превалирует доля неупругих взаимодействий, приводящих к захвату частиц из ионного пучка без образования силицида металла. В области энергии ионов E_i=300увеличивается доля упругого взаимодействия, в результате увеличивается 1000эВ концентрация дефектов радиационного смещения. При этом ионная бомбардировка в сочетании с термообработкой стимулируют процессы низкотемпературной радиационно-стимулированнй реакции на поверхности с упорядочением новой фазы. При E_i>1кэВ ионы преимущественно внедряются в приповерхностную область и после прогрева формируют несколько слоев силицидов металлов, следовательно возможность получения монослойных покрытий резко уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

[1] L Pelaz, L.A. Marqués, and J. Barbolla //J. Appl. Phys. V.96, N 11, 2004, P. 5947-5976.

[2] J. Nord, K. Nordlund, J. Keinonen //Abstracts of 19 th International conference on atomic collisions in solids, Paris, 29 July-3 August 2001. P. 110.

[3] *E. Shoji, H. Shimoji, S. Morimoto* //Abstracts of 19 th International conference on atomic collisions in solids, Paris, 29 July-3 August 2001. P. 200.

[4] A.A. Shemukhin, Yu V. Balakshin, V.S. Chernysh, A.S. Patrakeev //Technical Physics Letters. 38 (2012) 10.

[5] С.Ж. Ниматов, Д.С. Руми //ХХІІ международная конференции по взаимодействия ионов с поверхностью. «ВИП-2015», Москва, Россия, 2015, Том 2. с.152-155.

[6] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.К. Рузибаева, А.К. Ташатов, С.Б. Донаев, Б.Б. Мавлянов //ЖТФ.2013,том 83,вып. 9 С. 146-149.

[7] Д.Г. Громов, О.В. Пятилова, С.В. Булярский, А.Н. Белов, А.А. Раскин //ФТТ. 55 (2013) 562.

[8] Д.С. Руми, С.Ж. Ниматов, Б.Г. Атабаев, И.А. Гарафутдинова //УФЖ. -№ 3-4. 2001.С. 205-209.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И ИТТЕРБИЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ, С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРОМЕТРИИ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО РАССЕЯНИЯ STUDY OF CATALYTIC LAYERS PREPARED BY ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF PLATINUM AND YTTERBIUM ONTO CARBON CARRIES WITH USE OF RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY

<u>В.В. Поплавский</u>¹, А.В. Дорожко¹, $\Phi.\Phi$. Комаров² <u>V.V. Poplavsky</u>¹, A.V. Dorozhko¹, F.F. Komarov²

¹Белорусский государственный технологический университет, 220006, ул. Свердлова, 13а, Минск, Беларусь, e-mail: <u>vasily.poplav@tut.by</u> ²Белорусский государственный университет, 220030, пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь

Catalytic layers were formed by ion beam assisted deposition (IBAD) of active metal (Pt) and activating rare earth metal (Yb) on AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 and Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T carbon fiber catalyst carriers in IBAD mode in which the deposition of the metal and the mixing of deposited layer with the substrate are carried out by accelerated (U = 5 kV) ions of the same metal. Using the Rutherford backscattering spectrometry, the elemental composition of the obtained layers, the content of elements in the layers, and also the features of the distribution of deposited metals in the layers formed on carriers that are not uniform in structure were studied.

Легирование поверхности ускоренными ионами металлов представляет наибольший интерес для модифицирования функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся катализаторы химических реакций, и в частности электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств [1].

Каталитические слои формировали с целью получения электрокатализаторов для топливных элементов с полимерным мембранным электролитом в процессе ионно-ассистируемого осаждения основного каталитического металла (платины) и редкоземельного металла (иттербия) в качестве активирующей добавки на специальные углеродные носители AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 (AVCarb) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Toray), используемые в качестве материала диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов, а также на стеклоуглерод CV-2000 (GC – glassy carbon). Основой носителей AVCarb[®] Carbon Fiber Рарег P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T являются нити полиакрилонитрила, подвергнутые термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации. В силу этого структура носителей AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T неоднородна и в то же время различна (рис. 1). Номинальная толщина AVCarb[®] Carbon Fiber Paper TGP-H- 060 Т – 190 мкм. Поверхность носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 Т гидрофобизирована политетрафторэтиленом, носитель AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 негидрофобизирован. Ионно-ассистируемое осаждение (IBAD) металлов проводили в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Ассистирующие ионы металлов ускорялись напряжением 5 кВ; давление в рабочей камере составляло ~ 10^{-2} Па.



Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения каталитических слоев, сформированных осаждением платины и иттербия на AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 (*a*) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (*б*)

Микроструктура и состав получаемых каталитических слоев исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с дисперсией характеристического рентгеновского излучения по энергиям квантов (SEM, EDX EPMA), рентгеновского флуоресцентного анализа с дисперсией по длинам волн (WD XRF) и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (RBS).

По данным SEM, EDX EPMA и WD XRF [2] морфология поверхности носителей в процессе ионно-ассистируемого осаждения металлов не изменяется, а в состав слоев входят атомы осажденных металлов, материала поверхности носителей и примеси кислорода. На поверхности имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров, наличие которых обусловлено осаждением капель металла из электродугового ионного источника (рис. 1).

Целью настоящей работы явилось исследование состава слоев, формируемых в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины, иттербия, а также поочередно

платины и иттербия на неоднородных по структуре углеродных носителях $AVCarb^{\$}$ Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с применением спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния.

Спектры (рис. 2) рассеяния ионов ⁴Не с начальной энергией $E_0 = 1,5$ МэВ на ядрах атомов элементов в составе слоев измерены с применением ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe).



Рис. 2. Спектры RBS ионов ⁴Не на ядрах атомов элементов в составе слоев, сформированных осаждением платины и иттербия на углеродные носители. $E_0 = 1,5$ МэВ, $\theta = 170^{\circ}$

По данным спектрометрии резерфордовского рассеяния определены: элементный состав полученных слоев, содержание элементов в слоях, а также особенности распределения осажденных металлов в слоях, сформированных на неоднородных по структуре носителях AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, а также на стеклоуглероде. В состав слоев входят атомы осажденных металлов – иттербия и платины, компонентов подложек (углерода и в случае гидрофобизированного Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T – фтора), а также примеси кислорода. В процессе осаждения металлов в предложенном режиме имеет место ионное перемешивание всех компонентов и формирование многокомпонентных слоев.

Корректная количественная обработка спектров RBS исследуемых образцов затруднена вследствие нерегулярной и пористой структуры носителей. По результатам оценочных расчетов содержание атомов каждого из осажденных металлов в слоях ~ $(2-5) \cdot 10^{16}$ см⁻²; их концентрация в максимуме распределения, расположенного вблизи поверхности, зависит от слоевого содержания металла и составляет ~(6-13) ат.%. Имеются особенности в распределении атомов осажденных металлов в слоях, полученных на различных подложках (рис. 2). Выраженная в атомах на квадратный сантиметр толщина слоев, полученных на носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50, составляет ~ $(6-8) \cdot 10^{16}$ ат · см⁻², что в 2,5–3 раза больше толщины слоя, сформированного на стеклоуглероде. Атомы металла, осажденного первым, распределены на несколько большем расстоянии от поверхности. Имеет также место частичное распыление первого осажденного металла.

Полученные слои обладают активностью в процессах электрохимического окисления этанола И метанола, лежаших В основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов – перспективных химических источников тока [3]. Формирование активной поверхности ионно-ассистируемым осаждением двух металлов осуществляется в вакуумных условиях при минимальных затратах платины в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д.

1. V.V.Poplavsky, Nucl. Instr. and Meth. B28 (1987) 534.

2. В.В.Поплавский, А.В.Дорожко, Изв. ВУЗов. Физика. 61 (2018) 123.

3. V.V.Poplavsky, A.V.Dorozhko, V.G.Matys, 232nd ECS Meeting, National Harbor, MD, USA, October 1–5, 2017. Paper_104250.

РАСПАД НЕРАВНОВЕСНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА И ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИКАТНЫХ КЛАСТЕРОВ DECAY OF NONEQUILIBRIUM SOLID SOLUTION AND FORMATION OF SILICATE CLUSTERS

<u>H.П. Пронь,</u> С.А. Кривелевич N.P. Pron, S.A. Krivelevich

Ярославский филиал Физико-технологического института имени академика К.А. Валиева РАН

15007, ул. Университетская, д. 21, г. Ярославль, Россия, e-mail: s.krivelevich@mail.ru

The effect of heat treatment conditions on the photo electromotive force of silicon structures with buried silicate layers formed by ion implantation is studied experimentally. The results show that the decay of nonequilibrium solid solution in these layers lead to forming of nanoclusters system. We show that, indeed, a decrease in the oxygen content leads to the fact that homogeneous distributions become unstable.

Представленные ранее экспериментальные результаты [1] показывают, что при высоких дозах имплантации кислорода в системе образуется однородный скрытый слой боросиликатного стекла. Снижение же содержания кислорода приводит к распаду этого слоя. Покажем, что, действительно, уменьшение содержания кислорода приводит к тому, что однородные распределения становятся неустойчивыми.

Используя теорию Гинзбурга – Ландау для системы кремний-кислород – бор [2] можно записать

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_1 \cdot \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{\partial G(n_1, n_2, n_3)}{\partial n_1} \tag{1}$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = D_2 \cdot \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2} + \frac{\partial G(n_1, n_2, n_3)}{\partial n_2}$$
(2)

$$\frac{\partial n_3}{\partial t} = D_3 \cdot \frac{\partial^2 n_3}{\partial x^2} + \frac{\partial G(n_1, n_2, n_3)}{\partial n_3},\tag{3}$$

где n₁, n₂, n₃ – концентрации кислорода, кремния и бора соответственно, D₁, D₂, D₃ – соответствующие коэффициенты диффузии, G – функция плотности свободной энергии Гиббса

В [1] было показано, что во время термообработки, практически, не наблюдается перераспределения атомов бора, поэтому при описании формирования силикатных

слоев, можно считать концентрацию бора постоянной величиной и ограничиться первыми двумя уравнениями из приведенной выше системы.

