

XXVI Международная конференция
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2023»

XXVI International Conference
Ion-Surface Interactions «ISI-2023»

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЯРОСЛАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие ионов с поверхностью

ВИП-2023

Труды
XXVI Международной конференции

21 - 25 августа 2023 г.
Ярославль, Россия

Редакторы:

Е.Ю. Зыкова

Московский Государственный Университет

П.А. Карасев

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

А.И. Титов

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

Том 1

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Russian Academy of Sciences
Yaroslavl State University
Yaroslavl branch of Institute of Physics and Technology RAS
National Research Nuclear University MEPhI
Moscow State University
St. Petersburg State Polytechnic University

Ion-Surface Interactions

ISI–2023

Proceedings
of the XXVI International Conference

August 21–25, 2023
Yaroslavl, Russia

Editors

E.Yu. Zykova

Moscow State University

P.A. Karaseov

St. Petersburg State Polytechnic University

A.I. Titov

St. Petersburg State Polytechnic University

Volume 1

ВВЕДЕНИЕ

XXVI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-25) проводится в Ярославле с 21 по 25 августа 2023 года в Ярославском государственном университете им. П.Г. Демидова.

Тематика традиционно охватывает фундаментальные и прикладные вопросы взаимодействия ионов с поверхностью.

Доклады объединены в 6 секций, работающих последовательно:

1. Распыление, структура поверхности, десорбция;
2. Рассеяние и эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновских лучей при ионной бомбардировке;
3. Имплантация ионов и модификация поверхности;
4. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах;
5. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология.
6. Ионное облучение в биологии и медицине.

В рамках секций помимо регулярных устных и стендовых докладов будут представлены обзорные лекции, посвященные передовым результатам научных исследований в области взаимодействия ионов с поверхностью и в некоторых смежных областях знаний. Заседания пройдут в смешанном очном и дистанционном форматах.

Организаторами конференции ВИП-26 являются Министерство науки и высшего образования РФ, Российская Академия Наук, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Ярославский государственный университет, Ярославский филиал физико-технологического института РАН, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Московский государственный университет, Санкт-Петербургский политехнический университет.

Конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» является одной из ведущих в своей области науки. Впервые она прошла в 1971 году в Харькове по инициативе профессора Я.М.Фогеля; далее конференции проводились в Москве, Киеве, Минске, Звенигороде, Ярославле. На протяжении всего времени конференция ВИП сохранялась и бережно поддерживалась её организаторами, в том числе теми, кто стоял у её истоков. К ним в первую очередь относятся: Ю.А. Рыжов, В.Е. Юрасова, Я.М. Фогель, О.Б. Фирсов, Б.Б. Кадомцев, В.Т.Черепин, В.А.Лабунов, В.Г.Тельковский, И.И.Шкарбан, В.А.Курнаев, А.И.Титов и др.

Интерес к конференции ВИП не уменьшается из года в год, традиционно сохраняется участие ведущих зарубежных ученых. В адрес Оргкомитета в этом году поступило более 130 расширенных тезисов научных докладов из 11-ти стран мира, которые опубликованы в настоящих трудах конференции. Отмечается большое число молодых участников, многие из которых выступят с устными докладами.

После завершения конференции предполагается публикация материалов представленных докладов в виде статей в журналах "Поверхность", "Известия РАН, серия физическая". Статьи для публикации будут отобраны и распределены по журналам Программным комитетом после рецензирования во время работы конференции.

От лица организаторов конференции выражаю глубокую благодарность российским и иностранным членам Организационного и Программного комитетов и Международного совета за большую помощь в организации конференций.

В свободное от работы конференции время будут организованы пешие экскурсии по городу и экскурсии в Толгский монастырь или в Ростов Великий.

Организаторы ВИП-26 надеются, что дружественное общение участников в ходе работы конференции будет способствовать её успеху и дальнейшему сотрудничеству учёных.

Ю.М. Гаспарян, председатель Программного комитета ВИП-26

INTRODUCTION

The 26th International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-26) will be held from 21st to 25th of August 2023, in the P.G. Demidov Yaroslavl State University.

The Conference covers both basic and applied issues of ion-surface interaction in its six sections:

1. Sputtering, surface structure, desorption;
2. Ion scattering, emission of ions, electrons, photons, and X-rays under ion-surface interaction;
3. Ion implantation, surface modification and surface analysis;
4. Ion-induced processes in thin films and nanostructures;
5. Plasma- surface interaction: physics and technology;
6. Ion irradiation in biology and medicine.

In the frame of each section, regular oral and poster presentation together with review talks will be presented. The conference will be held in a hybrid (in person and online) format.

The ISI-26 is organized by the Ministry of Science and Higher Education of the RF, the Russian Academy of Sciences, National Research Centre “Kurchatov Institute”, Yaroslavl State University, and Yaroslavl branch of Institute of Physics and Technology RAS, National research nuclear university MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow State University, and St. Petersburg State Polytechnic University.

The ISI Conference is one of the leading in the field of ion-surface interaction. It was organized for the first time in Kharkov in 1971 on the initiative of Prof. Ya.M. Fogel. Later it was held at Moscow, Kiev, Minsk, Zvenigorod, Yaroslavl. For a long time, the ISI conference is carefully supported by her organizers, including those who stood at its origins: Yu.A. Ryzhov, V.E. Yurasova, B.B.Kadomtsev, V.T.Cherepin, V.A.Labunov, V.G.Telkovsky, I.I.Shkarban, V.A.Kurnaev, A.I.Titov and others.

The popularity of the ISI conference stays at the high level for many years, and leading experts in the field from many countries traditionally attend it. This time, the Organizing Committee received more than 130 extended abstracts from 11 countries. The materials are published in this Conference Proceedings. There are many new participants from different regions of Russia, and many of them are young people. A number of young participants will have a chance to present their results as oral or invited talks.

On behalf of the organizers of the conference, I would like to express my deep gratitude to foreign members of the Organizing and Program Committees and the International Advisory board for their great help in organizing the conferences.

After the conference, selected papers of the Conference will be published as special issues of the “Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics” and “Journal of Surface Investigation”.

Guided walking tours around the city, as well as excursions to the Tolgsky monastery or Rostov the Great will be organized in the time free of scientific sections.

The organizing committee hope that this conference will be just as interesting as the previous ones and friendly communication between participants will bring lively discussions and many new useful connections.

Yury Gasparyan,
Chair of ISI-26 Programme committee



Участники конференции ВШП-25 в Ярославле, Волжская набережная, у памятника Н.А.Некрасову, 23.08.2021.
Participants of ISI-25 in Yaroslavl, Volga embankment, nearby poet N.A.Nekrasov monument, 23.08.2021

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А.И. Русаков	– председатель
В.И. Бачурин	– сопредседатель
В.Е. Юрасова	– почетный председатель
А.И. Титов, А.С. Рудый	– заместители председателя
О.С. Трушин	– ученый секретарь

Члены оргкомитета:

П.Ю. Бабенко
Л.Б. Беграмбеков
А.М. Борисов
Ю.М. Гаспарян
Е.Ю. Зыкова
П.А. Карасёв
Д.С. Коллигон
В.Ф. Лукичев
Г.Е. Ремнёв

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

В.И. Бачурин	– <i>председатель</i>
А.Л. Мазалецкая, А.Б. Чурилов	– <i>зам. председателя</i>

Члены локального оргкомитета:

И.И. Амиров
Т.В. Воронина
А.В. Егорова
Ю.С. Егорова
И.А. Кузнецова
А.Н. Куприянов
М.Е. Лебедев
А.В. Новожилова
М.А. Смирнова

ORGANISING COMMITTEE

A. Rusakov	– <i>Chair</i>
V. Bachurin	– <i>Co-chair</i>
V. Yurasova	– <i>Honorary Chair</i>
A. Titov, A. Rudy	– <i>Vice chairs</i>
O. Trushin	– <i>Scientific secretary</i>

Members of organizing committee

P. Babenko
L. Begrambekov
A. Borisov
J. Colligon
Yu. Gasparyan
P. Karaseov
V. Lukichev
G. Remnev
E. Zykova

LOCAL ORGANISING COMMITTEE

V. Bachurin	– <i>Chair</i>
A. Churilov, A. Mazaletskaya	– <i>Vice chairs</i>

Members:

I. Amirov
A. Egorova
Yu. Egorova
A. Kupriyanov
I. Kuznetsova
M. Lebedev
A. Novozhilova
M. Smirnova
T. Voronina

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Ю.М. Гаспарян – *председатель*
В.Е. Юрасова – *сопредседатель*

Члены программного комитета:

Д. Авасти (Индия)
Д. Гогова (Болгария)
Г. Ду (Китай)
Ф. Джурабекова (Финляндия)
А.Н. Зиновьев (Россия)
К. Лоренц (Португалия)
Ю.В. Мартыненко (Россия)
А.Н. Михайлов (Россия)
К. Монтанари (Аргентина)
С. Петрович (Сербия)
А.А. Писарев (Россия)
В.Н. Попок (Дания)
Д.И. Тетельбаум (Россия)
И. Л. Тажибаева (Казахстан)
А. И. Титов (Россия)
К. Токеши (Венгрия)
Ф.Ф. Умаров (Казахстан)
Н.Н. Черенда (Белоруссия)
В.С. Черныш (Россия)

PROGRAM COMMITTEE

Yu. Gasparyan – *Chair*

V. Yurasova – *Co-chair*

Members of programme committee

K. Avasthy (India)

N. Cherenda (Belarus)

V. Chernysh (Russia)

D. Gogova (Bulgaria)

F. Djurabekova (Finland)

G. Du (China)

K. Lorenz (Portugal)

Yu. Martynenko (Russia)

A. Mikhailov (Russia)

C. Montanari (Argentina)

S. Petrovich (Serbia)

A. Pisarev (Russia)

V. Popok (Denmark)

D. Tetelbaum (Russia)

A. Titov (Russia)

K. Tokesi (Hungary)

F. Umarov (Kazakhstan)

A. Zinovyev (Russia)

ПАМЯТИ ВЕРЫ ЕВГЕНЬЕВНЫ ЮРАСОВОЙ



11 января 2023 года не стало Веры Евгеньевны Юрасовой – выдающегося ученого, замечательного педагога, прекрасного организатора и бесменного руководителя организационного и программного комитетов Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью»

Вся научная и педагогическая деятельность Веры Евгеньевны до последних дней жизни была связана с физическим факультетом МГУ им. М. В. Ломоносова, где она долгие годы руководила лабораторией взаимодействия ионов с поверхностью кафедры физической электроники.

Первые научные работы В. Е. Юрасова были посвящены исследованиям механизмов распыления твердых тел. Ее статьи по анизотропии распыления монокристаллов ионными пучками наряду с работами Г. Венера и М. Томпсона вошли в классику мировой литературы по радиационным эффектам в твердых телах. Другое направление исследований этого периода связано с практическими применениями процессов распыления. Верой Евгеньевной с коллегами было показано, что ионная бомбардировка позволяет выявить зернистую структуру поверхности любых материалов, определить места выхода на поверхность дислокаций, различить на поверхности зерна с низкоиндексными гранями по форме образующихся на них фигур травления. Изучение особенностей распыления деформированных материалов привело к разработке метода выявления деформированных участков поверхности с помощью ионной бомбардировки. Метод нашел широкое применение, в частности, в криминалистике и археологии.

В. Е. Юрасовой с коллегами, одними из первых, были реализованы методы компьютерного моделирования для исследования процессов взаимодействия ионов с поверхностью монокристалла и предсказано несколько явлений, позже обнаруженных в экспериментах. Верой Евгеньевной обнаружено влияние магнитного фазового перехода на распыление и вторично-ионную эмиссию. Экспериментальные результаты нашли теоретическое объяснение учетом вклада спинового взаимодействия электронов в потенциал взаимодействия атомов в ферромагнитном состоянии образцов. Значительное количество работ В. Е. Юрасовой посвящено экспериментальным исследованиям и

компьютерному моделированию процессов распыления одноэлементных и бинарных соединений (в том числе ферромагнетиков), направленным на изучение природы наблюдаемых явлений. Вера Евгеньевна является автором более 500 научных работ. Последняя ее статья была опубликована в 2021 году в журнале *Vacuum*.

Под руководством В.Е. Юрасовой подготовлено и защищено более 30 кандидатских и 10 докторских диссертаций. Ученики Веры Евгеньевны, успешно работающие в ведущих университетах и научных центрах России и мира, всегда с теплотой вспоминают время, проведенное в коллективе, возглавляемом научным руководителем. Она удивительным образом умела передать окружающим свою увлеченность и энтузиазм. Ее заинтересованность в судьбе учеников, понимание и поддержка, готовность помочь в любой жизненной ситуации не забываются. Общение с ней всегда придавало заряд бодрости и оптимизма.

Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП) - любимое «дитя» Веры Евгеньевны. Она стояла у истоков этой конференции, первая из которых прошла в Харькове в 1971 году. Начиная с 1972 года, В. Е. Юрасова была бессменным руководителем организационного и программного комитетов конференции «Взаимодействие атомных частиц с твердым телом», которая с 1978 года получила настоящее название. К работе по организации конференции В.Е. Юрасовой были привлечены все ведущие специалисты в области взаимодействия ионов с твердым телом из Москвы, Ленинграда, Киева, Харькова, Ужгорода, Ташкента. Высокий международный авторитет и признание научного вклада Веры Евгеньевны и ее коллег всегда позволял привлекать к участию в работе конференции практически всех известных ученых, занимавшихся вопросами взаимодействия заряженных частиц с веществом из Европы, Америки, Азии, Африки. Хочется отметить огромные организационные усилия В.Е. Юрасовой в 90-е годы, когда удалось сохранить нашу конференцию. Участие молодых ученых, аспирантов и студентов, их общение с именитыми специалистами в рамках проведения конференции стали для них хорошей школой и некоторые из них работают сегодня в организационном и программном комитетах конференции ВИП 2023.

Светлая память о Вере Евгеньевне Юрасовой останется в сердцах коллег, учеников, друзей.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ВИП 2023

Vera E Yurasova – An Appreciation by M W Thompson*

I first came across the name Yurasova whilst searching in the library for publications on atomic collisions, particularly those created by the ion bombardment of solid surfaces. Two important papers stood out for me. First I found, in a report on an international conference on plasma physics in the mid nineteen fifties, an account of an experiment by G K Wehner in which ions from a plasma had bombarded a single crystal of metal. He found that atoms of the metal were sputtered from its surface, but surprisingly, they travelled away in directions firmly related to the crystal's atomic structure. I later found an account of an experiment by V E Yurasova reporting a similar effect and which I had just confirmed in yet another experiment. Each of our experiments had used ions of a very different energy. It was a phenomenon that had never been seen before!

The reason for my library quest was a change in my field of research. When I was newly graduated in 1953, I was employed by the UK government in their research establishment at Harwell for the peaceful uses of atomic energy. After a year gathering data for the design of reactors for electricity generation, my personal research became centred on the effects of radiation on the properties of reactor materials. We wanted to find out what damage radiation had done to their atomic structure and relate that to the observed effects on their properties. But interest was shifting from *effects* to *dynamics*. For in a primary event nuclear radiation creates a recoiling atom of the solid which itself collides with others in a growing cascade of collisions. The debris of such cascades was thought to cause the radiation effects. I thought it might also be responsible for sputtering and that by studying sputtering one might learn about cascades.

Vera and I first met because we both used ion beams from small accelerators to create these primary events. In her case, I think, to gain knowledge that could help the technologies of plasma and electronic devices. In my case, to help the development of nuclear reactors. By the early nineteen sixties I had widened my scientific contact group to include people from many countries including USA, Canada, Denmark, Sweden, Austria, Germany, Netherlands, Serbia, and Russia.

So it was that I came to a point in 1963 when I was allowed by my employers to invite a select group of 20 of these scientists to a symposium at Harwell. Two of them were to be from Moscow, V E Yurasova and V Molchanov, neither of whom I had ever met, but I was eager to do so. In July 1964 when the symposium members were assembling and being taken to their accommodation near Oxford, I personally went to meet the Russians as they arrived at Didcot railway station. There were two surprises: first that there were three of them not two and second, through my ignorance of the Russian language, that Yurasova was a woman! Not so Molchanov, who was most definitely a man. Both of them became familiar colleagues at meetings in later years.

* Sir Michael W. Thompson, is a British academic, who is known as one of the leading experts in the field of atomic collisions of ions with solids. In particular, he was one of those who discovered the channeling effect. For a long time, he served as vice-chancellor of several English universities. Knighted in 1991.

The symposium was judged to have been a success, many good ideas were exchanged, and a new field of science was launched, for this turned out to be the precursor of an international conference series that continues to this day. Its title includes the words Atomic Collisions in Solids. Vera and I were members of the first few organising committees and she and I were both members of the editorial board of a new journal called Radiation Effects, published by Gordon and Breach of New York. In her own country, as you of the ISI conferences will be well aware, she ran this national conference series on Ion Surface Interactions for very many years. I last met her, virtually by Zoom, at ISI-2021 in Yaroslavl.

I visited her in Moscow several times and with her assistance visited many university institutes in the former Soviet Union. In Moscow University she established an important group of scientists and through that an influential graduate school. Her former associates spread across many countries. Her own research, following that early demonstration of lattice-directed sputtering from crystals, covered a widening field of interests including secondary electron emission and ion reflection from crystals. She showed a particular interest in compound semiconductors.

Hers was surely a career in science to marvel at! She did so much for the exchange of scientific ideas internationally and I am but one of many who held her in great esteem and counted her as a friend.

MWT

St Agnes, Cornwall, UK, 2023

Секция 1. Распыление, эрозия поверхности, десорбция

Section 1. Sputtering, surface erosion, desorption

**ЭФФЕКТ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ
СПЛАВОВ АТОМНЫМИ И КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ**
**EFFECT OF PREFERENTIAL SPUTTERING DURING IRRADIATION OF ALLOYS
WITH ATOMIC AND CLUSTER IONS**

В.С. Черныш
V.S. Chernysh

*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, с. 2,
Москва, Россия, chernysh@phys.msu.ru*

The report briefly discusses the history of the study of alloy preferential sputtering under atomic ion beam bombardment. Despite significant achievements, the understanding of the mechanisms of alternated layer formation requires further study. New ideas are offered. An overview of experimental data on the effect of gas cluster ion irradiation on the surface composition of nickel-based alloys is given. Some differences have been found in the effect of cluster and atomic ion beams on elemental surface composition.

История взаимодействия ионов с твердым телом начинается с середины 19-го века, когда Гроув [1], изучая прохождение электрического тока через газы, обнаружил, что в области катода на стенках стеклянной колбы образуется осадок. Причины появления такого осадка долгое время оставались неясными. Но, поскольку осадок формировался вблизи катода, явление получило название «катодное распыление». Через 50 лет Штарк [2] предложил для объяснения распыления модель горячего пятна. Согласно этой модели, в микроскопической области в месте столкновения иона с поверхностью катода происходит стремительный разогрев поверхности катода. Как следствие, атомы облучаемого ионами катода испаряются и осаждаются на поверхности колбы.

Ещё через 50 лет в экспериментах по распылению монокристаллических мишеней ионами низких энергий Венер [3] обнаружил анизотропию в пространственных распределениях распыленных частиц. Вслед за Венером Юрасова [4], Томпсон [5] и Перович [6] показали, что анизотропия угловых распределений наблюдается в диапазоне энергий ионов от единиц кэВ до нескольких Мэв. Эти эксперименты явились началом новой эры в исследовании взаимодействия ионов с поверхностью твердых тел. Стало очевидным, что в основе механизмов взаимодействия ионов с веществом лежат атомные столкновения налетающих частиц с атомами мишени, а также последующие столкновения атомов отдачи с окружающими атомами. Появились теоретические обоснования анизотропии распыления в виде фокусонной модели распыления [7]. В попытках понять механизмы преимущественного распыления вдоль низкоиндексных кристаллографических направлений Робинзоном [8] был открыт эффект каналирования ионов в монокристаллах.

Отметим, что в вышеупомянутых экспериментальных и теоретических исследованиях рассматривалось взаимодействие ионов с однокомпонентными мишенями.

В те же годы была опубликована работа Гиллама [9], в которой впервые было исследовано распыление двухкомпонентной мишени. В этой работе мишень из монокристаллического сплава $Cu_{3}Au$ облучалась ионами Ar^{+} с энергиями до 5 кэВ. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что преимущественное распыление атомов Cu приводит к образованию измененного слоя поверхности, состав которого отличается от объемного состава, а толщина этого слоя сопоставима с глубиной проникновения бомбардирующих ионов. Однако эти замечательные находки Гиллама долгое время оставались в тени. И только в середине 1970-х годов, когда начали активно развиваться поверхностно-чувствительные методы элементного анализа поверхности, такие как электронная оже-спектроскопия (ЭОС), фундаментальные аспекты экспериментов Гиллама были признаны. Можно уверенно сказать, что в это время началась очередная эпоха в исследовании распыления.

Эксперименты показали, что в начальный момент облучения из многокомпонентной мишени эмитируется преимущественно один из её элементов [10]. А при определенной дозе/флуенсе облучения распыление переходит в так называемый стационарный режим. Установлено, что в этом режиме элементный состав распыленного потока атомов в согласии с законом сохранения вещества соответствует объемному составу мишени [10-11].

При этом возникал вопрос: как элементный состав поверхности соотносится с объемным составом многокомпонентной мишени? Исследования показали, что профили концентраций компонентов никелевых сплавов по глубине, формирующиеся при низкоэнергетической ионной бомбардировке при температурах мишени $T > 150^{\circ}C$, немонотонны [12-14]. С помощью ЭОС было обнаружено, что из-за сегрегации Гиббса самый верхний поверхностный слой сплава $CuNi$ после облучения ионами Ar^{+} с энергией 5 кэВ обогащался Cu . Авторы предположили, что сегрегация Гиббса пытается в этом случае восполнить потери атомов меди, вызванные ее преимущественным распылением, обедняя медью второй и более глубокие подповерхностные слои. Таким образом, было наглядно продемонстрировано, что эффект преимущественного распыления и сегрегация Гиббса ответственны за формирование измененного поверхностного слоя.

При комнатной температуре, когда сегрегация Гиббса ничтожно мала, многочисленные исследования состава поверхности сплавов с помощью ЭОС не позволили выявить четкие закономерности формирования измененного слоя [15]. В этих работах предпринимались попытки понять, как соотношение масс и поверхностных энергий связи

компонентов сплавов влияет на изменение элементного состава облучаемой ионами поверхности. На этом этапе не удалось установить соотношение между коэффициентами распыления образующих сплав элементов и определить влияние соотношения коэффициентов распыления элементов сплава на формирование измененного слоя.

Отметим также, что сформулированная в 70-е годы 20-го века Зигмундом [16] линейная каскадная теория распыления не смогла объяснить феномен преимущественного распыления.

Среди исследований этого периода хотелось бы выделить работу [17], в которой с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) изучалось формирование измененного слоя в зависимости от энергии и флуенса бомбардирующих ионов Ar^+ . И хотя были сделаны ошибочные выводы о составе верхнего слоя облученной поверхности, в работе достоверно продемонстрировано, что толщина измененного слоя определяется глубиной проникновения ионов в мишень.

Наряду с изучением влияния ионного облучения на состав поверхности многокомпонентных сплавов проводились исследования пространственных распределений распыленного вещества. Было обнаружено, что при бомбардировке сплавов $FeNi$, $CuNi$ и $AgAu$ ионами Ar^+ и Hg^+ , падающими по нормали к поверхности образца с энергией ниже 300 эВ, легкий компонент сплава распылялся преимущественно в направлениях, близких к нормали. Степень обогащения потока легким компонентом быстро убывала с увеличением энергии бомбардирующих ионов [18-19]. Для объяснения была предложена модель, суть которой состоит в том, что легкие атомы, движущиеся из поверхностного слоя вглубь мишени, могут отражаться вдоль нормали к поверхности от тяжелых атомов низлежащих слоев. При увеличении энергии бомбардирующих ионов до 1 кэВ для сплавов $FeNi$ и $AgAu$ уже тяжелый компонент сплава обогащал поток атомов в направлениях вблизи нормали к поверхности. Объяснение этой экспериментально выявленной закономерности в работах не приводится. Не комментируется также и тот факт, что для сплава $CuNi$ легкий компонент по-прежнему распылялся преимущественно по нормали.

В 1980 году автором данного доклада в Орхусском институте физики были поставлены эксперименты по изучению угловых распределений компонентов, распыленных из сплавов в режиме линейных каскадов. Первые эксперименты по облучению сплавов $AgAu$ и $CuPt$ ионами Ar^+ с энергией 80 кэВ показали [20], что вопреки предсказаниям работы [10], наблюдается нестехиометрический выход распыленных компонентов по углам вылета: например, в случае распыления сплава $CuPt$ атомы Pt преимущественно распылялись вдоль нормали к поверхности образца, а Cu распылялась преимущественно

под большими углами эмиссии. Отметим при этом, что при угле эмиссии $\theta=45^\circ$ также, как и в работе [10], состав распыленного материала в режиме стационарного распыления соответствовал объемному составу мишени.

В работе [21] была предпринята теоретическая попытка объяснить обнаруженные различия в угловых распределениях компонентов сплавов. Авторы предположили, что если поверхностный слой сильно обогащен частицами A , то A -атомы распыляются во все полупространство, в то время как B -атомы, происходящие из более глубоких слоев, преимущественно эмитируются в узкий конус вокруг нормали к поверхности. Также в работе исследована связь между профилем концентрации компонентов сплава и угловыми распределениями распыленных компонентов. Показано, что измененный слой с толщиной, сопоставимой с глубиной распыления ($\sim 5 \text{ \AA}$), приводит к заметному отклонению углового распределения распыляемых атомов от распределения Кнудсена ($Y \sim \cos \theta$, где Y – коэффициент распыления). На основании этих результатов в работе [22] были сделаны выводы о том, что при ионном облучении $CuPt$ верхний слой поверхности сплава вследствие радиационно-индуцированной сегрегации Гиббса (РИГС) обогащается медью, а низлежащий слой обедняется.

Таким образом, стало понятно, что помимо преимущественного распыления, инициируемого каскадами атомных столкновений, целый ряд сложных процессов, таких как радиационно-индуцированные сегрегация, диффузия и перемешивание оказывают конкурирующее влияние на процесс формирования измененного слоя [23-25]. В указанных и в ряде других работ было продемонстрировано, что в результате действия этих процессов формируется немонотонный по глубине профиль концентраций компонентов. Однако ответ на вопрос о закономерностях формирования соотношения состава поверхности и объема облученных сплавов так и не был найден.