Важно отметить, что плотность диоксида кремния практически равна плотности кремния, а содержание бора на порядок меньше, чем содержание атомов кислорода или атомов кремния. Поэтому, плотность образующегося силикатного слоя, после отжига радиационных дефектов должна быть практически равна плотности кремния. Тогда можно записать:

$$n_1 A_1 M + n_2 A_2 M \approx \rho \,. \tag{4}$$

В этом выражении A₁ и A₂ – относительные атомные массы атомов кислорода и кремния, соответственно, M – атомная единица массы, ρ - плотность кремния (диоксида кремния). Исключая с помощью соотношения (4), концентрацию n₂ из первого уравнения системы получим уравнение вида:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_1 \cdot \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{dG(n_1)}{dn_1}.$$
(5)

Это уравнение является стандартным диффузионно-реакционным уравнение с диффузией и реакциями

$$n_{t} = Kn_{xx} + \left(\frac{1}{\tau}\right)Q(n), \qquad (6)$$

где n(x,t) – функция, характеризующая состояние среды; К – коэффициент диффузии; т – параметр размерности времени; Q(n) – нелинейный источник, описывающий кинетику системы.

В данной работе ограничимся рассмотрением источника в виде кубического трехчлена,

$$Q(n) = a_1 n + a_2 n^2 - n^3$$
(7)

где a₁ и a₂ – параметры.

В физической системе, описываемой уравнениями (6), (7), нулям функции Q(n) соответствуют стационарные пространственно однородные состояния. Кинетика системы в значительной мере определяется наличием стационарных состояний и их устойчивостью. Вводя безразмерные, переменные t², x²

$$t' = t/\tau,$$

$$x' = x/(K\tau)^{\frac{1}{2}}$$

из (6), (7) получаем (далее штрихи опущены)

$$n_t = n_{xx} + a_1 n + a_2 n^2 - n^3$$
(8).

Будем искать решение уравнения (8) в следующем виде:

$$n(x,t) = \frac{z_x \cdot \mu}{z + z_0} \tag{9},$$

где z_0 и μ - постоянные, z(x,t) – новая функция.

Подставляя (9) в (8) и приравнивая к нулю коэффициенты при одинаковых степенях (z+z₀), получаем для z систему линейных уравнений

$$z_{xxx} - \left(\frac{a_2}{\sqrt{2}}\right) z_{xx} - \left(\frac{a_1}{2}\right) z_x - 0,$$

$$z_t = 3z_{xx} - \left(a_2\sqrt{2}\right) z_x (11), a \ \mu = \pm \sqrt{2}.$$
(10)

Характеристическое уравнение, соответствующее (10), запишем в виде

$$\lambda \cdot \left[\lambda^2 \sqrt{2} - a_2 \lambda - \left(\frac{a_1}{\sqrt{2}} \right) \right] = 0.$$
 (12).

Свойства решения z(x,t) уравнения (10) зависят от знака дискриминанта $D=a^2_2+4a_1$.

Рассмотрим случай D>0. Этот случай соответствует бистабильной среде и представляется наиболее интересным с физической точки зрения. Выражение для z имеет вид

$$z(x,t) = f_0(t) + f_1(t) \exp(\lambda_1 x) + f_2(t) \exp(\lambda_2 x).$$
(13).

Подставляя (13) в (11), для функции *f* получаем следующие выражения:

$$f_0(t) = C_0, \ f_i(t) = C_i \exp(\gamma_i t), \ \gamma_i = 3\lambda_i^2 - (a_2\sqrt{2})\lambda_i, \ i = 1, 2,$$
(14),

где C_i – постоянные, определяемые видом начального условия.

Таким образом, полученное точное решение уравнения (14) имеет вид

$$n(x,t) = \sqrt{2} \frac{B_1 \lambda_1 \exp(\lambda_1 x + \gamma_1 t) + B_2 \lambda_2 \exp(\lambda_2 x + \gamma_2 t)}{1 + B_1 \exp(\lambda_1 x + \gamma_1 t) + B_2 \exp(\lambda_2 x + \gamma_2 t)}$$
(15),

где $B_i = C_i/(C_0 + z_0), i = 1, 2.$

Выражение (15) будет непрерывным для любых значений x и t, $B_1>0$, $B_2>0$ и соответствует формированию однородного слоя.

В случае, когда D<0 решение уравнения (8) будет иметь вид:

$$n(x,t) = \sqrt{2} \frac{\alpha A_1(x,t) - \beta A_2(x,t)}{\exp(-\alpha x) + A_1(x,t)},$$
(16)

где

$$A_{1}(x,t) = f_{1}(t)\cos(\beta x) + f_{2}(t)\sin(\beta x)$$

$$A_{2}(x,t) = f_{1}(t)\sin(\beta x) - f_{2}(t)\cos(\beta x)$$

$$f_{1}(t) = B_{1}\exp\left[(\alpha^{2} - \beta^{2})(1 + t\sqrt{2})\right] + B_{2}\exp\left[(\alpha^{2} - \beta^{2})(1 - t\sqrt{2})\right]$$

$$f_{2}(t) = B_{1}v\exp\left[(\alpha^{2} - \beta^{2})(1 + t\sqrt{2})\right] + B_{2}v\exp\left[(\alpha^{2} - \beta^{2})(1 - t\sqrt{2})\right],$$

В₁ и В₂ – константы, определяемые видом начального условия.

Это решение соответствует распаду однородного слоя, и оно реализуется при недостаточном для формирования однородного слоя содержании кислорода.

Таким образом, установлено, что при содержании кислорода недостаточном для образования однородного скрытого слоя, образуются скрытые слои с ограниченным максимальным содержанием кислорода. Это можно объяснить тем, что максимальная растворимость нанокластеров, содержащих кремний, бор и кислород ограничена и соответствует определенной величине.

Предложена теоретическая модель, качественно описывающая распад однородных слоев при уменьшении содержания кислорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Ярославского Филиала Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0003

1. Н.П. Пронь. Д.Д. КоршуноваБ С.А. Кривелевич, Р.В. Селюков, Труды XXI международной конференции ВИП-2013 2 (2013) 182.

2. С.А. Кривелевич, Вестник Нижегородского университета. Сер. ФТТ. 1(б) (2003) 144.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КРЕМНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ ГАЛЛИЯ INVESTIGATION OF SILICON NEAR-SURFACE LAYER AMORPHIZATION INDUCED BY LOW-ENERGY GALLIUM ION BOMBARDMENT

<u>A.B. Румянцев</u>, A.C. Приходько, Н.И. Боргардт <u>A.V.Rumyantsev</u>, A.S. Prikhodko, N.I.Borgardt

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», площадь Шокина, дом 1, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, Россия, e-mail: lemi@miee.ru

Ion implantation of low energy gallium ions into crystalline silicon substrate is considered. The irradiated region is studied by means of cross-sectional transmission electron microscopy. Atomistic simulations of the ion implantation process are performed using Monte Carlo and molecular dynamics techniques. The width of amorphized layer is predicted based on critical point defect density model. Theoretical and experimental results are in good agreement.

Предсказание толщины аморфизованной области И поиск адекватной атомистической модели границы аморфного и кристаллического материалов являются важными задачами моделирования процесса ионной имплантации. С точки зрения эффективного использования метода фокусированного ионного пучка (ФИП) такие исследования, в первую очередь, направлены на оптимизацию процесса изготовления наноструктур, в том числе образцов для просвечивающей электронной микроскопии [1]. С фундаментальной точки зрения представляет интерес выявление ориентирующего влияния трансляционной симметрии кристаллической подложки на позиции атомов в нарушенном слое [2]. Хотя традиционно для предсказания толщины аморфизованной области используется метод Монте-Карло в приближении бинарных столкновений, для получения данных о расположении атомов в переходной области необходимо моделирование методом молекулярной динамики (МД).

В данной работе выполнено моделирование процесса аморфизации кремния при воздействии ионов галлия с использованием методов Монте-Карло и МД и проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

Экспериментальные исследования проводилась на электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650, оборудованном системой с фокусированным пучком ионов галлия. Имплантация ионов с энергией 5 кэВ и дозой 9×10^{14} см⁻² выполнялась в образец монокристаллического кремния с ориентацией (001), покрытый естественным оксидом. Для минимизации эффекта каналирования образец отклонялся на угол 7° от нормальной ориентации. Для изучения разупорядоченного слоя были приготовлены образцы поперечного сечения, которые исследовались методом просвечивающей

232

электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Titan Themis 200. Полученное светлопольное изображение представлено на Рис. 1а. На нем хорошо визуализируются переходная область между кристаллическим кремнием (c-Si) с темным контрастом и аморфизованным (a-Si) материалом, имеющим характерный светлый контраст, а так же защитный слой платины и аморфного углерода (Pt+a-C) в правой части изображения. У поверхности a-Si выявляется слой естественного оксида кремния SiO₂.



Рис.1 Светлопольное ПЭМ-изображение кристаллического кремния и аморфизованного слоя (а) с наложенными нормированными усредненными профилями интенсивности (черная линия) и производной интенсивности (белая линия), профили распределения вакансий (б), полученные методами МД (сплошная линия) и Монте-Карло в пакетах SRIM (штриховая линия линия) и SDTrimSP (пунктирная линия).

Для сравнения результатов расчета с экспериментом необходимо точно идентифицировать положение границ c-Si – a-Si и a-Si – Pt+a-C на экспериментальном изображении. Для этой цели использовался предложенный в [1] метод, основанный на анализе профилей интенсивности I, усредненной вдоль поверхности образца, и ее производной I' по направлению оси x, перпендикулярной поверхности образца. Сглаженные с использованием взвешенной локальной регрессии нормированные профили I/I_{max} (сплошная черная линия) и I'/I'_{max} (сплошная белая линия) показаны на Рис. 1а. Границе a-Si – c-Si соответствовал максимум на профиле I'/I'_{max} при x = 4.9 нм. Из изображения видно, что граница не является атомарно гладкой, что

приводит к широкой переходной области на профиле интенсивности. Граница a-Si – Pt+a-C находились по минимуму профиля I'/I'_{max} , расположенному при x = 20 нм. Толщина аморфизованного слоя кремния находилась как разность координат x этих двух границ и равнялась $h_{im}^{(exp)} = 15.1$ нм. Данная величина включала в себя толщину слоя SiO₂, которая определялась как расстояние от минимума интенсивности при x = 18 нм (рис. 1а) до защитного слоя платины и равнялась 2 нм. Рассмотрение a-Si и SiO₂ как единого слоя при интерпретации результатов эксперимента и расчетов обосновано тем, что ядерные тормозные способности этих материалов практически совпадают.

Моделирование проникновения ионов методом Монте-Карло проводилось в пакетах SRIM И SDTrimSP известных программных [3] с параметрами, установленными по умолчанию. Оба данных пакета позволяют рассчитывать генерацию и накопление вакансий в образце, однако SDTrimSP оптимизирован для моделирования процесса распыления. Всего в каждой программе было рассчитано 10⁵ траекторий ионов галлия с энергией 5 кэВ и получено усредненное распределение вакансий по глубине в расчете на единичную дозу ионов $n'_{vac}(x)$. Для нахождения средней концентрации вакансий $n_{vac}(x)$ при облучении образца равномерной дозой ионов *D* использовалось выражение [4] $n_{vac}(x) = n_{at} \left[1 - \exp(-D \cdot n'_{vac}(x)/n_{at}) \right]$, где $n_{at} - \frac{1}{2} \left[1 - \exp(-D \cdot n'_{vac}(x)/n_{at}) \right]$ атомная плотность кремния. Полученные графики зависимости $n_{vac}(x)$ представлены на Рис. 16. Для предсказания толщины аморфизованного слоя в [4] был предложен критерий, согласно которому аморфизация происходит при концентрации вакансий равной $n_{crit} = 1.15 \times 10^{22} \,\mathrm{cm}^{-3}$ или примерно 23 процентам от атомной плотности кремния (сплошная горизонтальная прямая на Рис. 16). Координаты х точек пересечение данной прямой с зависимостями $n_{vac}(x)$, отмеченные на Рис. 16 вертикальными линиями, соответствовали положению границы a-Si – c-Si. Толщины аморфизованного слоя составили $h_{vac1} = 12.9$ нм для SRIM и $h_{vac2} = 14.9$ нм при использовании SDTrimSP. Значение h_{vac2} хорошо совпадает с $h_{im}^{(exp)}$, а h_{vac1} значительно занижено.

В отличие от метода Монте-Карло метод МД позволяет непосредственно получать атомные конфигурации образца в ходе имплантации и при его реализации используется существенно меньшее число приближений. МД-моделирование проводилось с применением параллельных расчетов на графических процессорах в пакете LAMMPS [5]. Для описания структуры кристаллического и аморфного кремния использовался потенциал Tersoff, который при малых межатомных расстояниях плавно трансформировался в потенциал ZBL, необходимый для расчета столкновений высокоэнергетичных атомов [6]. Для моделирования ионной имплантации создавалась ячейка монокристаллического кремния с ориентацией (001), имеющая размеры $21.72 \times 21.72 \times 35.29$ нм³ и содержащая 835200 атомов. Ионы с энергией 5 кэВ вводились в область размерами 13×13 нм² над ячейкой под углом в 7°. Всего было имплантировано 1500 ионов, что соответствовало дозе 9×10^{14} см⁻².

Для идентификации вакансий при МД-моделировании использовался метод анализа, идея которого заключалась в разбиении идеальной атомной конфигурации до облучения на ячейки Вигнера-Зейтца. Затем на эти ячейки накладывались позиции атомов после имплантации каждых 3 ионов. Вакансии соответствовало отсутствие атома, а междоузлию – наличие двух атомов в ячейке. Если в узле решетки на одном из шагов моделирования появлялась вакансия – считалось, что она вносит вклад в финальное распределение дефектов. Полученный профиль распределения вакансий показан на Рис. 16. Соответствующее ему значение толщины аморфизованного слоя составило $h_{vac3} = 16$ нм в удовлетворительном согласии с h_{vac2} и $h_{im}^{(exp)}$.

Таким образом, в работе на основе полученных экспериментальных результатов показано, что расчеты методом Монте-Карло в пакете SRIM позволяет находить толщину аморфизованного слоя кремния при низкоэнергетичном ионном воздействии, критической плотности используя критерий вакансий. Анализ результатов моделирования методом молекулярной динамики с применением этого же критерия дает несколько завышенное значение толщины аморфизованного слоя, которое, повидимому, объясняется неучетом неупругих потерь энергии. При рассматриваемых дозах ионов расчеты в пакете SDTrimSP дают, напротив, заметно заниженное значение толщины аморфизованного слоя, которое может быть связано с тем, что в этом пакете параметры моделирования оптимизированы для описания процесса распыления.

- J.Huang, M.Loeffler, U.Muehle, W.Moeller, J.J.L.Mulders, L.F.Tz.Kwakman, W.F.Van Dorp, E.Zschech, Ultramicroscopy.184 (2018) 52-56.
- 2. K. Thiel, N. I. Borgardt, B. Plikat, M. Seibt, Ultramicroscopy. 126 (2013) 1-9.
- 3. H.Hofsäss, K.Zhang, A.Mutzke, Appl. Surf. Sci. 310 (2014) 134.
- 4. H. Cerva, G. Hobler, Journal of The Electrochemical Society. 139 (1992) 3631-3638.
- 5. S. Plimpton, Journal of computational physics. 117 (1995) 1-19.
- 6. Y. J. Xiao, F. Z. Fang, Z. W. Xu, X. T. Hu, Applied Surface Science, 343 (2015), 56-69.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ ELECTRONIC STRUCTURE OF SURFACES OF SEMICONDUCTORS MODIFIED BY ION-BOMBARDMENT

Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, Д.М. Мурадкабилов, Д.А. Мирзаев, Б.Е. Умирзаков

D.A. Tashmukhamedova, M.B. Yusupjanova, D.M. Muradkabilov, D.A. Mirzaev, B.E. Umirzakov

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул. Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: <u>ftmet@mail.ru</u>

Nanoscale layers type $MeSi_x$, $Ga_{1-x}Me_xAs \ \mu \ Cd_{1-x}Me_xTe$ were engineered by lowenergy ion implantation and after annealing of Si, GaAs and CdTe surfaces. It was shown that the density of valence electrons and parameters of the lattice depend on x and dimensions of nanostructures.

Структурные свойства ионно-имплантированных полупроводников широко исследованы различными группами с помощью таких методов исследования, как дифракция медленных электронов, фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия электронная оже – спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, дифракция быстрых электронов, рассяние ионов средних энергии, сканирующая туннельная микроскопия [1, 2]. Однако до сих пор физические особенности квантово-размерных структур, зависимость электронного состояния и других свойств от состава, структуры и размеров наноматериалов, а также зависимость свойств наноматериалов от метода их получения до сих пор до конца не изучены. Практически не разработаны научные основы и не предложены методики создания наноразмерных структур, на различных глубинах приповерхностной области полупроводников, позволяющих повысить эффективность солнечных элементов.

Данная работа посвящена изучению влияния наноразмерных структур созданных в поверхностных слоях Si, GaAs и CdTe методом низкоэнергетической имплантации ионов металлов.

1. Наноразмерные структуры созданные на поверхности Si.

Объектами исследования являлись полированные до зеркального блеска монокристаллические образцы n - тип Si (111) с размерами 1×1×0,2 см³. Перед ионной

имплантацией образцы очищались прогревом при вакууме $P = 10^{-7}$ Па сначала длительно (2 – 3 часа) при T = 1100 K и затем кратковременно при T = 1400 K. Имплантация ионов Ni проводились с энергией $E_0 = 1 - 5$ кэВ при дозе насыщения (D = $(6 - 8) \cdot 10^{16}$ см⁻²). После прогрева при T = 900 K Si (111), имплантированного ионами Ni с $E_0 = 1$ кэВ на поверхности формировалась нанопленка NiSi₂ с толщиной 35 – 40 Å. Между пленкой NiSi₂ (111) и Si (111) формируется переходной слой с толщиной 40 – 50 Å.

На рис. 1 приведены зависимости значений коэффициента неупругоотраженных электронов (НОЭ) η от угла падения ϕ первичного пучка для чистого Si и NiSi₂/Si (111), снятых при энергии первичных электронов $E_p = 1200$ эВ.



Рис. 1. Зависимости $\eta/\eta_{\varphi=0}$ от угла падения электронов $E_e = 2$ кэВ. 1 – Si; 2 - NiSi₂/Si.

Угол φ определялся относительно нормали образца. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что угловое положение основных пиков Si и NiSi₂/Si хорошо совпадают друг с другом, т.е. тип и постоянные решетки NiSi₂ и переходного слоя практически идентичны с таковыми для Si. Что касается изменения состава силицида при изменении концентрации Ni от 30 – 35 ат.% до 0 пока нет однозначного ответа. Можно полагать, что в переходном слое в узлах решетки, в зависимости от концентрации Ni происходит частичная замена Si атомами Ni.

На рис. 2 приведены фотоэлектронные спектры Si и Si с нанопленкой NiSi₂, снятые при hv = 10,8 эB. По оси абсцисс отложена энергия связи E_{cB} электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми E_F . Видно, что на кривых энергетического распределения фотоэлектронов (кривые 1 и 2) форма и положения пиков резко

отличаются друг от друга, т.е. образование силицида приводит к существенному изменению плотности состояния валентных электронов кремния. В случае пленки NiSi₂ явно выраженные особенности обнаруживаются при энергиях -1,0; -2,7 и -4,5 эВ. Эти особенности, по-видимому, образуются вследствии гибридизации 3d ($3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$) состояния Ni с 3p и 3s состояниями Si.



Рис. 2. УФЭС для 1 – Si (111); 2 – нанопленки NiSi₂/Si (111) с θ = 35 – 40 Å.