В последние годы был выполнен цикл работ по изучению влияния ионного облучения атомными и кластерными ионами Ar на состав поверхности сплавов на основе Ni [26-29]. Элементный состав поверхности контролировался *in situ* с помощью рассеяния ионов низких энергий (LEIS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). В этих исследованиях была предпринята попытка установить зависимость процесса формирования измененного слоя от значений коэффициента распыления и поверхностной энергии связи элементов, составляющих сплав. Было установлено, что в стационарном режиме облучения поликристаллических сплавов Ni_5Pd , $NiPd$, $NiPd_5$ и $NiMoRe$ (86-10.5-3.5 at %) ионами Ar^+ энергиями 3 и 4 кэВ состав поверхности близок к объемному для сплавов $NiPd$ или заметно обеднен преимущественно распыляемым элементом для сплава $NiMoRe$ (концентрация Ni

уменьшалась до 82 ат.%, а *Mo* - возрастала до 14 ат.%) [26]. Обратим внимание на то, что отношение коэффициента преимущественно распыляемого элемента к коэффициенту распыления другого компонента составляет для сплава *NiPd* $Y_{Pd}/Y_{Ni}=1,11$, а для сплава *NiMoRe* – $Y_{Ni}/Y_{Mo}=1,76$. Отметим также, что в работе [30] было обнаружено, при бомбардировке сплава *CuPd* ионами Ne^+ с энергиями 2 и 3 кэВ состав поверхности был близок к объемному. Подчеркнем, что в этом случае коэффициенты чистых компонентов сплава также достаточно близки: $Y_{Cu}/Y_{Pd} = 1,15$ [31]. А в работе [32] с помощью LEIS было установлено, что при облучении монокристаллического упорядоченного сплава *Cu₃Pt* ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ поверхность сплава заметно обогащается *Pt* (концентрация *Pt* после облучения с флуенсом более 2×10^{16} ион/см² составляла 32%). Соотношение коэффициентов распыления чистых материалов Y_{Cu}/Y_{Pt} составляет 1,75.

Таким образом, на основании рассмотренных работ [26-31] можно сделать следующие выводы. Во-первых, состав самого верхнего слоя при малых различиях коэффициентов распыления компонентов сплава, входящих в состав мишени, близок к объемному составу. В случае сильного различия коэффициентов распыления чистых элементов поверхность обедняется преимущественно распыляемым/сегрегирующим компонентом.

Во-вторых, представленные экспериментальные данные существенным образом влияют на интерпретацию результатов экспериментов по исследованию нестехиометрического распыления компонентов по углам вылета [11,20], указывая на несостоятельность модели, предложенной в работе [21].

В плане обсуждения взаимосвязи коэффициентов распыления чистых элементов применительно к эффекту преимущественного распыления недавно был получен неожиданный результат [29]. В этой работе состав поверхности сплава *NiTi* определялся в процессе облучения ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ *in situ* с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Изучалось влияние ионного облучения на состав поверхности. Было обнаружено существенное преимущественное распыление *Ti*, которое не согласуется с приведенными выше соображениями: коэффициент распыления *Ti* меньше коэффициента распыления *Ni* ($Y_{Ti}=1,2$ ат/ион, $Y_{Ni}=2,7$ ат/ион), а поверхностная энергия связи $U_{Ti} = 4,89$ эВ больше $U_{Ni}=4,46$ эВ. Такое необычное поведение эффекта преимущественного распыления в случае *NiTi* связано, по-видимому, с тем, что при облучении сплава основную роль в формировании измененного слоя играет не радиационно-индуцированная сегрегация Гиббса, а химическая сегрегация, возникающая вследствие особенностей химических свойств титана.

Предыдущее рассмотрение посвящено рассмотрению преимущественного распыления при бомбардировке поверхности атомными ионами. Следует подчеркнуть, что в последние 20 лет пучки газовых кластерных ионов (GCIB) успешно использовались как для модификации поверхности (сверхтонкая полировка, имплантация на небольшие глубины и т.д.), так и для диагностики твердотельных структур. Однако эффект преимущественного распыления при бомбардировке поверхности кластерными ионами изучен недостаточно.

Опубликовано небольшое количество работ по влиянию облучения кластерными ионами на состав поверхности полупроводников, оксидов и полимеров. Часто опубликованные данные противоречивы. При XPS профилировании HfO_2 и $SrTiO_3$ пучками атомных и кластерных ионов аргона обнаружено, что облучение кластерами в меньшей степени влияет на состав поверхности [33]. В работе [34] показано, что низкоэнергетическое облучение (6 кэВ) кластерами Ar_{1000}^+ не изменяет состав поверхности полупроводниковых соединений $CdTe$, $GaAs$, GaP и $ZnSe$. Однако сильное влияние облучения кластерными ионами Ar_{1500}^+ с энергией 10 кэВ на состав поверхности полупроводникового соединения $Cu(InGa)Se_2$ наблюдалось в работе [35]. Следует подчеркнуть, что InP , $CIGS$, HfO_2 и $SrTiO_3$ являются соединениями с фиксированным соотношением между элементами, что затрудняет понимание физических основ процесса преимущественного распыления.

Поэтому в докладе будут представлены результаты исследования влияния облучения кластерными ионами аргона на состав поверхности металлических сплавов на основе никеля. Облучение образцов кластерными ионами проводилось в вакуумной камере, которая оснащена также источником атомарных ионов. Это позволило изучить влияние на состав поверхности как атомарных, так и кластерных пучков ионов в одних и тех же условиях. Состав поверхности контролировался с помощью XPS. Также в докладе будет уделено внимание обсуждению механизмов преимущественного распыления сплавов в случае облучения поверхности кластерными ионами.

[1] I. W.R. Grove, Phil. Mag., 5 (1853) 203.

[2] J. Stark, Zs. Electrochem., 14, (1908) 752.

[3] G.K. Wehner, J. Appl. Phys., 26 (1955) 1056.

[4] В.Е. Юрасова, Н.В. Плешивцев, И.В. Орфанов, ЖЭТФ, 37 (1959) 966.

[5] M. Thompson, Phil. Mag., 4 (1959) 139.

[6] B. Perovic, Proc. Fifth Intern. Conf. on Phenomena in Gases, Munich, 1961; Amsterdam, North-Holland Publ. Comp., 2 (1962) 1172.

[7] R.H. Silsbee, J. Appl. Phys., 28 (1957) 1246.

[8] M.T. Robinson, O.S. Oen, Appl. Phys. Lett., 2 (1963) 30.

[9] E. Gillam, J. Phys. Chem. Solids, 11 (1959) 55.

- [10] H.H. Andersen, F. Besenbacher and P. Goddixsen, in: Symposium on Sputtering. eds., P. Varga, G. Betz and F.P. Viehbjck, Inst. Allgem. Physik Vienna (1980) p. 446.
- [11] H.H. Andersen, V. Chernysh, B. Stenum, T. Sorensen, H. J. Whitlow. Surf. Sci. 123 (1982) 39.
- [12] L.E. Rehn, S. Danyluk, H. Wiedersich, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1764.
- [13] N.Q. Lam, G.K. Leaf, H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 88 (1980) 289.
- [14] N.Q. Lam, H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 103 (1981) 433.
- [15] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Выпуск II. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности. Пер. с англ./Под ред. Р. Бериша. – М.:Мир, 1986,-488 с.
- [16] K.B. Winterbon, H.M. Urbassek, P. Sigmund, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 39 (1974) 1.
- [17] Z.L. Liao, J.W. Mayer, W.L. Brown, J.M. Poate, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5295.
- [18] R.R. Olson, G.K. Wehner. J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 319.
- [19] R.R. Olson, M.E. King, G.K. Wehner. J. Appl. Phys. 50 (1979) 3677.
- [20] H.H. Andersen, J. Chevalier, V. Chernysh, Nucl. Instr. Meth. 191 (1981) 241.
- [21] P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone, Nucl. Instr. Meth. 194 (1982) 541.
- [22] H.H. Andersen, V. Chernysh, B. Stenum, T. Sorensen, H.J. Whitlow, Surf. Sci. 123 (1982) 39.
- [23] R. Kelly, A. Oliva, Nucl. Instr. Meth., B13 (1986) 283.
- [24] L. E. Rehn, N. Q. Lam, J. Mater. Engineer.9 (1987) 205.
- [25] P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth., B27 (1987) 1.
- [26] V.S. Chernysh, H.H. Brongersma, P. Brüner, T. Grehl. Nucl. Instrum. Meth. B460 (2019) 180.
- [27] A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, A.A. Tatarintsev, V.S. Chernysh, B.R. Senatulin, E.A. Skryleva, Surf. Sci., 700, 121637 (2020).
- [28] В.С. Черныш, А.Е. Иешкин, Д.С. Киреев, Д.К. Миннебаев, Е.А. Скрылева, Б.Р. Сенатулин, ЖТФ, 92 (2022) 1943.
- [29] А.Е. Иешкин, В.С. Черныш, Д.С. Киреев, Б.Р. Сенатулин, Е.А. Скрылева. Письма в ЖТФ, 49 (2023) 34.
- [30] P.A.J. Ackermans, G.C.R. Krutzen, H.H. Brongersma, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 45 (1990) 384.
- [31] <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>
- [32] Y.G. Shen, D.J. O'Connor, K. Wandelt, R.J. MacDonald. Surf. Sci., 328 (1995) 21.
- [33] P. Mack, Monatomic and Cluster Argon Ion XPS Depth Profiling of SrTiO₃ and HfO₂. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Scientific-Resources/Monatomic-ClusterArgon-Ion-XPS-Presentation.pdf>.
- [34] A. J. Barlow, J. F. Portoles, P. J. Cumpson J. Appl. Phys., 116, (2014) 2.
- [35] D. F. Yancey, C. Reinhardt J. Electron Spectr. Relat. Phen., 231 (2019) 104.

САМОФОРМИРУЮЩАЯСЯ ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ НАНОМАСКА И ЕЁ ИНДУЦИРОВАННАЯ КОГЕРЕНТНОСТЬ

SELF-FORMING HARD NANOMASK AND ITS INDUCED COHERENCY

Д.С. Кибалов, В.К. Смирнов

D.S. Kibalov, V.K. Smirnov

ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, 150007 Университетская 21, Ярославль, Россия,
ООО «Квантовый кремний», 107078, Большой Харитоньевский переулок 24,
строение 11, Москва, Россия, smirnov@wostec.ru

The report is devoted to litho-free self-forming wave-ordered structure (WOS) that is formed on silicon surface by oblique flux of nitrogen ions. WOS serves as a hard nanomask, which is an array of periodic silicon nitride (SiN) nanostripes on silicon surface with a period ranging 30 – 90 nm. Different nanostructures can be fabricated using wet and dry silicon etching through the WOS nanomask. Highlighted are the processes of induced spatial coherency of WOS nanomask and its applications.

История исследования ripples насчитывает несколько десятилетий. Изучены многочисленные системы ион-матрица. Наши разработки были сфокусированы на системе N_2^+ -Si, и им посвящались доклады на конференциях «Взаимодействие ионов с поверхностью» [1-4]. В отличие от других система N_2^+ -Si выделяется тем, что продукт взаимодействия ионов с поверхностью – WOS – образуется при минимальных дозах ионов, обладает высокой планарностью, однородностью и представляет собой твердотельную WOS-наномаску (Рис. 1). Это плотный массив периодических нанополос из нитрида кремния (SiN) на поверхности монокристаллического или слоя аморфного кремния (a-Si). Природа явления WOS заключается в релаксации анизотропных напряжений модифицированного ионной бомбардировкой слоя за счет вязкого сдвигового течения данного слоя с образованием эмбрионального волнообразного рельефа суб-нанометровой амплитуды. В дальнейшем в процессе

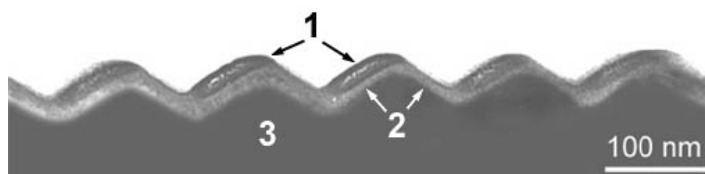


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного сечения WOS-наномаски: (1) a-SiN, (2) a-Si, (3) c-Si.

ионного распыления дифференциация состава на противоположных склонах волн приводит к росту их амплитуды, и в конечном итоге на склонах волн, обращенных навстречу ионному потоку, формируются нанополоски из нитрида кремния, т.е. WOS-наномаска (Рис. 1). Процессы жидкостного и реактивного ионного травления (РИТ) кремния через WOS-наномаску эффективно применяются для создания различных наноструктур. Период WOS (λ) определяется энергией ионов азота (E), углом бомбардировки, а также температурой поверхности кремния. Зависимость $\lambda(E)$ линейна, что делает энергию ключевым параметром управления процессом формирования WOS.