2. Наноразмерные структуры, созданные на основе GaAs и CdTe.

На рис. З приведены зависимости интенсивности проходящего света через пленки GaAs и пленки GaAs с нанокристаллами и с нанопленкой Ga_{0,6}Ba_{0,4}As. Видно, что резкое уменьшение *I* в случае чистого GaAs происходит, начиная со значения $hv \approx$ 1,3 эB, а в случае пленки GaBaAs – со значения hv = 0,8 эB. Экстраполяция этих кривых к оси hv показывает, что значение E_g для GaAs и GaBaAs равна ~ 1,4 эB и 0,9 эB соответственно. В случае GaAs с нанокристаллами GaBaAs (кривая 2) резкое уменьшение интенсивности света наблюдается при двух значениях hv = 1,1 и 1,3 эB. Первое уменьшение связано с поглощением света на участках покрытых нанокристаллами GaBaAs, а второе – на не покрытых нанокристаллами GaBaAs. Таким образом можно полагать, что E_g для нанокристаллов GaBaAs составляет ~ 1,2 эB.

В случае имплантации ионов Ba⁺ в CdTe, после прогрева образовались соединения типа Cd_{1-x}Ba_xTe. В таблице приведены оптимальные режимы

формирования трехкомпонентных наноструктур CdMeTe/CdTe. Из таблицы видно, что значение х и толщина пленки зависят от энергии и дозы ионов Ba⁺. Все эти фазы и пленки были эпитаксиальными.



Рис. 3. Зависимости интенсивности *I* проходящего света от энергии фотонов: 1 – GaAs (111), 2 – GaAs с нанокристаллами Ga_{0.6}Ba_{0.4}As, 3 – GaAs с нанопленкой Ga_{0.6}Ba_{0.4}As.

Оптимальные режимы формирования трехкомпонентных наноструктур

Ионы	E ₀ ,	D, cm^{-2}	Т₀, К	Структура	Примерный	Толщина
	кэВ				состав	пленки d, Å
Ba	1	10 ¹⁵	900	НК	Cd _{0.6} Ba _{0.4} Te	35-40
		6·10 ¹⁶	1000	ΗΠ	Cd _{0.5} Ba _{0.5} Te	35-40
	3	10 ¹⁵	900	НК	Cd _{0.7} Ba _{0.3} Te	50-60
		8.10^{16}	1000	ΗΠ	Cd _{0.5} Ba _{0.5} Te	50-60

Результаты экспериментальных исследований показывают, что имплантация ионов металлов в Si, GaAs и CdTe в сочетании с отжигом позволяет получить на их поверхностной области наноразмерные фазы (при низких дозах $D \leq 5 \cdot 10^{15}$ см⁻²) и пленки ($D > 10^{16}$ см⁻²) типа MeSi₂, GaMeAs и CdMeTe.

- [1] Мурадкабилов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 10. С. 58 62.
- [2] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. // ЖТФ. 2013, том 83, вып. 9. С. 146–149.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ЗАРЯДКА САПФИРА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБЛУЧЕННОГО КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА ELECTRON-BEAM CHARGING OF SAPPHIRE PREIRRADIATED BY $\operatorname{Ar_N}^+$ CLUSTERS

<u>А.А. Татаринцев</u>, А.Е. Иешкин, Д.С. Киреев, К.Е. Марковец <u>А.А. Tatarintsev</u>, А.Е. Ieshkin, D.S. Kireev, К.Е. Markovets

Физический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia.

E-mail: tatarintsev@physics.msu.ru

Kinetics of sapphire single crystals charging under electron beam has been studied. The electron beam energies were 5 and 15 keV. The sapphire was preliminary irradiated with Ar_N^+ cluster ions with energy of 7 – 15 keV. The charging characteristics were compared with ones of non-irradiated sapphire and of sapphire irradiated with atomic Ar^+ ions. It was found that cluster ion preirradiation decreases the charging time of sapphire by almost two orders of magnitude. An explanation of the phenomenon is given.

Взаимодействие заряженных частиц (электронов, ионов или кластеров) с диэлектрическими материалами может приводить как к модификации поверхностной структуры и изменению их электрофизических свойств, так и к зарядке облученной области. Эффекты зарядки диэлектриков играют важную роль в современных технологических процессах в микро- и наноэлектронике, радиационной физике, а также в вопросах обеспечения надежности космических аппаратов. Проведенные ранее серии экспериментов (см. например [1, 2]) показали, что на кинетику зарядки сильно влияет предварительное облучение поверхности диэлектрических мишеней электронами или атомными ионами средних энергий (5-15 кэВ).

Кластерный ион содержит от нескольких единиц до нескольких тысяч атомов и переносит заряд в несколько единиц элементарного заряда. Взаимодействие газового кластерного иона с поверхностью вещества существенно отличается от взаимодействия с веществом атомных ионов, ускоренных той же разностью потенциалов. Действительно, оно происходит в тонком приповерхностном слое, где генерируются атомы отдачи с энергией меньшей, чем при взаимодействии атомных ионов, а область соударения локально разогревается до десятков тысяч градусов. Все это может привести к изменению электрофизических свойств поверхности, а, соответственно, и к изменению кинетики зарядки диэлектриков после облучения кластерными ионами.

Целью настоящей работы является определение влияния предварительного кластерного облучения на процесс зарядки монокристалла сапфира и сравнение полученных результатов с аналогичными, полученными для атомных ионов.

Предварительное облучение кластерными ионами Ar_N^+ проводилось на ускорителе кластерных ионов [3]. Для того чтобы удалить из пучка ускоренных частиц атомарные и легкие кластерные ионы, использовался постоянный магнит. Средний размер ионов, попадающих на мишень, определялся времяпролетной (ToF) методикой и составлял 1000 атомов/заряд. Для подавления зарядки поверхности в процессе облучения кластерными ионами использовался вольфрамовый теромокатод, установленный вблизи мишени. Облучение кластерными ионами проводилось при энергиях $E_0=7,5$ кэB, 10 кэB и 13,5 кэB. Для уменьшения нагрузки на откачную систему облучение производилось в импульсном режиме, причем плотность тока в импульсе равнялась $i_0=6$ мкА/см². Дозы облучения составили $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Давление остаточных газов в камере образца во время облучения составляло не более 3·10⁻⁶ Top. Кроме того, монокристаллы сапфира облучались ионами Ar⁺ с энергией 10 кэВ в вакууме порядка 10^{-6} Тор при токе пучка 10 мкА в течение 180 мин [1, 2].



Рис. 1. Временные зависимости импульса плотности тока в пучке Ar_N^+ (обозначены **•**) и плотности тока, измеренного с подложки образца (обозначены •) в процессе облучения сапфира.

В процессе облучения образцов сапфира пучками кластеров Ar_N^+ регистрировался ток с держателя. На рис. 1 представлены временные зависимости плотности тока кластеров в пучке, а также зависимость плотности тока, снятого с подложки, на которой был закреплен сапфир. На приведенных зависимостях видно, что

после выключения пучка с подложки регистрируется обратный ток. Обратный ток, а так же тот факт, что ток каждого нового импульса возрастает до величины тока, снимавшегося с металлического детектора, позволяет предположить, что происходит эффективная разрядка образца. Механизмом может быть проводимость, индуцированная ионным облучением. А также формирование проводящего слоя за счет селективности распыления.



Рис. 2. Кинетика зарядки сапфира $V_{\rm S}(t)$ предварительно облученного кластерными ионами ${\rm Ar_N}^+$ для двух значений энергии заряжающего электронного пучка E_0 =5 кэВ (а) и E_0 =15 кэВ (б) при плотности тока j_0 =10⁻⁵ A/cm². 1 – исходный образец, 2 – сапфир, облученный кластерными ионами Ar⁺ с E_0 =10 кэВ без подавления зарядки, 3 – облученный кластерами с энергией E_0 =13,5 кэВ без подавления зарядки, 4 – сапфир, облученный атомарными ионами Ar⁺, 5 – сапфир, облученный кластерами с энергией E_0 =13,5 кэВ с подавлением зарядки, 6 – облученный кластерами с энергией E_0 =7,5 кэВ без подавления зарядки

Исследование основных параметров процесса зарядки проводились при помощи электронно-зондового измерительного комплекса (смотри, например, [2, 4]), основанного на растровом электронном микроскопе LEO-1455 VP. Данный комплекс позволяет регистрировать основные параметры процесса зарядки: эмиссионный ток, потенциал зарядки и ток смещения. Ha рис. 2 представлены зависимости поверхностного потенциала $V_{\rm S}(t)$ в процессе зарядки сапфира при его облучении электронными пучками с энергиями $E_0=5$ кэВ и $E_0=15$ кэВ током $I_0=1$ нА, на квадратной площади 100x100 мкм² в режиме сканирования. Таким образом, плотность тока зарядки составляет $i_0 = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Из рис.2а видно, что исходный сапфир не заряжается в течение первых 500 секунд (кривая 1) при $E_0=5$ кэВ, но при дальнейшем облучении сапфир начинает заряжаться вплоть до ~3000 с с начала облучения, где достигает своего равновесного состояния $V_{\rm S}\approx3.5$ кВ. После предварительного облучения монокристалла сапфира кластерными

ионами Ar_N^+ с энергиями $E_0=10$ кэВ (кривая 2) или 13,5 кэВ (кривая 3) без подавления зарядки, образец мгновенно заряжается до высоких значений поверхностного потенциала (соответственно 2,1 и 2,0 кВ), затем медленно нарастает до разновесного значения. При предварительном облучении ионами Ar⁺ зарядка происходит несколько быстрее, чем в случае облучения кластерными ионами. Нами в [1] было выдвинуто предположение, при ионной бомбардировке диэлектрика что В тонком приповерхностном слое (до 3 нм) генерируются радиационно-стимулированные дефекты, в частности вакансии кислорода (F – центры) и междоузельный кислород, которые являются ловушками для электронов. Поэтому в процессе зарядки диэлектрика под электронным лучом происходит интенсивный захват электронов на уже сгенерированные предварительным облучением ловушки. Однако, как показывает исследование сапфира, подвергнутого облучениям кластерными ионами при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ): на его поверхности появляется аморфный слой толщиной 3-6 нм. Вероятно, данный аморфный слой должен влиять на эмиссионные характеристики сапфира, а следовательно, и на процесс зарядки его при электронном облучении.

Также как для атомарного аргона существенное ускорение процесса зарядки сапфира, предварительно облученного кластерными ионами, наблюдается и при E_0 =15 кэВ (см. рис. 2б). Исследования влияния подавления зарядки диэлектрика в процессе облучения кластерами проводилось при энергии E_0 =13,5 кВ. Из сравнения кривых 3 и 5 на рис. 2б видно, что влияние зарядки диэлектриков в процессе кластерного облучения не значительно. Также стоит отметить, что исследование процесса зарядки диэлектриков при ионном и ионно-кластерном облучении является важной задачей [5].

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-02-00813 и при поддержке РНФ, проект 17-72-10224.

2. E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, V.V. Khvostov, V.E. Yurasova, Vacuum. 129 (2016) 142.

^{1.} Э.И.Рау, А.А.Татаринцев, Е.Ю.Зыкова, И.П.Иваненко, С.Ю.Купреенко, К.Ф.Миннебаев, А.А. Хайдаров, ФТТ, 59 (2017) 1504.

^{3.} A.A. Tatarintsev, K.E. Markovets, E.I. Rau, Journal of Physics D - Applied Physics. 52 (2019) 115104.

^{4.} Д.С. Киреев, А.В. Данилов, А.Е. Иешкин, В.С. Черныш. Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета **66** (2018) 40-48.

^{5.} К.Ф. Миннебаев, Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, Физика твердого тела. 61(6) (2019) 1090.

РАДИАЦИОННОЕ ПОВРЕЖДЕНИЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ F и Ne

RADIATION DAMAGE IN GALLIUM NITRIDE DURING IMPLANTATION OF F AND Ne IONS

А.И. Титов, К.В. Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Стручков A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, P.A. Karaseov, A.I. Struchkov

Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, andrei.titov@rphf.spbstu.ru;

Presentation compares the accumulation of structural damage during room temperature irradiation of GaN epilayer by fluorine and neon ions. The only difference in experimental ion-induced disordering was the chemical nature of implanted ions. It was shown that, up to ion doses of ~ 20 DPA, chemical enhancement of defect formation does not play a noticeable role during the implantation of fluoride ions into gallium nitride.

Известно, что бомбардировка полупроводников ионами всегда сопровождается в введением устойчивых радиационных дефектов, которое может усиливаться в результате химических эффектов. В частности, как отмечали авторы [1, 2], подобное усиление экспериментально наблюдалось для облучения нитрида галлия следующими легкими ионами: С, О и Si. В то же время, нам не известны публикации, посвященные влиянию химических эффектов при внедрении ионов фтора на эффективность радиационного повреждения GaN. Однако, это самый активный неметалл, который эффективно взаимодействует почти со всеми веществами и образует соединения практически со всеми химическими элементами. Отметим, что в [3] высказывалось предположение об определенной роли химических эффектов в формировании топографии поверхности GaN при внедрении ионов F.

Усиление образования структурных нарушений может происходить по нескольким причинам [4]: (i) из-за захвата мигрирующих точечных дефектов внедренными атомами примеси; (ii) в результате формирования новой фазы и возникновения деформации кристаллической структуры; наконец, (iii) повышению стабильности комплексов дефектов в областях с повышенной концентрацией примеси.

Настоящая работа и посвящена выяснению того, играют ли какую-то роль подобные химические эффекты в накоплении структурных нарушений в GaN при имплантации в него ионов фтора. Для этого, было выполнено сравнение эффектов, возникающих при внедрении в образцы ионов фтора и ионов неона. Действительно, с одной стороны, масса и атомный номер у F и Ne почти совпадают, а с другой стороны,

их химические свойства сильно отличаются, и, при наличии химических эффектов при имплантации фтора и неона в GaN, можно ожидать проявление существенных различий.

Из сказанного ясно, что, для корректного решения поставленной задачи, единственным различием при бомбардировке должны быть химические свойства имплантируемых атомов. При этом распределения по глубине скорости образования первичных дефектов для обоих типов ионов должны совпадать. Другими словами, энергии ионов F и Ne должны быть подобраны таким образом, чтобы положения максимумов и форма функций генерации атомных смещений были одинаковы. В нашем случае это были 25 и 26 кэВ или 61 и 64 кэВ для ионов F и Ne, соответственно. Должны совпадать также и плотности потока ионов, выраженные в единицах DPA/s. Здесь DPA (Displacements per Atom) – число атомных смещений в пересчете на атом мишени в максимуме профиля упругих потерь энергии иона. В рассматриваемой работе корректные условия постановки задачи были полностью выполнены. При этом величины DPA были вычислены с помощью кода TRIM (версия SRIM-2013.00) [5] с эффективной пороговой энергией атомных смещений 25 эВ для подрешеток Ga и N. Концентрация атомов в GaN принималась равной 8.85×10²² см⁻³. Результаты облучения сравнивались для одинаковых приведенных доз, выраженных в единицах DPA. Бомбардировке ионами при комнатной температуре подвергались эпитаксиальные слои *n*-GaN со структурой вюрцита (0001), толщиной 2 мкм, выращенные на сапфировой подложке по технологии MOVPE во ФТИ им. Иоффе (Санкт-Петербург, Россия).

Разупорядочение, возникшее при имплантации, измерялось методом RBS/C с помощью ионов 0.7 МэВ He⁺⁺, падающих по направлению [0001] и рассеиваемых на угол 103° для улучшения разрешения по глубине. Как имплантация, так и анализ RBS/C проводились на имплантере 500 kV HVEE. Для получения распределений по глубине относительного разупорядочения спектры RBS/C анализировались с помощью стандартного алгоритма [6].

В качестве примера на рисунке 1 показаны распределения структурных нарушений по глубине для доз 15 DPA ионов F и Ne с энергией 1.3 кэВ/а.е.м. Плотность потока ионов составляла 3.6×10^{-3} DPA/s (3.67 и 3.31×10^{12} см⁻² с⁻¹ для F и Ne). Еще раз отметим, что единственной разницей при имплантации разных ионов в данных условиях является только химические свойства внедряемых частиц. Как видно, распределения дефектов по глубине совпадают в пределах погрешности эксперимента,

245

которая составляла около 10%. Подобное совпадение наблюдалось и для всех других рассмотренных случаев, когда выполнялись условия корректности сравнения.

Мало того, совпадение имело место и для дозовых зависимостей толщины поверхностного аморфного слоя и величины уровня разупорядочения в объемном максимуме профилей распределения дефектов по глубине.



Рис. 1. Профиль структурных нарушений GaN по глубине после облучения ионами F и Ne с энергией 1.3 кэВ/а.е.м (доза 15 DPA).

Таким образом, в пределах повреждения, вызываемого дозами, не превосходящими 20 DPA, химические эффекты при внедрении в GaN ионов фтора не сказываются заметным образом на его структурном разупорядочении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 18-08-01213.

1. S.O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, and G. Li. Phys. Rev. B 62, (2000) 7510.

2. S.O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, A. I. Titov. Phys. Rev. B 64 (2001) 035202.

3. A.I. Titov, P.A. Karaseov, K.V. Karabeshkin, V.S. Belyakov, A.V. Arkhipov, S.O. Kucheyev. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 315 (2013) 257.

4. S.O. Kucheyev, *Ion beam processes group-III nitrides*. *PhD thesis*. The Australian National University, 2002. P. 72.

5. J.F.Ziegler, J.P. Biersack, U.Littmark,: *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York (1985); J. F. Ziegler, SRIM-2013 software package, available online at <u>http://www.srim.org</u>.

6. K. Schmid. Rad. Effects, 17 (1973) 201.

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБИДОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ВОЛЬФРАМА НА ИМИТАЦИОННОМ СТЕНДЕ С ПЛАЗМЕННО-ПУЧКОВОЙ УСТАНОВКОЙ THE FORMATION OF CARBIDES IN THE SURFACE LAYER OF TUNGSTEN ON AN IMITATION STAND WITH A PLASMA-BEAM INSTALLATION

<u>Т.Р. Туленбергенов</u>¹, М.К. Скаков¹, А.Ж. Миниязов¹, И.А. Соколов¹, Г.К. Кайырды¹, О.С. Букина¹ <u>Т.R. Tulenbergenov</u>¹, М.К. Skakov¹, А.Zh. Miniyazov¹, I.A. Sokolov¹, G.K. Kaiyrdy¹, O.S. Bukina¹

* Филиал Институт Атомной Энергии Национального ядерного центра РК, Красноармейская 10а, г. Курчатов, Казахстан, e-mail:tulenbergenov@nnc.kz; # Institute of Atomic Energy Branch of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan,

10 Krasnoarmeyskaya St., Kurchatov, Kazakhstan, e-mail:tulenbergenov@nnc.kz;

Abstract

This paper presents materials on the formation of carbon coatings based on carbides obtained during the plasma discharge of methane on the surface of tungsten. Experiments were conducted at various values of the sample temperature and ion energy. The results of material studies of the sample structure are presented, the elemental and phase composition of the surface following plasma exposure is determined.

Currently, tungsten is supposed to be used as the divertor material of a thermonuclear reactor faced to plasma, and both beryllium and carbon-containing materials can be used as a first wall material [1].

Since beryllium will be used as the first wall, under effect of helium (α -perticle), which is formed as a result of a thermonuclear reaction, the following reaction takes place:

$${}^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + n$$

Due to processes of physical and chemical sputtering of carbon materials, plasma will be contaminated with carbon and hydrocarbon impurities. In plasma, these impurities will be ionized with energy electrons and then implanted into tungsten jointly with hydrogen isotopes. Here with, depending on plasma exposure conditions, both carbon films and carbides can be formed on the surface of the tungsten divertor.