Традиционная WOS-наномаска (initial-WOS) получается в результате одностадийного процесса при постоянном угле бомбардировки θ (Рис. 2а). С точки зрения пространственной упорядоченности (когерентности) дефектами нанорисунка initial-WOS выступают изгибы волн и их пересечения. Значительно сократить количество пересечений волн позволяет двухстадийный процесс (TS – two stage) формирования WOS, когда последовательно изменяется угол θ с сохранением плоскости бомбардировки, например, на первой стадии $\theta = 53^\circ$, а на второй – $\theta = 60^\circ$ относительно нормали к поверхности. Топология TS-WOS-наномаски представлена на Рис. 2б, видно, что пересечения волн практически отсутствуют.

Для процессов самоформирования значительный интерес вызывает степень пространственной упорядоченности (когерентности) формируемой наноструктуры.

Ниже представлены способы индуцированной когерентности WOS, основой которой является создание геометрических резких границ, ориентированных вдоль протяжения волн и задающих начало области их формирования.

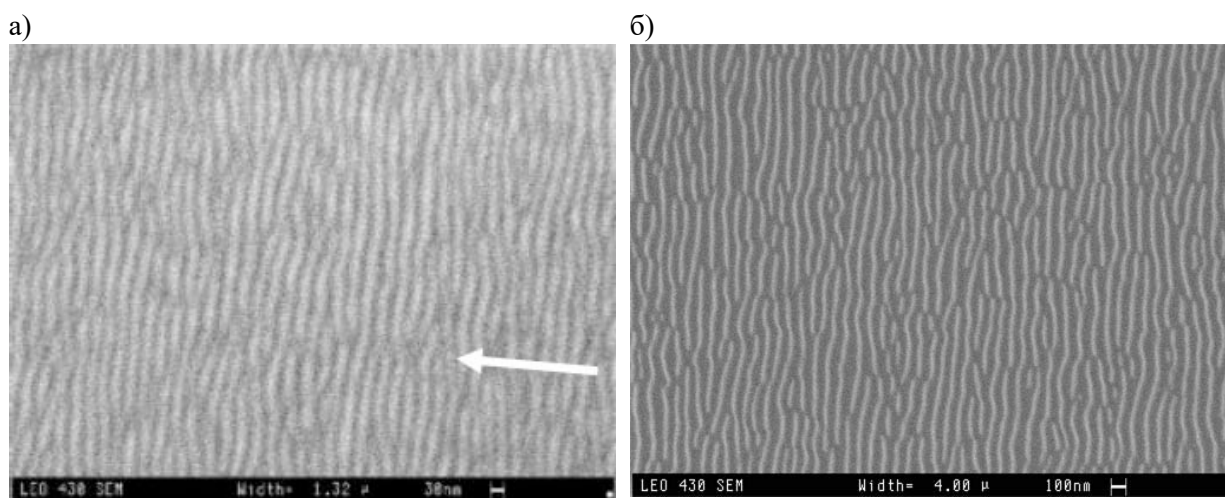


Рис. 2. РЭМ-изображения традиционной WOS с $\lambda = 30$ нм (а) и TS-WOS с $\lambda = 80$ нм (б). Стрелкой показано направление проекции ионного потока на поверхность.

Изгибы волн WOS значительной степени удалось устранить в трехстадийном процессе (SMF – stepwise mask formation) [5]. На первой стадии формируется традиционная WOS с заданным периодом. На второй стадии плоскость бомбардировки устанавливается параллельно протяжению волн, а угол θ отвечает условиям скользящей бомбардировки. На третьей стадии угол θ и плоскость бомбардировки возвращаются к таковым на первой стадии. Топология SMF-WOS-наномаски представлена на Рис. 3а. Упорядоченность структуры существенно возросла, протяженность волн увеличилась. Безусловно, это не идеальная наноструктура, а продукт самоформирования при воздействии потока ионов. Процессы анизотропного щелочного травления кремния через SMF-WOS-наномаску позволяют формировать три типа периодических наноструктур NPSi (Nano Patterned Si), показанные на Рис. 3, с поперечным сечением в виде треугольников, вертикальных прямоугольных и наклонных прямоугольных наноканавок.

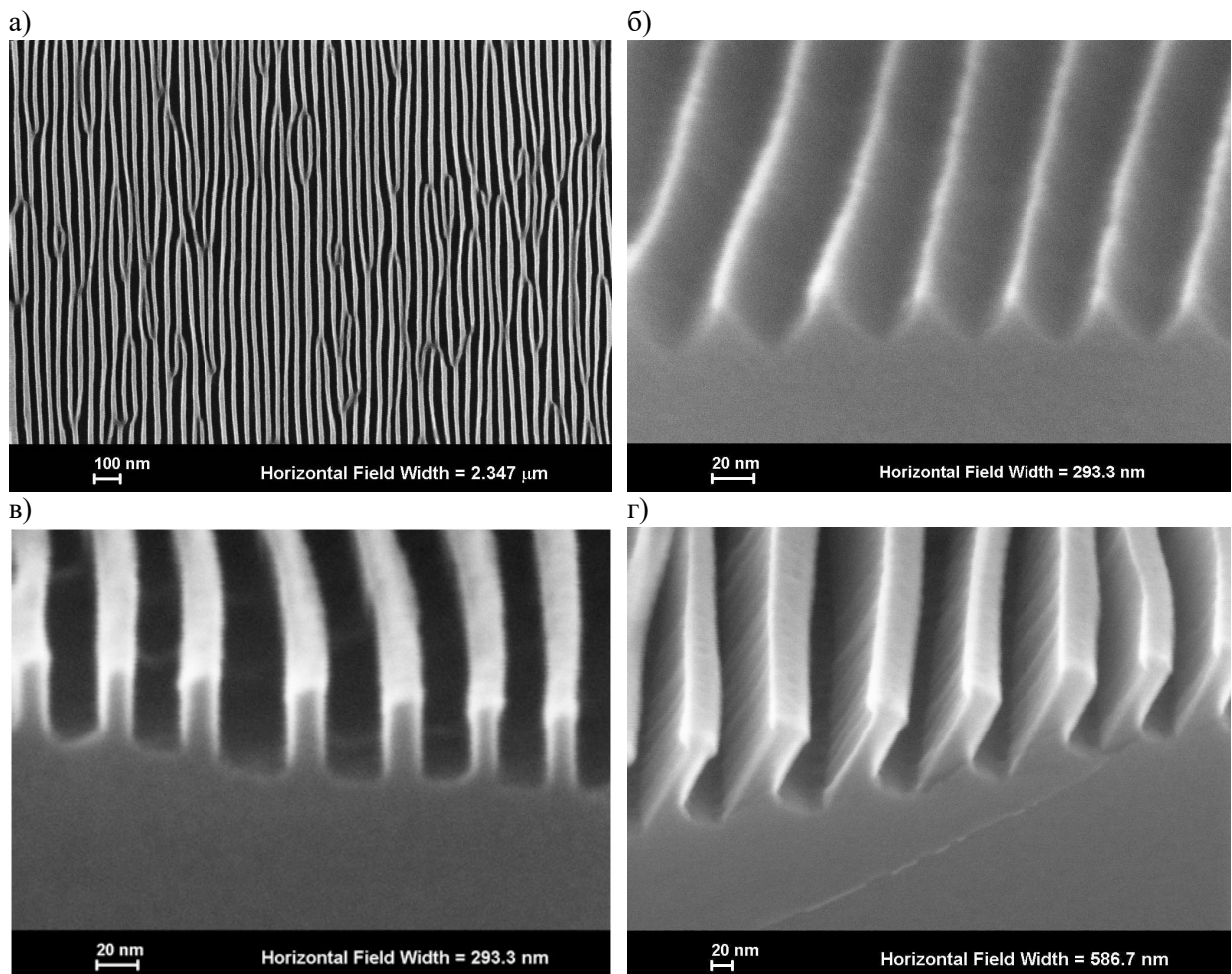


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности наноструктурированного кремния (NPSi), полученного на основе SMF-WOS-наномаски и щелочного травления: а) вид сверху NPSi(110), б) NPSi(100), в) NPSi(110), г) NPSi(113). б)-г) виды сколов под углом 70° . Период а) – в) $\lambda = 40$ нм, г) 80 нм.

В многостадийном процессе (MS – multi step), когда плоскость ионной бомбардировки устанавливается перпендикулярно протяжению кремниевых мез, а направление проекции потока ионов на поверхность меняется на противоположное на последующих стадиях, за счет проявления граничных условий на краях мез возможно образование до 6-7 волн WOS (делитель размера мезы) [6]. MS-WOS-наномаски с параллельными линиями в мезах протяженностью 350 мкм показаны на Рис. 4.

Ниже представлен спектр применений наноструктур на основе WOS-наномаски.

MS-WOS-наномаску и соответствующие аспектные наноструктуры, получаемые при помощи РИТ кремния, предполагалось использовать для формирования элементов 3D затвора так называемого плавникового транзистора (FinFET). Данные элементы планировалось создавать на основе мез шириной около 0,3 мкм. Одним из применений MS-WOS-наномаски может быть нанофлюидика, где требуются протяженные наноканалы длиной сотни микрометров и шириной 20-30 нм.

Массивы аспектных нанохребтов из a-Si на кварцевой подложке, сформированные на основе initial-WOS-наномаски с $\lambda = 70$ нм и РИТ кремния, представляют собой высококонтрастные нанопроволочные поляризаторы (WGP – wire grid polarizers) для УФ области спектра (190-300 нм) с контрастом $CR = 19\,000$ и пропусканием $T_p = 20\%$. WGP для видимой области спектра ($CR \approx 75\,000$, $T_p = 80\%$) формировались при помощи напыления алюминия на массив аспектных кварцевых нанохребтов на кварцевой подложке. Последний создавался на основе SMF-WOS-наномаски из a-Si и РИТ кремния и кварца.

В опытном прототипе гибридного солнечного элемента (СЭ), созданного на основе наноструктуры «черный кремний» (массив остроконечных кремниевых

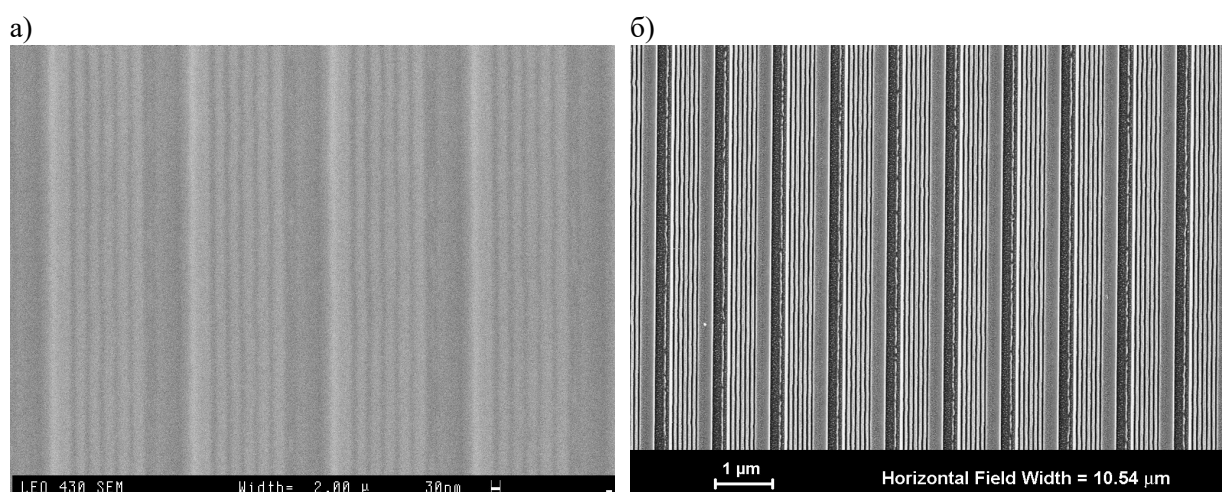


Рис. 4. РЭМ-изображения MS-WOS-наномаски с $\lambda = 50$ нм после жидкостного травления кремния (а) и с периодом 80 нм после РИТ кремния на глубину 150 нм (б).

нанохребтов с топологией initial-WOS-наномаски) с $\lambda = 70$ нм и слоя прозрачного проводящего оксида зарегистрирован эффект множественной экситонной генерации (МЭГ) носителей заряда. В области вершин остроконечных нанохребтов достигается размер тела кремния около 10 нм и реализуются необходимые условия МЭГ. Прототип СЭ, по-видимому, является первым в мировой практике фотовольтаики гибридным кремниевым прибором, сочетающим классический режим работы с квантово-размерным эффектом.

Поверхность наноструктурированного кремния, полученная при помощи initial-WOS-наномаски и процессов жидкостного травления, оказалась эффективной для захвата клеток и роста клеточных культур.

Наноструктурированный кремний NPSi(100 и NPSi(113) с $\lambda = 80$ нм, полученный на основе SMF-WOS-наномаски и процессов анизотропного щелочного травления, применялся для MOCVD-эпитаксии GaN и формирования слоев полуполярного (10-11)GaN и (11-22)GaN, соответственно.

Кремниевые наноструктуры с $\lambda \approx 70$ нм, полученные на основе initial-WOS-наномаски, с напыленными слоями серебра или золота находят применение в качестве эффективных подложек для поверхностно усиленной рамановской спектроскопии (SERS-подложки).

Подложки NPSi представляются перспективными для кристаллизации белков.