Research conducted by scientists from different countries had shown that a change in a surface microstructure, recrystallization, erosion, melting and cracking, re-precipitation, formation of heterogeneous and porous layers are observed under plasma-thermal load on the tungsten surface [2, 3]. These and other processes can lead to plasma quenching, rapid destruction of divertor tiles and formation of tungsten dust.

The presence of carbon generated in this way, places tungsten carbidization in a separate research area. To date, studies on the formation of carbon films and tungsten carbides were carried out by obtaining thin films of carbon and carbides (W_2C , WC) using various methods, such as magnetron sputtering [4, 5], in plasma arc discharge [6], irradiation of tungsten with a hydrogen plasma jet adding carbon [7–9], chemical precipitation of carbon from gas phase [10], or evaporation of carbon [11].

The emergence of carbon in chamber of a thermonuclear reactor entails a number of problems [7]. Interacting with surface of divertor in a mixture with hydrogen plasma, carbon can penetrate into the volume of divertor and along with hydrogen ions contribute to erosion and formation of porous layers on the surface of tungsten as well as formation of carbides (W_2C, WC) under certain conditions. Japanese scientists conducted research on this problem [7–9]. They studied the behavior of carbon on the surface of tungsten when irradiating a with a deuterium ion beam with different carbon content and changes in the beam parameters (energy, fluence) and sample temperature.

All experimental work on deposition of a carbon coating in a plasma discharge of methane was carried out on an imitation stand with a plasma beam installation (PBI), shown in Figure 1.



1 - vacuum sensor; 2 - electron source; 3 - electron source chamber; 4 - magnetic coils;
5 - vacuum pumping system; 6 - Langmuir probe; 7 - interaction chamber; 8 - target unit; 9 - linking device; 10 - plasma-beam discharge chamber
Figure 1. Imitation stand with a plasma beam installation

To test methods for coating tungsten surface, two programs have been developed. The first is experiment program, which determined conditions, processes and modes of PBI operation, where the coating occurs. The second program defined materials research methods, which include sample preparation, sample annealing, SEM, EDS, and X-ray phase analysis.

As a result, experiments were carried out where SVI-1 samples (analog of WY-20) were irradiated in a beam-plasma discharge mode in methane medium at various ion energy values and surface temperature of the sample.

Based on materials research, a microcrack network and erosion on the surface of tungsten samples was found, the carbon content in the surface layer of samples was determined in the range from 6 to 10 wt.%. X-ray phase analysis revealed the presence of peaks of carbide (WC), half-carbide (W₂C) and tungsten on W-12 and W-13 samples.

References

1. Pitts R.A. et.al. A full tungsten divertor for ITER: Physics issues and design status. – Journal of Nuclear Materials, 2013, vol. 438, p. S48–S56.

2. Ueda Y., et.al. Research status and issues of tungsten plasma facing materials for ITER and beyond. — Fusion Eng. Des., 2014, vol. 89, p. 901—906.

3. Takamura S., Ohno N., Nishijima D., Kajita S. Formation of Nanostructured Tungsten with Arborescent Shape due to Helium Plasma Irradiation. - Science and Nuclear Fusion Research, 2006, vol.1051, p.0511-0512.

4. Srivastava P., Vankar V., Chopra K. R.F. magnetron sputtered tungsten carbide thin films. – Bull. Mater. Sci., 1986, vol. 8, No. 3, p.379-384.

5. Gasparyan Yu., et.al. Ion-driven deuterium permeation through tungsten at high temperature. – Book of abstracts of the 18th International Conference on Plasma Surface Interaction, 2008, p.160.

6. Podgorny V., Belashev B., Osaulenko R., Ternovoy A. Obtaining carbide samples in arc discharge plasma. - Journal of Technical Physics, 2013, volume 89, issue 7, pp. 77-81.

7. Shimada T., et.al. Bister formation in tungsten by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation. - Journal of Nuclear Materials, 2003, vol. 313-316, p.204-208.

8. Shimada T., et.al. Carbon behavior on tungsten surface after carbon and hydrogen mixed beam irradiation. – Journal of Nuclear Materials, 2004, vol. 329-333, p.747-751.

9. Peng H., et.al. Ion-driven permeation of deuterium in tungsten by deuterium and carbonmixed ion irradiation. – Physica Scripta, 2011, T. 145, p.1-4.

10. Wang W., et.al. Deuterium trapping in and release from tungsten carbide. – Journal of Nuclear Materials, 1997, vol. 241-243, p.1087-1092.

11. Luthin J., Linsmeier Ch. Carbon films and carbide formation on tungsten. – Surface Science, 2000, vol.454-456, p.78-82.

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ba⁺ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА CdS INFLUENCE OF Ba⁺ ION IMPLANTATION ON COMPOSITION, STRUCTURE, AND ELECTRONIC PROPERTIES OF CdS

Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Ж.Ш. Содикжанов, А.Н. Уроков, Б.В. Ибрагимова

B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, J.Sh. Sodikjanov, A.N. Uroqov, B.V. Ibragimova

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул. Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: <u>ftmet@rambler.ru</u>

The implantation of Ba^+ ions in combination with annealing in the surface area of CdS yields CdBaS nanofilms. It is shown that the density of states of valence electrons and the parameters of the energy bands of CdS and CdBaS differ significantly from each other.

В настоящее время хорошо изучены состав, структура и свойства нанопленок и нанокристаллов трехкомпонентных соединений, созданных на основе A^2B^6 . Это связано с широким применением их в разработке лазеров, оптоэлектронных устройств, солнечных элементов и др. При этом особое внимание уделяется соединениям CdS, CdTe, CdSe, CdSeS, CdZnTe, CdTeS [1 – 4]. В последние годы для получения наноразмерных фаз и пленок на поверхности полупроводников и диэлектрических пленок широко используется метод низкоэнергетической ионной имплантации [5, 6]. Однако пока еще отсутствуют работы по получению трехкомпонентных соединений на основе CdS методом низкоэнергетической ионной имплантации. В данной работе впервые методом имплантации ионов Ba⁺ в CdS получены пленки CdBaS и изучены их состав и электронные свойства.

Перед ионной имплантацией поверхность CdS очищался бомбардировкой ионами Ar⁺ в сочетании с отжигом. После такой обработки поверхностная концентрация атомов Cd составляла 48 ат.%, S ~ 50 ат.% и O ~ 2 ат.%. Имплантация проводилась ионами Ba⁺ с E₀ = 1 кэВ при дозе насыщения D_н = $6 \cdot 10^{16}$ см⁻². Анализ спектров ОЭС и УФЭС показал, что центральная часть (с диаметром ~ 1 мм) ионно-имплантированной поверхности CdS легируется практически однородно. На рис. 1 приведены профили распределения атомов Cd, S и Ba по глубине CdS,

250

имплантированного ионами Ba⁺. Видно, что поверхностные концентрации Ba, Cd и S составляют ~ 42, 48 и 10 ат.% соответственно, а концентрация O и C уменьшаются до 0 ат.% (в пределах чувствительности оже-спектрометра).



Рис. 1. Профили распределения атомов Cd, S и Ba по глубине для CdS, имплантированного ионами Ba⁺ с $E_0 = 1$ кэB при D = $6 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Концентрации атомов этих элементов до глубины d = 20 - 25 Å практически не меняются. В интервале d = 20 - 80 Å C_{Ba} уменьшается до 0 ат.%, C_{Cd}(d) проходит через минимум, а C_s(d) – через слабый максимум в области d = 65 – 75 Å. После прогрева этой системы, при T = 850 K в поверхностном слое CdS формируются нанопленка с примерным составом $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ с толщиной d = 30 – 35 Å (рис. 2). Между пленками Cd_{0.6}Ba_{0.4}S и CdS формируется переходной слой с толщиной 35 – 40 Å, где концентрация бария монотонно уменьшается до нуля. На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры пленок CdS, и CdS, имплантированного ионами Ba⁺ с $E_0 = 1$ кэВ при D = $6 \cdot 10^{16}$ см⁻², а также пленки Cd_{0.6}Ba_{0.4}S снятых при hv = 10,8 эВ. На спектре CdS обнаруживаются явно выраженные максимумы при энергиях $E_{cb} = -0.7; -1.3 \text{ u} -$ 3,6 Наличие пиков объясняется возбуждением электронов эΒ. этих ИЗ гибридизированных уровней Cd и S. После ионной имплантации поверхность обогащается атомами Ва и Cd, а концентрация S уменьшается до 10 - 15 ат.%, следовательно, в спектре фотоэлектронов в основном содержаться пики характерные для Ва и Ва + Сd. В случае пленки Сd_{0.6}Ва_{0.4}S в гибридизации уровней, наряду с уровнями Cd и S, будут участвовать уровни Ва вследствии чего происходит перераспределение плотности состояния валентных электронов. В спектрах также проявляются пики, связанные с поверхностными состояниями Епс и примесными уровнями Епр.



Рис. 2. Профили распределения Ва по глубине для ионно-имплантированного CdS подвергнутого прогреву при T = 850 K.



Рис. 3. Фотоэлектронные спектры снятые при hv = 10,8 эВ для: 1 - CdS, 2 - CdS, имплантированный ионами Ba^+ , 3 - нанопленка $Cd_{0,6}Ba_{0,4}S$.

- Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В., Еремина Е.О. // Физика и техника полупроводников, 2010. Т.44. С. 978.
- [2] Музафарова С.А., Мирсагатов Ш.А., Жанабергенов Ж. // Физика твердого тела. 2007. Т.49. С. 1111.
- [3] Махний В.П. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т.39. С. 826.
- [4] Ткачук П.Н. // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. С. 1961.
- [5] Мурадкабилов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 10. С. 58 62.
- [6] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. // ЖТФ. 2013, том 83, вып. 9. С. 146–149.
ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ИМПЛАНТАЦИИ ВОДОРОДА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ СТРУКТУР КНИ THE HYDROGEN IMPLANTATION DOSE EFFECT ON THE CUT LOCATION AND ITS GEOMETRICAL PARAMETERS OF SOI ACTIVE DEVICE LAYER

<u>Зудин Д.Ю.</u> Zudin D.Yu.

While manufacturing «silicon on insulator» structures (SOI) a transfer of a thin silicon layer is based on technological processes of hydrogen ions implantation and subsequent annealing. Taking into account a significant effect of these technological processes on thickness, uniformity and SOI active device layer quality, an objective to optimize implantation modes is a matter of great importance. In these work The research of implantation dose effect on the thickness and some key parameters of SOI active device layer has been carried out in this study.

Структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) физически представляют собой тонкий приборный слой монокристаллического кремния и подложку, состоящую также из монокристаллического кремния, разделенные слоем диэлектрика, называемого скрытым, или захороненным. Приборы, создаваемые на таких структурах, обладают большими радиационной и термической стойкостью, а также, степенью интеграции и быстродействием, по сравнению с приборами, производимыми на объемном кремнии. Это достигается за счет значительного снижения паразитных емкостей и практически полного исключения токов утечки через подложку между соседними активными элементами интегральных схем.

Технология производства структур КНИ состоит из 4 ключевых процессов:

- 1. Имплантация в донорную пластину ионов водорода;
- 2. Сращивание донорной пластины с опорной подложкой (субстратом);
- Термический отжиг, сопровождающийся отщеплением приборного слоя от донорной пластины за счет термического расширения имплантированного газа;
- 4. Полировка приборного слоя. [1]

Очевидно, что качество и параметры изготавливаемых КНИ структур во многом определяются входным процессом – имплантацией. Ключевые характеристики приборного слоя структур КНИ: толщина приборного слоя, а также его качество и качество изолятора зависят от параметров и режимов процесса имплантации.

Определяющими для данной технологии являются следующие параметры имплантации:

• энергия;

- доза;
- угол;
- ориентация подложки.

Данная работа посвящена влиянию дозы имплантации на положение скола и геометрические характеристики приборного слоя структур КНИ. В литературе [1,2] упоминается широкий спектр применяемых для расщепления доз, различающийся на половину порядка: от $3 \cdot 10^{16}$ до $10^{17} \frac{ион}{cm^2}$.

Экспериментально доказано [2], что при варьировании дозы имплантации изменяется толщина скалываемого слоя, в том числе и микрошероховатость. Это удивительно, поскольку толщина скалываемого слоя определяется, прежде всего, энергией имплантации, прямо влияющей на глубину залегания профиля имплантации и, следовательно, местоположение скола при отжиге. Влияние дозы на местоположение скола не очевидно.

Действительно, из литературы [4] известно, что скол происходит благодаря микропузырькам водорода, образующимся, растущим и объединяющимися в процессе



отжига (рисунок 1).

Рис.1. Схематичное изображение процесса расщепления пластин

Логично предположить, что скол должен происходить вблизи пика концентрации имплантированного водорода, и смещение местоположения скола связанно с местоположением пика, однако анализы профилей распределения имплантированного водорода (рисунок 2), полученные методом вторичной ионной масс-спектрометрии, демонстрируют совпадение местоположения пиков концентраций атомов водорода по глубине, а значит, смещение местоположения скола говорит о более сложном механизме смещения скола.



Рис.2. Сравнение профилей концентрации водорода для доз 5•10¹⁶ (- · -), 7•10¹⁶ (- -) и 10•10¹⁶ ат/см² (----).

Информацию о причинах смещения местоположения скола дал анализ концентрации имплантационных дефектов. Концентрация возрастает нелинейно при увеличении дозы. Наблюдается резкий скачек пика смещенных атомов при увеличении дозы с $5 \cdot 10^{16}$ до $7 \cdot 10^{16}$ ат/см², и сравнительно небольшой при увеличении дозы с $7 \cdot 10^{16}$ до $10 \cdot 10^{16}$ ат/см². Это можно объяснить взаимодействием имплантируемых атомов водорода с созданными ранее дефектами кристаллической решетки. Положение пика концентрации имплантационных дефектов совпало положением скола в пластине имплантированной дозой $5 \cdot 10^{16}$ ат/см² и положением верхней границы скола при дозе $7 \cdot 10^{16}$ ат/см².

При увеличении дозы имплантации силы напряжения и натяжения в области имплантации изменяются. Кроме того, меняются физические свойства материала, в том числе и вязкость разрушения (сопротивление развитию трещины). Вероятно, с этим связано изменение местоположения скола.

Таким образом, для точного прогнозирования толщины скалываемого слоя необходимо делать поправку на дозу, учитывая механизм, по которому планируется произвести расщепление – по пику концентрации дефектов или пику концентрации водорода.

Вопрос выбора дозы имплантации необходимо рассматривать в прямой взаимосвязи с энергией имплантации – замечено, что расщепления не происходит начиная с некоторого значения энергии имплантации при фиксированной дозе. Это объясняется снижением концентрации атомов водорода в пике имплантационного профиля, вызванного возрастающим рассеиванием на создаваемых в процессе имплантации дефектах.

Для того, чтобы компенсировать этот эффект, необходимо увеличивать дозу имплантации. Для расчёта необходимой имплантируемой дозы для увеличенной энергии

255

потребуется провести оценку количества атомов в пике концентрации пластины для случая, когда расщепление происходит, затем, путем аппроксимации вычислить количество атомов в пике концентрации с увеличенной энергией, при имплантации той же дозы.

Для получения аппроксимационного уравнения мы провели моделироварование, профиля имплантации водорода для энергий от 5 до 120 кэВ.



Рис.3. Моделирование концентрации атомов водорода при имплантации одинакового атомов с энергиями в диапазоне 5 – 120 кэВ.

Учитывая, что с увеличением дозы имплантации пропорционально возрастает уровень дефектности, металлических загрязнений, а также увеличивается время технологического процесса, необходимо выбирать наименьшую дозу имплантации, при которой происходит расщепление.

В результате выполнения работы определено влияние дозы имплантации водорода на электрофизические, оптические и геометрические характеристики слоев структур КНИ. Получено уравнение для технологической поправки величины дозы имплантации при изменении энергии.

- 1) B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, The Generic Nature of the Smart-Cut® Process for Thin Film Transfer, Journal of electronic materials, Vol. 30, No. 7, 2001
- 2) Tobias Höchbauer, On the Mechanisms of Hydrogen Implantation Induced Silicon Surface Layer Cleavage. Doctoral dissertation. 2001 Marburg, November 2001.
- Q. Y. Tong, T. H. Lee, K. Gutjahr, S. Hopfe, U. Gösele, Layer splitting process in hydrogen-implanted Si, Ge, SiC, and diamond substrates", Appl. Phys. Lett., 70, 1390 (1997)

оглавление

Секция №3. Эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновского излучения при ионной бомбардировке	5
<u>K. Narumi</u> , A. Chiba, Y. Hirano, K. Yamada, Y. Saitoh. Recent activities with the use of C_{60} ion beams in TIARA, QST/Takasaki	7
<u>A. Tolstoguzov</u> , D.J. Fu, W. Zuo, V. Pelenovich, X. Zeng, S. Belykh, G.P. Gololobov, D.V. Suvorov. Ion-beam sources based on superionic conductors.	11
<u>Е.А.Бунтов</u> , А.Ф.Зацепин, Д.А.Зацепин, Ю.В.Щапова, Р.А.Парулин, Д.К. Ошева. Атомная структура, тип связи и морфология карбинсодержащих пленок	15
<u>S. Belykh</u> , A. Tolstogouzov, A. Bekkerman, R. Yevtukhov, D.J. Fu. The metal ion source: results achieved and prospects for future applications	20
<u>E. Zykova</u> , I. Ivanenko, K. Markovets, K. Minnebaev, E. Rau, A. Tatarintsev, V. Khvostov. Charging of dielectrics under ion irradiation	24
О.Л. Голубев, Н.М. Блашенков. Закономерности полевого испарения ионов тантала при высоких температурах эмиттера	28
А.Ш. Раджабов, С.С. Исхакова, У.Х. Расулев. О кинетике гетерогенных процессов в термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектрометрии органических соединении	32
В.П. Афанасьев, А.С. Грязев, О.Ю. Ридзель, П.С. Капля, Д. Науекс, М. Майер, М. Соер, Д.А. Бурмистров, А.В. Аверин. Исследование углеводородных образцов, содержащих различные изотопы водорода, методом спектроскопии пиков упруго отраженных электронов с угловым разрешением	37
Ю.Н. Девятко, В.В. Новиков, <u>О.В. Хомяков.</u> Радиационное уплотнение уран-гадолиниевого топлива.	41
I.A. Afanasieva, S.N. Afanasiev, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, Yu.E. Logachev, <u>I.I. Oksenyk</u> , D.I. Shevchenko, A.A. Skrypnyk. Optical diagnostics of magnetron discharge plasma using digital techniques	45
Ш.Дж. Ахунов, С.Н. Морозов, У.Х. Расулев. Вторично ионная эмиссия кремния при бомбардировке молекулярными ионами	49
Ш.Дж.Ахунов, Б.Ш. Касимов, Д.Т.Усманов. Исследование формирования многозарядных ионов в процессе высоковакуумной электроспрейной ионизации.	53
<u>А.Э. Аникьева</u> , Ю.В. Петров , О.Ф. Вывенко . Вторичная электронная эмиссия из диэлектрических плёнок при возбуждении пучком ионов гелия	56
<u>С.Б. Донаев</u> , Б.Е. Умирзаков , Н.М. Мустафаева , А.Х. Рахимова . Эмиссионные свойства сплава Pd–Ba, активированного лазерным облучением.	59
٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠	-