Начальные стадии кристаллизации белка лизоцима методом «висячей капли» из солевого раствора на подложках NPSi с $\lambda = 40$ нм исследовались с помощью AFM. В

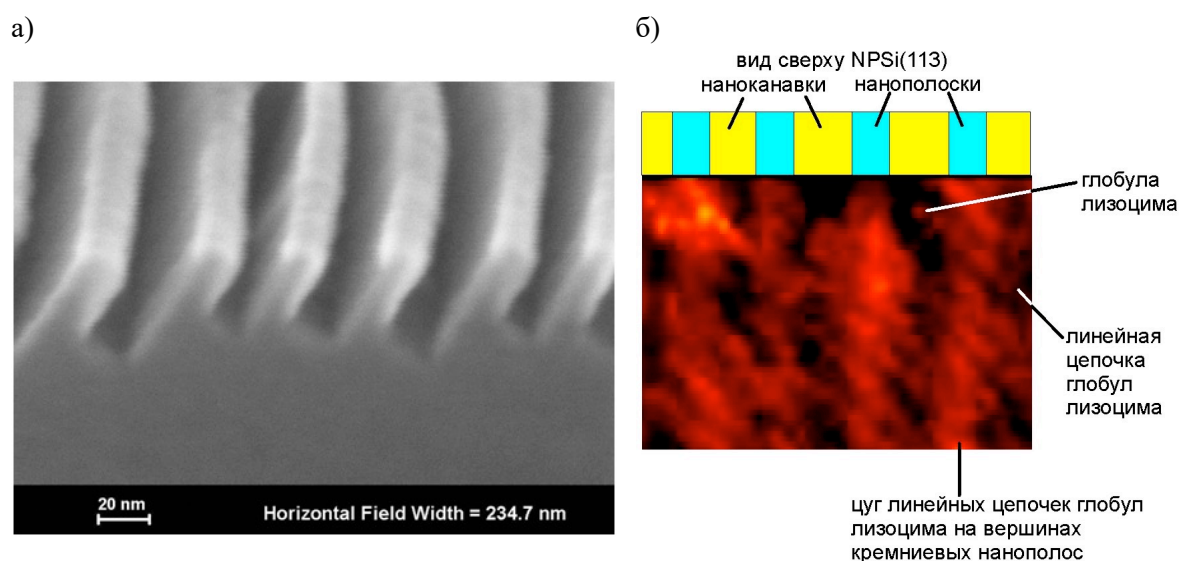


Рис. 5. а) РЭМ-изображения скола наноструктуры NPSi(113), полученной на основе SMF-WOS-наномаски с $\lambda = 40$ нм и жидкостного травления кремния Si(113), б) AFM-изображение фрагмента поверхности белковой пленки лизоцима (скан 180×130 нм), осажденной на поверхность наноструктуры NPSi(113).

процессе образования белковой структуры геометрия наноструктуры NPSi(113) (Рис. 5а) обеспечивает самый эффективный по сравнению с NPSi(100) и NPSi(110) захват молекул лизоцима в области наклонных наноканавок, где создается пересыщенный раствор. В наноканавках шириной менее 20 нм затруднено образование устойчивых критических зародышей. Наноканавки выступают источником молекул белка на вершины кремниевых нанополосок, где нет геометрических ограничений на формирование линейных цепочек глобул и микрокристаллитов.

Устройство белковой структуры на поверхности NPSi(113) проиллюстрировано на Рис. 5б. На AFM-изображении фиксируются отдельные наноэлементы размером около 4 нм близким к размеру глобулы лизоцима. Непосредственно на вершинах кремниевых нанополосок наблюдаются линейные цепочки глобул лизоцима протяженностью 20-40 нм. Цепочки глобул выстраиваются в цуги на вершинах нанополосок. Периодичность линейных цепочек в цуге около 10 нм. Период в массиве цугов отвечает периоду NPSi(113) $\lambda = 40$ нм. Цепочки глобул лизоцима имеют единую ориентацию по всему массиву под углом около 60° по отношению к направлению нанополосок. В данном факте в белковой структуре прослеживаются черты поведения жидких кристаллов (ЖК), где для ориентации ЖК фазы в едином направлении используются линейные ориентированные наноструктуры.

Наноструктура NPSi(113) может быть создана на заданных локальных участках с размерами, например, 10-500 мкм на кремниевой пластинке. Это позволит локализовать рост белковых монокристаллических пленок микронной толщины (основа биосенсоров) и выращивать индивидуальные белковые кристаллы в массиве ростовых ячеек (crystal on chip).

Авторы выражают благодарность профессору Евгении Пешковой за проведение экспериментов по высадению лизоцима на поверхность NPSi и AFM-изображения.

- [1] В.К. Смирнов, С.А. Кривелевич, П.А. Лепшин, Д.С. Кибалов, Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-1997 Том 1 (1997) 126.
- [2] И.В. Журавлев, Д.С. Кибалов, Г.Ф. Смирнова, В.К. Смирнов, Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2003 Том 1 (2003) 113.
- [3] В.К. Смирнов, Д.С. Кибалов, Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2009 Том 1 (2009) 36.
- [4] В.К. Смирнов, Д.С. Кибалов, Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2013 Том 1 (2013) 62.
- [5] V.K. Smirnov, D.S. Kibalov, United States Patent No. 9,500,789 (2016).
- [6] V.K. Smirnov, D.S. Kibalov, United States Patent No. 10,879,082 (2020).

**РАСПЫЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ A^{III}B^V
АТОМНЫМИ И КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ ВИСМУТА
SPUTTERING A^{III}B^V SEMICONDUCTOR COMPOUNDS BY WITHMUS ATOMIC
AND CLUSTER IONS**

А.Б. Толстогузov¹⁻³, П.А. Мажаров⁴, А.Е. Иешкин⁵, И.Н. Кутлусурин⁵, С.И. Гусев¹
A. Tolstoguzov¹⁻³, P. Mazarov⁴, A.E. Ieshkin⁵, I.N. Kutlusurin⁵, S.I. Gusev¹

¹ Факультет вычислительной техники, Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань 390005, Российская Федерация

E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

² Centre for Physics and Technological Research, Universidade Nova de Lisboa, Caparica 2829-516, Portugal

³ Innovation Center of Tsinghua University Research Institute in Zhuhai, Zhuhai, China

⁴ Raith GmbH, Dortmund 44263, Germany

⁵ Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва 119991, Российская Федерация

Ion-beam sputtering of Ga- and In-based binary semiconductor compounds was carried out using atomic and cluster Bi_n⁺ (n=1-4) with the specific kinetic energy $E_{sp}=10$ keV/at and atomic fluence $D_{at} \cong 5 \times 10^{16}$ at. The specific sputter yield Y_{sp} was estimated versus the nuclearity n of the bombarding ions via the Volume Loss Method. Non-additivity character of $Y_{sp}(n)$ was revealed for both groups of A^{III}B^V compounds. The contribution of different effects like ion-stimulated roughness, implantation of Bi ions, etc. was analyzed and discussed.

Данная работа является продолжением и дальнейшим развитием исследований процессов распыления различных материалов, используемых в современной микро- и нанoeлектронике, атомными и кластерными ионами висмута, генерируемыми электрогидродинамическими источниками ионных пучков [1]. Ранее нами были получены и опубликованы результаты измерений коэффициентов распыления кремния при бомбардировке атомными Bi⁺ и кластерными ионами висмута Bi_n⁺ (n=2-4) в диапазоне бомбардирующих энергий E от единиц и десятков кэВ [2, 3] и предварительные данные для GaAs [3]. Результаты по распылению кремния были представлены на предыдущей конференции ВИП-2021 [4].

Цель данной работы состояла в измерениях полных Y (sputter yield) и удельных Y_{sp} (specific sputter yield) коэффициентов распыления бинарных полупроводниковых соединений A^{III}B^V на основе галлия (GaP, GaAs, GaSb) и индия (InP, InAs, InSb), причем удельные коэффициенты распыления вычислялись как $Y_{sp}=Y/n$, где n – число атомов в бомбардирующем ионе. Особенностью наших экспериментов являлось использование в качестве бомбардирующих пучков атомных и кластерных ионов висмута с одинаковой удельной кинетической энергией $E_{sp}=E/n$, т.е. энергией, приходящейся на один атом в бомбардирующем ионе, и с практически одинаковой атомной дозой $D_{at} = n \cdot D_{ion}$, где D_{ion} – полная ионная доза. Выполнение этих условий дало возможность надежно разделить вклады в коэффициент распыления от энергии и от числа атомов в бомбардирующих

ионах. Нас интересовали не только значения коэффициентов распыления, которые сами по себе представляют большой практический интерес, но и их зависимости от состава соединений $A^{III}B^V$.

Известно (см., например, [5-7]), что при бомбардировке твердых тел кластерными (многоатомными) ионами в кэВ-диапазоне энергий происходит более эффективный энергообмен между бомбардирующими частицами и атомами мишени, что приводит к неаддитивному увеличению коэффициента распыления и эффективности ионизации распыленных частиц. Исследование закономерностей неаддитивного распыления (без учета зарядового состояния) вышеупомянутых бинарных полупроводниковых соединений также являлось целью нашей работы.

Коэффициент распыления мы рассчитывали по объему распыленного вещества и дозе бомбардирующих ионов, используя Volume Loss Method (VLM) [8]). Распыление полированных пластин полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ проводилось с использованием коммерческого ионно-лучевого литографа VELION (Raith Nanofabrication, Germany) [9] в одинаковых экспериментальных условиях, детальную информацию о которых можно найти в наших предыдущих публикациях [2-4].

На каждом из исследованных образцов было сделано по 4 кратера размерами 26×27 , 26×26 и 25×25 $\mu\text{м}^2$ при распылении ионами Bi^+ , $\text{Bi}_2^+/\text{Bi}_3^+$ и Bi_4^+ с одинаковой удельной энергией $E_{sp}=10$ кэВ/ат. и примерно одинаковой атомной дозой D_{at} ($\times 10^{16}$ ат.), равной 4.45, 4.62 и 5.0 для ионов перечисленных выше. Глубина кратеров определялась с помощью контактного профилометра Veeco DEKТАК 150. Измерения проводились в 3-х точках, произвольно выбранных на дне каждого кратера. Погрешность измерений не превышала ± 0.5 нм. Результаты этих измерений приведены в Таблице 1, а на Рис. 1 в качестве примера показаны изображение кратера распыления и его профиль, полученные при бомбардировке образца GaP ионами Bi^+ с энергией 10 кэВ.

Таблица 1. Глубина кратеров распыления образцов $A^{III}B^V$

Ионы/образцы	Глубина кратеров, нм					
	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
Bi^+	56	76	147	148	155	164
Bi_2^+	82	101	195	267	244	330
Bi_3^+	91	128	277	437	388	603
Bi_4^+	162	233	633	966	928	1205

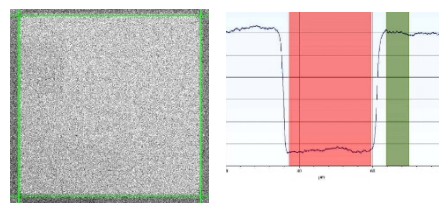


Рис. 1. Кратер распыления и его профиль, полученные для образца GaP (Bi^+ , 10 кэВ).

Полный коэффициент распыления Y вычислялся как [8]

$$Y = \frac{V \cdot N}{D_{ion}}, \quad (1)$$

где V - объем распыленного вещества, N – атомная плотность мишени, D_{ion} – полная доза бомбардирующих ионов.

При вычислении удельного коэффициент Y_{sp} в формуле (1) вместо полной ионной дозы использовалась полная доза бомбардирующих атомов D_{at} . С физической точки зрения Y_{sp} показывает сколько атомов мишени распыляется на один атом, входящий в состав кластерного иона. Если процесс распыления носит аддитивный характер, то Y_{sp} не должен зависеть от количества атомов в кластерном ионе.

Экспериментальные зависимости $Y_{sp}(n)$, полученные при распылении обеих групп образцов $A^{III}B^V$ атомными и кластерными ионами висмута с удельной энергией $E_{sp}=10$ кэВ/ат., представлены на Рис. 2.

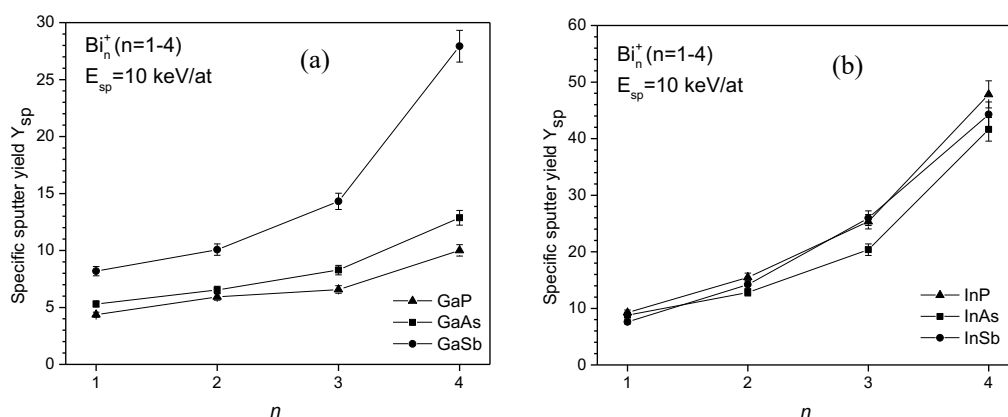


Рис. 2. Удельные коэффициенты распыления Y_{sp} в зависимости от числа атомов n содержащие соединения, (b) – индий-содержащие соединения.