Н.Х.Джемилев, <u>С.Е.Максимов,</u> С.Ф.Коваленко, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Д.А.Ташмухамедова. Образование и мономолекулярная	
фрагментация кластеров Si _n O _m , распыленных ионной бомбардировкой	63
<u>В.В. Кузьма</u>, Н.Ю. Мателега, И.Е. Митропольский, И.И. Шафраньош. Ионолюминесценция в твердотельной фазе урацила	67
V.A. Litvinov, I.I. Okseniuk, D.I. Shevchenko, <u>V.V. Bobkov.</u> SIMS study of the interaction of intermetallic alloy LaNi₅ with oxygen	71
Y.Nakagawa, S.Nakano, I.Takagi. Reflection of eV-energy hydrogen atom on hydrogen-covered surface	75
М.Т. Нормурадов, А.С. Рысбаев, Д.А. Нормуродов, Ж.Б. Хужаниёзов, В.Х. Холмухамедова. Спектроскопия упругорассеянных электронов – новый метод диагностики электронного состояния поверхности.	76
Н. А. Нурматов, Ё.С. Эргашов, Г.Т. Рахманов, И.Х. Хамиджонов. Формирование фотоэлектронных спектров сплава ниобия-молибдена- ниркония	79
А.Ш. Раджабов, А.С. Халматов. О возможности исследования кинетики термодесорбции и сублимации частиц вещества методом термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектрометрии	85
Секция №4. Имплантация ионов и модификация поверхности	91
<u>D. Gogova</u> , M. Schmidbauer and A. Kwasniewski. A newly rediscovered wide band-gap semiconductor gallium oxide: in-situ and ex-situ doping	93
<u>S.L. Dudarev</u> , PW. Ma, D.R. Mason, E. Tarleton, F. Hofmann. Multiscale modeling of stresses and strains induced by irradiation <u>А.А. Лебедев</u> , В.В. Козловский. Радиационная стойкость карбида кремния и приборов на его основе.	95 97
J. Malherbe. Microstructure of virgin and ion bombarded glassy carbon	101
<u>M.V. Moro</u> , P. Bauer, D. Primetzhofer. Systematic analysis of electronic stopping for transition and rare-earth elements	107
B.M.S. Teixeira, A.A. Timopheev, N.F.F. Caçoilo, S. Auffret, R.C. Sousa, B. Dieny, L. Cuchet, J. Mondaud, J.R. Childress, E. Alves, <u>N.A. Sobolev.</u> Modification of interface-controlled parameters of perpendicular magnetic junctions by ion beams.	111
A. Redondo-Cubero, K. Lorenz, F.J. Palomares, B. Galiana, D. Bahena, L. Vázquez. Self-organized silicide nanodot patterns by medium-energy ion beam sputtering.	116
Mahesh Saini, Ranveer Singh, Sooraj K. P., Mukesh Ranjan, Sanjeev Kumar Srivastava, <u>Tapobrata Som</u> . Tunable cold cathode electron emission from gold nanoparticle-decorated self-organized silicon nanofacets	120
D.V.Shyrokorad , <u>G.V.Kornich</u> , S.G.Buga . Evolution of the Ni-Al Janus-like clusters under impacts of low energy argon clusters	127

Н.Н.Андрианова, А.М.Борисов, В.А.Казаков, А.В.Макунин, Е.С.Машкова, <u>М.А.Овчинников</u>. Эффекты динамического отжига при высокодозном ионном облучении стеклоуглерода	130
<u>A. Pushkarev</u> , X.P. Zhu, A. Prima, C.C. Zhang, M.K. Lei. Investigation of thermal annealing of radiation defects formed by high-intensity pulsed ion beam.	133
А.П. Солоницына, Е.А. Макаревская, Д.А. Новиков, В.М. Микушкин. Особенности окисления GaAs, облучённого ионами	137
<u>А.И. Титов</u> , К.В. Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Стручков. Накопление повреждений при последовательной соимплантации в GaN ионов фтора разных энергий	141
of S1/S1O ₂ -based nanoporous material irradiation by low-energy Ar and He ions М.А. Моховиков, Ф.Ф. Комаров, Л.А. Власукова, И.Н. Пархоменко, О.В. Мильчанин, Е. Wendler, J. Żuk, А.В. Мудрый. Влияние режимов ионной имплантации и термообработки на синтез ZnO нанокристаллов в матрице диоксида кремния.	143 147
Satish Kumar, Ajit K. Mahapatro and Puspashree Mishra. Formation of interconnected network of nanofibers in oblique incident 100 keV Ar ⁺ -ion irradiated GaSb epilayers	151
<u>А.Ф. Зацепин</u> , А.Н. Киряков, Д.А. Зацепин, Н.В. Гаврилов, Ю.В. Щапова, Т.В. Штанг, А.Ш. Вагапов. Оптические свойства и электронная структура прозрачной керамики алюмомагниевой шпинели имплантированной ионами меди.	155
А.С. Рысбаев, М.Т. Нормуродов, Ж.Б. Хужаниёзов, Д.А. Нормуродов. Об образовании пленок силицидов металлов (Li, Cs, Rb, Ba) при ионной имплантации в Si и последующем термическом отжиге	159
<u>I.P. Ivanenko</u> , S.V. Krasnoshekov, A.V. Pavlikov, S.V.Dvoryak, V.V. Khvostov. Structural and transport features of carbyne like films, synthesized by impulse plasma deposition on metal surfaces.	163
Z.A.Y Abdalla, T.T. Hlatshwayo, E.G. Njoroge, M. Mlambo, E. Wendler, J.B.Malherbe. Diffusion behaviour of selenium implanted into 6H-SiC single crystal and polycrystalline SiC.	167
В.А. Андрианов, К.А. Бедельбекова, А.Н. Озерной, М.Ф. Верещак, И.А. Манакова, А.С.Дегтярёва. Имплантация Fe-57 в металлический Та и Мо: мессбауэровские исследования	168
V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenko, Yu.E. Logachev, A.B. Tsapenko A.A. Skrypnik, and L.A. Gamayunova. Temperature dependence of deuterium and helium retention in W and Ta coatings during irradiation with D^+ or He ⁺ ions.	172
<u>Л. И. Брюквина</u> , Н. А. Иванов. Имплантация ионов магния в кристалл LiF и их влияние на распределение и свойства металлических наночастиц и центров окраски.	176
<u>Ё.С. Эргашов</u> , Б.Е. Умирзаков. Электронная структура нанопленок CdMeTe, созданных на поверхности CdTe методом ионной бомбардировки	179

<u>B.F. Farrakhov</u> , Ya.V. Fattakhov , M.F. Galyautdinov . Solid-phaze recrystallization of implanted silicon conrolled by optycal diffraction method	183
З.А. Исаханов, И.О. Косимов, Б.Э. Умирзаков, А.Э. Нарбаев, Ш.Ф. Худайбердиева. Модификация свойств поверхности свободных пленок Si-Cu имплантацией ионов активных металлов	187
Е.Б. Кашкаров, А.И. Рябчиков, М.С. Сыртанов, А. Обросов, С.А. Захарченко. Формирование глубоких модифицированных слоев TiZr на поверхности циркониевого сплава Э110 методом высокоинтенсивной ионной имплантации.	190
E. Khramov, <u>V. Privezentsev</u> , A. Palagushkin. XAFS study of Zn ion implanted and thermo oxidized sapphire.	194
<u>Д.С. Королев</u> , А.Н. Терещенко, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.И. Тетельбаум. Влияние режимов ионной имплантации и термообработки на дислокационную фотолюминесценцию в самоимплантированном кремнии.	198
М.Н. Коряжкина, Е.В. Окулич, Д.С. Королев, М.Е. Шенина, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, Ю.А. Дудин, Ю.И. Чигиринский. Влияние облучения на параметры резистивного переключения в мемристивных структурах на основе стабилизированного диоксида циркония.	202
D.F. Langa , J.B. Malherbe , T.T. Hlatshwayo , A. Botha , T.T. Thabethe , O.S. Odutemowo . The effects of ion implantation and subsequent annealing on the surface topography of glassy carbon.	206
O.A. Laput, I.V. Vasenina, D.A Zuza, I.A. Kurzina. Polyvinyl alcohol surface treatment by Ar ion implantation and argon flow low-temperature plasma	207
<u>Ле Чжан</u> , Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко, О.С. Корнева, Е.Б. Кашкаров. Ионно-плазменные методы в создании тонкопленочных покрытий для защиты материалов от водородного охрупчивания	211
В.М. Микушкин, А.П. Солоницына, Е.А. Макаревская, М.М. Бржезинская. Молекулярный азот в GaAs, имплантированном ионами N_2^+	215
T.M. Mohlala, T.T. Hlatshwayo, E. Wendler, J.B. Malherbe. Effect of radiation damage and migration behaviour of europium implanted into polycrystalline SiC at RT and 350 °C	219
С.Ж. Ниматов, <u>Б.Е. Умирзаков</u> , <u>Д.С. Руми</u> , <u>Ф.Я Худайкулов</u> . Исследование изменения кристаллической структуры поверхности Si(111) при ионной бомбардировке и последующего отжига	220
В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, Ф.Ф. Комаров. Исследование каталитических слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и иттербия на углеродные носители, с применением спектрометрии резерфордовского рассеяния.	224
<u>Н.П. Пронь</u> , С.А. Кривелевич. Распад неравновесного твердого раствора и формирование силикатных кластеров	228

<u>А.В. Румянцев</u>, А.С. Приходько, Н.И. Боргард. Исследование процесса аморфизации приповерхностного слоя кремния при воздействии низкоэнергетичными ионами галлия	232
Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, Д.М. Мурадкабилов, Д.А. Мирзаев, Б.Е. Умирзаков. Электронная структура поверхности полупроводников модифицированных ионной бомбардировкой	236
<u>А.А. Татаринцев</u>, А.Е. Иешкин, Д.С. Киреев, К.Е. Марковец. Электронно- лучевая зарядка сапфира, предварительно облученного кластерными ионами аргона	240
А.И. Титов, К.В. Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Стручков. Радиационное повреждение нитрида галлия при имплантации ионов F и Ne	244
<u>Т.Р. Туленбергенов</u> , М.К. Скаков, А.Ж. Миниязов, И.А. Соколов, Г.К. Кайырды, О.С. Букина. Образование карбидов в приповерхностном слое вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой	247
Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Ж.Ш. Содикжанов, А.Н. Уроков, Б.В. Ибрагимова. Влияние имплантации ионов Ва ⁺ на состав, структуру и электронные свойства CdS	250
<u>Д.Ю.Зудин.</u> Влияние дозы имплантации водорода на функциональные характеристики слоев структур КНИ	253