Анализируя экспериментальные данные, представленные на Рис. 2, можно отметить: (i) большие абсолютные значения Y_{sp} , особенно для ионов Bi_4^+ при распылении GaSb и всех In-содержащих соединений; (ii) неаддитивный характер зависимостей $Y_{sp}(n)$ для обеих групп $A^{III}B^V$; (iii) рост значений Y_{sp} с увеличением массы компонента B^V для обеих групп $A^{III}B^V$, хотя данные для InP «выпадают» из этой закономерности; (iv) увеличение Y_{sp} при переходе от Ga- к In-содержащим соединениям с одинаковым компонентом B^V .

По сравнению с аналогичными данными, полученными при распылении Si [2-4], для всех исследованных соединений $A^{III}B^V$ наблюдалась более сильная зависимость $Y_{sp}(n)$, т.е. более ярко выраженный неаддитивный характер процессов распыления, особенно при бомбардировке ионами Bi_4^+ . Мы уже отмечали в работе [3], что такая разница может быть связана с возможной локализацией тепловых пиков в меньших объемах за счет меньших длин пробегов первичных ионов и атомов отдачи и меньшей температурной проводимости у бинарных полупроводниковых соединений по сравнению с кремнием.

Кроме того, эти соединения могут плавиться под воздействием ионных пучков и инконгруэнтно испаряться с образованием на поверхности капель галлия или индия, что в свою очередь приводит к возрастанию шероховатости их поверхности. Измерения морфологии поверхности образцов $A^{III}B^V$ до и после экспериментов по распылению подтвердили развитие ионно-стимулированной шероховатости, которая была особенно ярко выражена для образца InP. Вероятно, это явилось одной из основных причин нарушения «порядка» зависимости $Y_{sp}(n)$ от массы компонента B^V в ряду In-содержащих соединений (Рис. 2b).

В целом, при объяснении полученных результатов необходимо учитывать всю совокупность процессов, происходящих при бомбардировке соединений $A^{III}B^V$ атомными и кластерными ионами висмута, а также особенности метода VLM применительно к этим соединениям. Важно учесть влияние имплантации ионов висмута в распыляемый объем, т.к. концентрация Bi в этом объеме по предварительным оценкам может достигать 15-18 ат.% для Ga-содержащих и 10-12 ат.% для In-содержащих соединений. Как следствие, может происходить образование сплавов висмута с компонентами $A^{III}B^V$, что в свою очередь влечет изменение всех термодинамических характеристик распыляемых соединений, в первую очередь, вызывает изменение их температуры плавления. Имплантация ионов висмута также приводит к увеличению роли соударений $Bi-Bi$ в объеме распыляемого вещества, что может стать причиной дополнительного роста коэффициента распыления [11]. В настоящее время мы проводим аппроксимацию экспериментальных значений коэффициента распыления по модели тепловых пиков Зигмунда [12], результаты которой будут также представлены на конференции ВИП-2023.

1. П.А. Мажаров, В.Г. Дудников, А.Б. Толстогузов, УФН 190 (2020) 1293.
2. A. Tolstogouзов, P. Mazarov, A.E. Ieshkin, S.F. Belykh, N.G. Korobeishchikov, V.O. Pelenovich, D.J. Fu, Vacuum 188 (2021) 110188.
3. А.Б. Толстогузов, П.А. Мажаров, А.Е. Иешкин, F. Meyer, D.J. Fu, Письма в ЖТФ 48 (5) (2022) 20.
4. А.Б. Толстогузов, П.А. Мажаров, С.И. Гусев, Труды XXV Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2021)», 23-27 августа 2021 г., Ярославль, Россия, Т. 1, с. 61.
5. P. Sigmund, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 406 (2017) 391.
6. С.Ф. Белых, А.Б. Толстогузов, А.А. Лозован, М.Е. Алешин, И.А. Елантьев, ЖЭТФ 145 (2014) 643.
7. Yu. Kudriavtsev, R. Asomoza, A. Hernandez, D. Yu. Kazantsev, B.Ya. Ber, A.N. Gorokhov, J. Vac. Sci. Technol. A 38 (2020) 053203.
8. P. Schneider, L. Bischoff, J. Teichert, E. Hesse, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 117 (1996) 77.
9. VELION: FIB-SEM by Raith (2019), <https://www.raith.com/>
10. W. Pilz, N. Klingner, L. Bischoff, P. Mazarov, S. Bauerdick, J. Vac. Sci. Technol. B 37 (2019) 021802.
11. S. Berg, I. Katardjiev, Surf. Coating. Technol. 84 (1996) 353.
12. P. Sigmund, C. Claussen, J. Appl. Phys. 52 (1981) 990.

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА

EFFECT OF SURFACE ROUGHNESS ON SPUTTERING COEFFICIENTS OF TUNGSTEN BY HYDROGEN ISOTOPES

В.С. Михайлов, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев
V.S. Mikhailov, P.Yu. Babenko, A.P. Shergin, A.N. Zinoviev

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021, ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: chiro@bk.ru*

The coefficients of tungsten sputtering by hydrogen isotopes are calculated for two limiting cases of the surface roughness – a planar potential barrier (smooth surface) and a spherical potential barrier for a surface consisting of spikes.

В качестве материала дивертора в токамаке ИТЭР выбран вольфрам, самый тугоплавкий из металлов. Однако недостатком вольфрама является высокое зарядовое число $Z=74$. В работе [1] показано, что при концентрации вольфрама всего $\sim 0.1\%$ термоядерный синтез невозможен, излучение ионов вольфрама будет приводить к большим потерям энергии на излучение и к невозможности достичь нужных температур для осуществления УТС.

Наличие примесей в реакторе может значительно менять режим работы токамака, и для понимания поведения плазмы внутри реактора необходимо точно знать потоки поступающих примесей. Для этого необходимо знать коэффициенты распыления вольфрама изотопами водорода. На данный момент эти коэффициенты измерены лишь для ограниченного диапазона энергий и углов бомбардирующих атомов, к тому же зачастую измерения разных исследовательских групп носят противоречивый характер. Также следует отметить отсутствие экспериментальных данных для трития.

Расчеты были проведены с помощью разработанного нами кода, основанного на методе Монте-Карло. Мишень представляла собой набор случайно ориентированных относительно друг друга микрокристаллов вольфрама размером в одну элементарную ячейку. При соударении налетающей частицы с атомами мишени образуются быстрые частицы отдачи. Их положение в пространстве, энергии и компоненты скорости записывались в массив данных. Рассмотрение траектории налетающей частицы продолжалось пока ее энергия не становилась меньше 1 эВ или она вылетала из мишени вследствие многократного рассеяния.

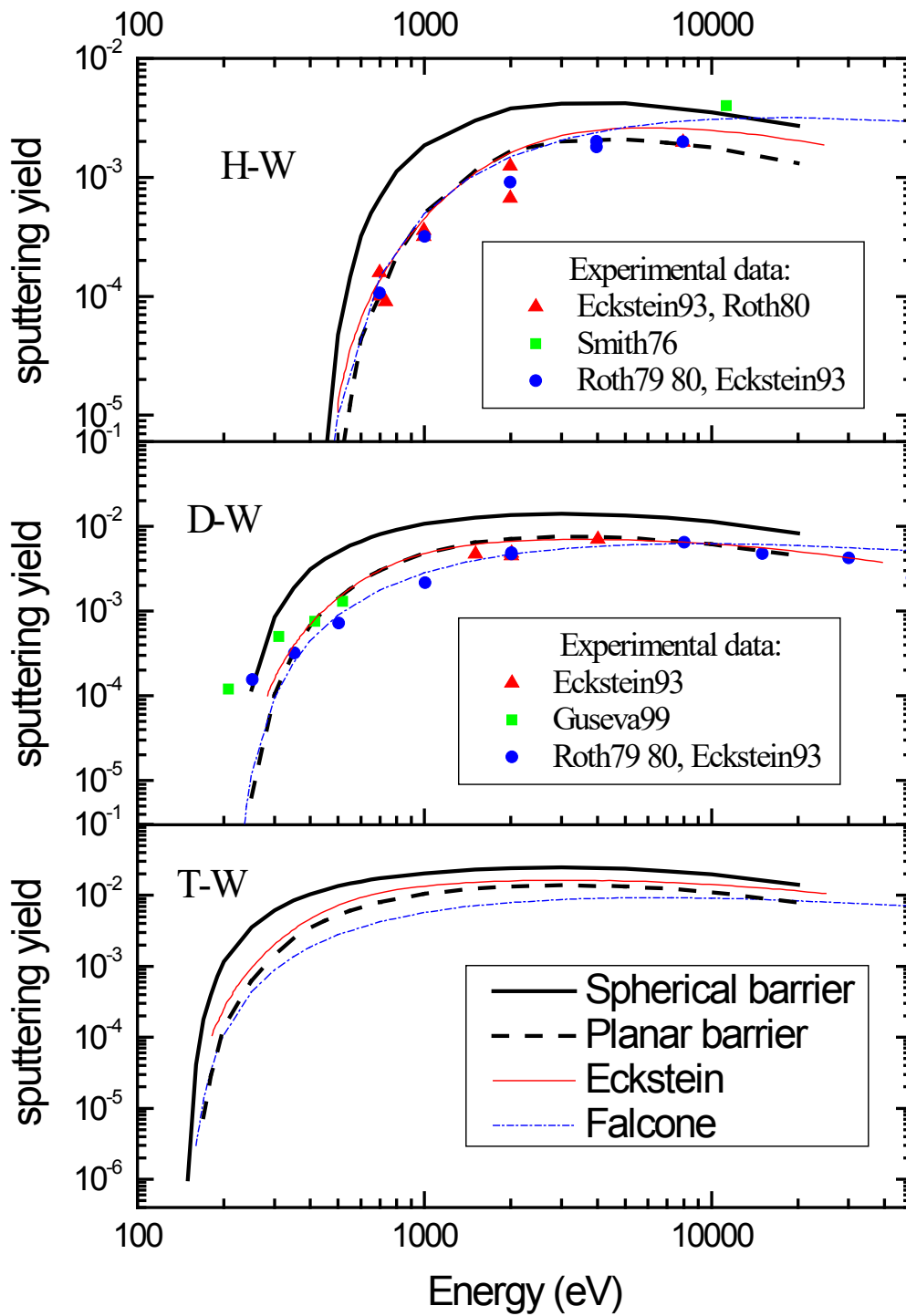


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распыления вольфрама от энергии соударения при нормальном падении пучка на мишень для изотопов водорода. Сплошной линией обозначен случай сферического барьера, штриховой линией – планарного. Символы – экспериментальные значения коэффициента распыления разных авторов [2-6]. Красная тонкая линия - расчет Экштайна [7]. Синяя тонкая линия - расчет по формулам из работы [8].

Затем с учетом многочастичных потенциалов рассматривалось движение частиц отдачи. Они в свою очередь очень теряли энергию на торможение и создавали вторичные частицы отдачи, информация о которых добавлялась в массив. Учитывались потери энергии как при упругом рассеянии на ядрах, так и электронные тормозные способности, а также тепловые колебания атомов мишени. Расчет велся для комнатной температуры.

В случае поверхности, состоящей из острий, распыленная частица должна преодолеть сферический потенциальный барьер, и ее энергия должна превышать энергию сублимации E_s . В случае плоской поверхности (планарный барьер), перпендикулярная к поверхности составляющая кинетической энергии должна быть выше энергии сублимации E_s , то есть $E > E_s \cos^2 \theta$, где θ – угол вылета частицы. Таким образом, условие отбора распыленных частиц для планарного барьера является более строгим, чем условие для сферического барьера.

Выбор типа поверхностного барьера может быть обусловлен шероховатостью распыляемого материала. Плоский барьер соответствует гладкой поверхности, в то время как сферический барьер характерен для поверхности, состоящей из острий. Из рис. 1 видно, что учет планарного барьера дает более низкие значения коэффициентов распыления. Особенно эта разница ощутима в пороговой области, так как использование планарного барьера приводит к смещению порога.

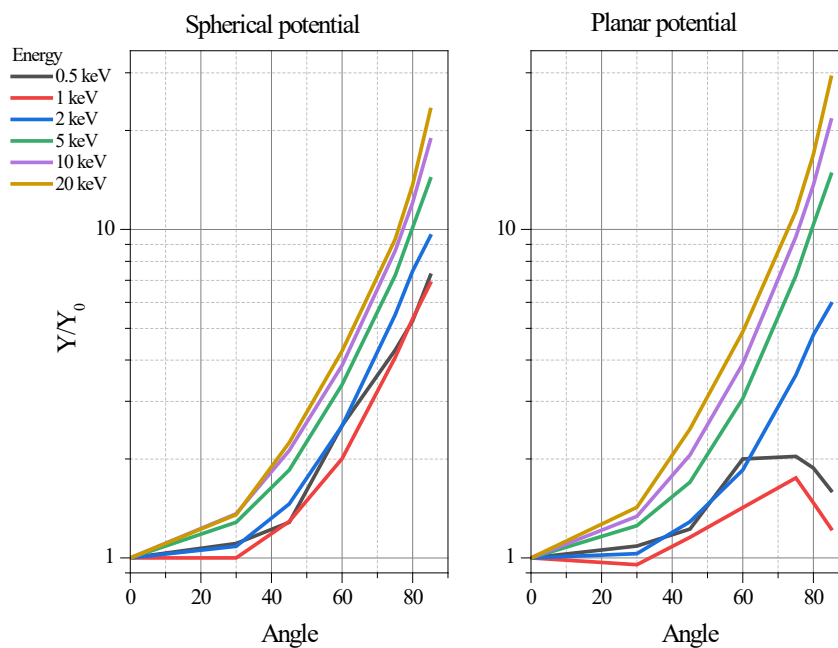


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления вольфрама водородом от угла падения пучка для сферического и планарного барьера. Значения нормированы на коэффициент распыления для нормального падения.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента распыления от угла падения пучка на мишень. Видно, что в целом, нормированные угловые зависимости носят некоторый универсальный характер. Однако при малых энергиях в случае планарного барьера наблюдается спад коэффициентов распыления при больших значениях угла падения.

Этот спад легко объяснить тем, что для планарного барьера для бóльшей доли частиц не выполняется условие $E > E_s \cos^2 \theta$.

Информация об угловых и энергетических распределениях распыленных частиц представлена в другом нашем докладе на данной конференции. Аналогичные данные о распылении бериллия изотопами водорода опубликованы в наших работах [ПЖТФ, ЖТФ - 2023].

1. R.V. Jensen, D.E. Post, W.H. Grasberger, C.B. Tarter, W.A. Lokke, Nucl. Fus., 17 (1977) 1187.
2. W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger, Sputtering Data. Report IPP 9/82. Garching: MPG, 1993.
3. J. Roth, J. Bohdansky, W. Ottenberger, Data on Low Energy Light Ion Sputtering. Report IPP 9/26. Garching: MPG, 1979.
4. J. Roth, J. Bohdansky, A. P. Martinelli, Radiat. Eff. 48 (1980) 213.
5. J.N. Smith, Jr., C.H. Meyer, Jr., J.K. Layton, Nucl. Technol. 29 (1976) 318.
6. M.I. Guseva, A.L. Suvorov, S.N. Korshunov, N.E. Lazarev, J. Techn. Phys. 69 (1999) 69.
7. R. Behrisch, W. Eckstein, Sputtering by Particle Bombardment. Berlin: Springer, 2007.
8. Д. Фальконе, УФН 162 (1992) 71.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ИОННО-ЛУЧЕВУЮ ЭРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ
INFLUENCE OF DEFORMATION NANOSTRUCTURING ON ION-BEAM EROSION OF METALS

Н.Н. Андрианова^{1,2}, А.М. Борисов^{1,2,3}, М.А. Овчинников², Р.Х. Хисамов⁴,
Р.Р. Мулюков⁴
N.N. Andrianova^{1,2}, A.M. Borisov^{1,2,3}, M.A. Ovchinnikov², R.Kh. Khisamov⁴
and R.R. Mulyukov⁴

¹ *Московский авиационный институт (НИИ), Волоколамское шоссе 4, Москва, Россия*

² *Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына (МГУ), Ленинские горы 1, стр.2, Москва, Россия*

³ *МГТУ Станкин, Москва, Россия*

⁴ *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, Уфа, Россия, E-mail: r.khisamov@mail.ru*

The effect of a deformation nanostructuring on the ion-beam erosion of titanium, iron, nickel, copper and tungsten has been investigated. It was found that sputtering yield for the copper practically doesn't depend neither on its grain structure nor on the ion-induced surface morphology. The obtained results are considered within the framework of the concepts and models of sputtering of rough surfaces. The key role of particle redeposition is revealed.

Известно, что ионное облучение металлов приводит к большому разнообразию морфологических элементов: перепаду высот между зёрнами, ямкам травления, конусам и ряби на поверхности самих зёрен, см., например, [1,2]. В настоящей работе исследовали влияние деформационного наноструктурирования на ионно-лучевую эрозию металлов. В экспериментах использовали образцы титана, железа, никеля, меди и вольфрама. Наноструктурирование проводили путем интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением 6 ГПа [3]. В результате деформации в образцах была сформирована ультрамелкозернистая (УМЗ) структура с размером зёрен 100-400 нм. Для сравнительных исследований использовали мелкозернистые (МЗ) образцы с размером зёрен около 10 мкм. Все образцы имели форму диска диаметром 10 - 12 мм и толщиной 0.5 мм. Поверхность образцов подвергали механической полировке и очистке в этаноле. Облучение образцов проводили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [4] пучком ионов аргона с энергией 30 кэВ при нормальном падении. Плотность ионного тока составляла 0.3 мА/см² при поперечном сечении 0.3 см². В процессе облучения регистрировали ток ионов и электронов для определения флюенса и коэффициента ионно-электронной эмиссии, температура образцов не превышала 50°C. Флюенс однократного облучения составлял ~3·10¹⁸ ион/см². Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью

сканирующего электронного микроскопа Mira 3 LHM (Tescan, Чехия). Коэффициент распыления определяли по потере веса образцов и флюенсу облучения.

Распыление полированных исходно гладких поверхностей УМЗ образцов меди приводит практически к одному и тому же коэффициенту распыления $Y = 9.2$, тогда как для МЗ образцов проявляется разброс значений Y от 8.2 до 10 со средним значением, совпадающим с Y для УМЗ образцов (рис.1). Более значительное различие распыления УМЗ и МЗ образцов меди показывают РЭМ изображения, приведенные на рис.2. Исходно гладкая поверхность МЗ образца после облучения с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² растравливается с образованием перепадов высот между зернами, ямок травления, а также конусов, тогда как на поверхности УМЗ образцов доминируют конусы с высотой единицы мкм и плотностью на поверхности порядка 10^8 см⁻².

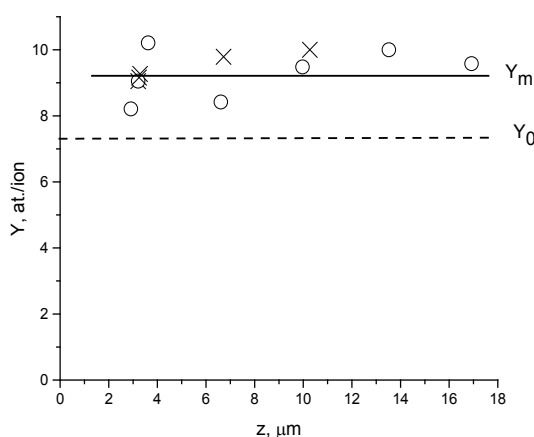


Рис.1. Зависимости коэффициента распыления Y от толщины распыленного слоя z для УМЗ(Х) и МЗ(О) образцов меди с шагом по флюенсу облучения $3 \cdot 10^{18}$ ион/см²

Квазистационарный конусообразный рельеф на поверхности УМЗ образца образуется уже после первого цикла облучения с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см². Таким же рельеф остается и после третьего цикла облучения, несмотря на кратное увеличение толщины распыленного слоя (рис.2). Для МЗ образца стационарный режим достигается при существенно больших флюенсах, когда толщина распыленного слоя начинает превышать характерный размер зерен ~ 10 мкм (рис.2. справа). Поверхность МЗ меди практически полностью покрывается конусами, с высотой до 10 мкм. Значительное различие эволюции ионно-индуцированного рельефа на поверхности УМЗ и МЗ образцов не привело, однако, к изменению коэффициента распыления, составляющему $Y \leq 10$.

При больших флюенсах облучения, достаточных для стационарного режима, поверхность как УМЗ, так и МЗ меди покрыта конусами. Измерения угла раствора конусов по РЭМ изображениям с наклоном образцов при съемке показали близкие

значения для УМЗ и МЗ меди. Угол раствора составил 16° со статистическим разбросом $\pm 2^\circ$. Близкие значения раствора конусов являются, очевидно, причиной одинаковых значений Y для УМЗ и МЗ меди при больших флюенсах.

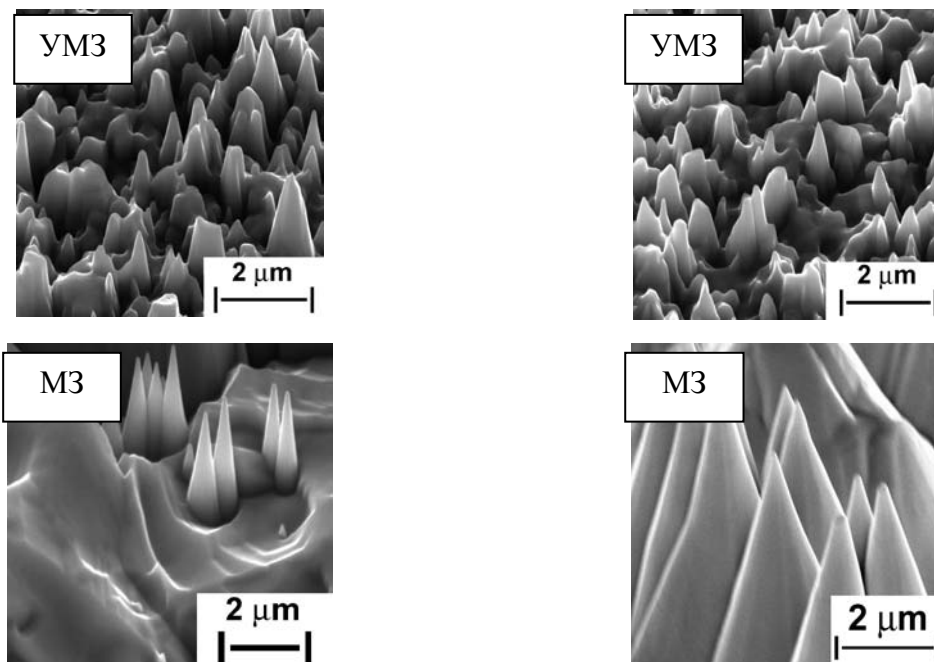


Рис.2. РЭМ изображения УМЗ и МЗ меди после облучения ионами 30 кэВ Ag^+ и флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² (слева), УМЗ меди с флюенсом $9 \cdot 10^{18}$ ион/см² и МЗ меди с флюенсом $1.5 \cdot 10^{19}$ ион/см² (справа)

В работе рассмотрены также возможности программы моделирования распыления SRIM для расчета коэффициента распыления Y_m поверхности, покрытой конусами. Для рельефа, содержащего только конусы с углом наклона образующей θ_c , сложное интегральное выражение, см., например, [5], для произвольной шероховатой поверхности значительно упрощается

$$Y_m(\theta_c) = Y(\theta) (1 - F_r(\theta_c)) / (1 - R(\theta)), \quad (1)$$

где $Y(\theta)$ и $R(\theta)$ – получаемые при моделировании соответственно угловые зависимости коэффициента распыления и отражения ионов для плоской поверхности, F_r - доля перепыленных частиц на стенки конусов. Множитель $(1 - R)$ учитывает, что при нормальном падении все ионы участвуют в распылении, включая и отраженные от стенок конусов. Из семейства зависимостей $F_r(\theta_c)$ работы [6] в расчетах использовали кривую для косинусного распределения. Результаты моделирования и расчетов по формуле (1) представлены на рис.3. Различие кривых $Y(\theta)$ и $Y_m(\theta_c)$ демонстрирует увеличивающееся с углом θ_c подавление эрозии из-за перепыления атомов.

Для экспериментально найденного угла наклона конусов на поверхности меди $\theta_c = 82^\circ$ расчетное значение $Y_m = 9.25$ показано на рис.1 сплошной линией. Видно, что

оно находится в пределах разброса экспериментальных значений Y и существенно выше показанного пунктиром значения $Y_0=7.5$ для плоской поверхности.

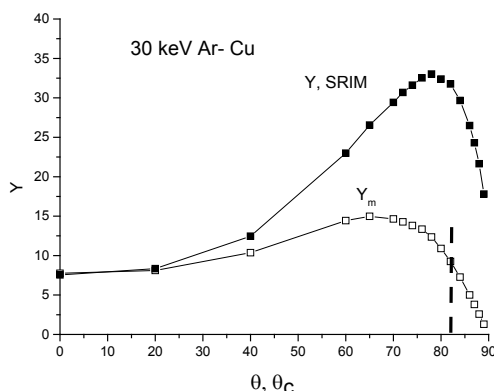


Рис.3. Расчетные зависимости $Y(\theta)$ и $Y_m(\theta_c)$. Пунктир – угол конусов $\theta_c = 82^\circ$

Таким образом, деформационное наноструктурирование меди с формированием ультрамелкозернистой структуры с размером зерен порядка сотен нм практически не влияет на скорость ее распыления ионами аргона с энергией 30 кэВ при нормальной бомбардировке. Стационарный режим распыления с формированием конусообразной морфологии поверхности наступает при флюенсах, достаточных для распыления слоя толщиной порядка размеров зерен. Этим же порядком величины характеризуется ионно-индуцированная шероховатость, которая для УМЗ меди много меньше шероховатости при высокодозном распылении обычной поликристаллической меди. Моделирование распыления шероховатой поверхности показывает определяющую роль локальных углов наклона элементов рельефа и перепыления.

Работа А.М. Борисова поддержана РНФ (проект №21-79-30058), работа Р.Х. Хисамова, Р.Р. Мулюкова выполнена в рамках государственного задания Института проблем сверхпластичности металлов РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены на базе ЦКП ИПСМ РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов”.

1. Дж.Л. Виттон. Экспериментальное изучение эволюции поверхности под действием ионной бомбардировки. В кн.: *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел*. Сб. статей 1986 – 1987 гг.: Пер. с англ./ Сост. Е.С.Машкова. – М.: Мир, 1989. С. 161 – 185.
2. G. Carter. *J.Phys.D: Appl. Phys.* 2001. V.34. P. R1 – R22.
3. Р.Х. Хисамов, Р.Р. Тимирязев, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков. *Письма о материалах*. 2020. Т.10. С.223.
4. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov. *Medium-Energy Ion Reflection from Solids*. Amsterdam: North-Holland. 1985. 444 p.
5. P.S. Szabo, C. Cupak, H. Biber, N. Jaggi, A. Galli, P. Wurz, F. Aumayr. *Surfaces and Interfaces*. 2022. V. 30. 101924.
6. C. Diddens, S.J. Linz. *Eur. Phys. J. B* (2015) 88: 190.

SPUTTERING A3B5 SEMICONDUCTORS WITH ATOMIC AND CLUSTER ARGON IONS

A.E. Ieshkin¹, D.S. Kireev¹, A.A. Tatarintsev¹, V.S. Chernysh¹,
B.R. Senatulin², E.A. Skryleva²

¹ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow 119991, Russia

E-mail: ieshkin@physics.msu.ru

² National University of Science and Technology MISIS, Leninsky prosp., 4, Moscow 119049, Russia

Compound semiconductors of A3B5 group are widely used in optoelectronics, solid-state electronics, environmental monitoring and for other special applications. They cover a wide optical spectral range from ultraviolet to far infrared radiation, including microwave frequencies and terahertz [1]. One of the techniques of their surface modification and nanostructuring is ion beam irradiation. Further, ion beams are used for characterization of semiconductor structures as an analyzing or a profiling beam. A comprehensive review of A3B5 sputtering with atomic ions was made by Malherbe [2] Gas cluster ion beams are a relatively new instrument in this field [3]. In this work we present the results of a complex investigation of a set of binary A3B5 semiconductors sputtered with argon cluster ions. Along with this, sputtering with classical Ar⁺ ions were studied to clarify some aspects of their influence on A3B5 surface and to compare their effect with cluster ions directly.

The samples were polished single crystals of binary compounds (GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb). Irradiation with atomic or cluster ions was carried on using X-ray photoelectron spectrometry (XPS) equipment PHI 5000 VersaProbeII (ULVAC-PHI). Atomic argon ions Ar⁺ with the energy 3 keV (3.5 uA) or 0.5 keV (about 0.8 uA) were directed at the angle 45° from the surface normal. Cluster argon ions Ar_n⁺ with the energy 20 keV were directed along the surface normal; their average size was 2500 atoms per cluster (ion current about 90 nA) or 1000 atoms per cluster (ion current about 20 nA). In some cases, the surface was cleaned with a 5 keV Ar₂₅₀₀⁺ beam before the main sputtering experiment. Cluster ion beam was rastered within a rectangular area. Along with sputtering, XPS measurements of the surface composition was performed. It made it possible to observe its dependence on the ion fluence. Calibration of XPS relative sensitivity factors were performed using a fresh <110> cleavage of the samples. The basic vacuum in the sample chamber was below 3·10⁻⁸ Pa.

After the irradiation, the depth and the shape of the sputtered craters were measured by a profiler. It made it possible to determine sputter yields by cluster ions, which itself is a

valuable data. As well, topography of the crater bottom was examined with a scanning electron microscope (SEM) Zeiss Ultra55.

The evolution of surface composition is shown in Fig. 1 on the example of GaAs and InP. Different dependencies on the ion fluence and on the ion size and energy can be seen.

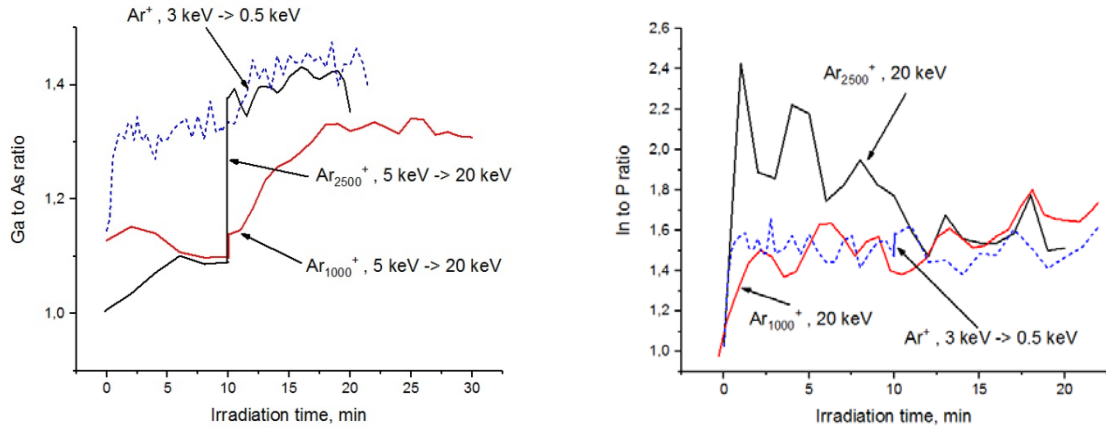


Fig. 1. The evolution of surface composition of GaAs (left) and InP (right) during atomic and cluster argon ions irradiation measured by XPS. The ratios of atomic concentrations are shown; the energy was changed during some experiments, which is shown with arrows.

The evolution of the surface composition is inevitably connected with its topography evolution. Gas cluster ions are known to smooth a surface in case of normal incidence, and to produce ripples in case of inclined incidence. Such ripples on GaAs were shown in [4]. That's why we used normal angle of irradiation, though the commercial tools usually suppose inclined one. For InP, standard inclined irradiation resulted in growth of inclined nanopillars instead of ripples [5]. Such nanopillars were described for atomic ion bombardment as well, and their growth mechanisms are clear. It was interesting to find that for normal cluster ion irradiation such nanopillars appeared as well, instead of surface smoothing (Fig. 2). Their height reached microns, and the diameter was about 100 nm. On the contrary, the surface of GaAs became smoother, with only rare small dots on it.

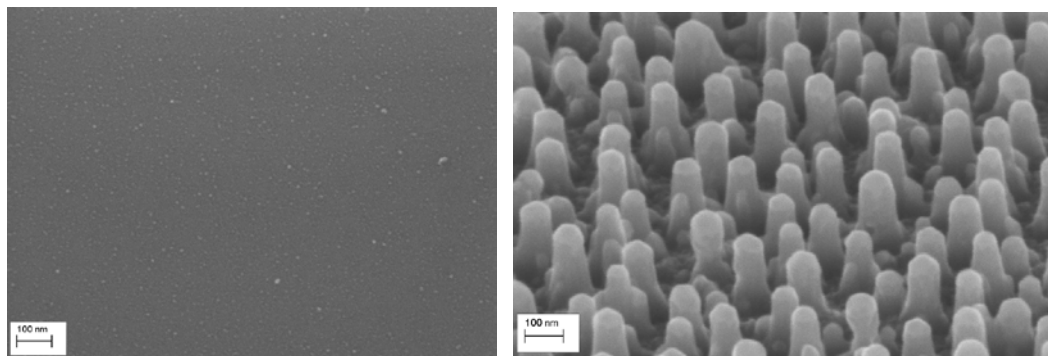


Fig. 2. SEM images of GaAs (left) and InP (right, tilted sample) bombarded with 20 keV Ar₂₅₀₀⁺.

Stylus profiler was used to measure the shape of the etched craters and then to calculate the sputter yields. The crater on GaAs has a correct form, while the bottom of the InP crater was very rough. The roughness was clearly due to nanopillars and made it impossible to evaluate the sputter yield. As seen from Fig. 3, the tops of the central pillars were even higher than the not-etched surface; in make it possible to discuss the mechanisms of their growth and the relation between growth and sputtering. Another conclusion is that stylus profiler can easily cheat the results of sputter yield calculation.

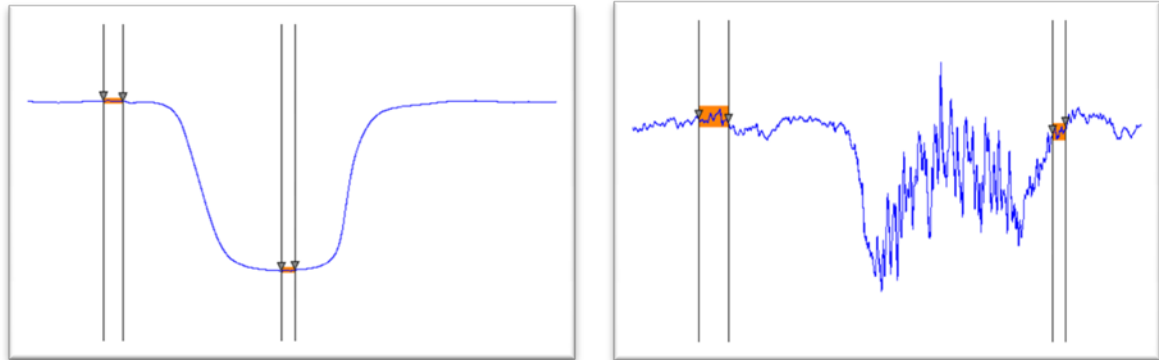


Fig. 3. The shapes of the craters etched with 20 keV Ar_{2500}^+ on GaAs (left, crater size $1,5 \text{ um} \times 2 \text{ mm}$) and InP (right).

The analysis of preferential sputtering and surface topography of the full set of A3B5 semiconductors will be presented in the conference report.

The work was supported by Russian Science Foundation project № 21-79-10224, <https://rscf.ru/project/21-79-10224> The XPS equipment of the Center for Shared Use “Material Science and Metallurgy” at the National University of Science and Technology “MISIS” was used.

- [1] M.P. Mikhailova., K.D. Moiseev, Y.P. Yakovlev, Semiconductors 53 (2019) 273. DOI: 10.1134/S1063782619030126
- [2] J.B. Malherbe, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 19 (1994) 55. DOI: 10.1080/10408439408244588
- [3] A.E. Ieshkin, A.B. Tolstoguzov, N.G. Korobeishchikov, V.O. Pelenovich, V.S. Chernysh. Phys. Usp. 65 (2022) 677. DOI: 10.3367/UFNe.2021.06.038994
- [4] H. Oppong-Mensah, M.A. Baker, T.S. Nunney, R.G White, J. England, A. Rubinstein, J.F. Watts, Proc. SPIE 11883 (2021) 1188305. DOI: 10.1117/12.2601538
- [5] A.J. Barlow, N. Sano, B.J. Murdoch, J.F. Portoles, P.J. Pigram, P.J. Cumpson, Appl. Surf. Sci. 459 (2018) 678. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.195

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЫЛЕНИЯ Al-Si С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

MODELING OF Al-Si SPUTTERING USING MACHINE LEARNING

Я.Д. Белов, А.Н.Куприянов, К.Н. Лобзов, В.И. Бачурин, И.И.Амиров

Y.D. Belov, A.N.Kupriyanov, K.N. Lobzov, V.I. Bachurin, I.I.Amirov

¹Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, 150007, ул. Университетская, 21, Ярославль, Россия, e-mail:ildamirov@yandex.ru

A neural network (NN) has been developed to predict the sputtering coefficient of an Al-Si alloy based on a modified database of sputtering coefficients of Al and Si alloy components determined by the TRIDYN method. The data of Al-Si sputtering coefficients obtained as a result of NN training were in good agreement with the test dataset. Using NN, the sputtering coefficients of Al-Si were determined at different contents of components in the alloy.

Метод машинного обучения (ММО) начинает активно применяться для исследования процессов в плазме и ионного распыления материалов [1-3]. В недавней работе с использованием ММО был проведен расчет функции распределения распыленных частиц при бомбардировке поверхности сплава Ti-Al в зависимости энергетической функции распределения падающих ионов Ar^+ [3]. База данных для реализации ММО была построена на основе данных, полученных с использованием метода моделирования распыления TRIDYN. Метод ММО может быть перспективным для моделирования равновесного распыления двух или многокомпонентных материалов. В общем случае динамика распыления многокомпонентных материалов определяется поверхностной концентрацией компонентов, которая отличается от их объемной концентрации, так как их парциальные коэффициенты распыления Y_i различны [4]. В случае равновесного, стехиометрического распыления, когда поверхностная и объемная концентрации компонентов сплава равны можно определить интегральный коэффициент распыления Y_{Σ} , который обычно уменьшается с увеличением концентрации трудно

распыляемого компонента [4]. Для двухкомпонентного сплава Y_{Σ} можно записать равным сумме $Y_a c_a + Y_b (1 - c_a)$, где c_a – доля компонента а в сплаве.

Целью данной работы была разработка нейросети для прогнозирования коэффициента распыления Al-Si при бомбардировке поверхности ионами Ar^+ низкой энергии (<1 кэВ). Обучение нейросети (НС) для расчета интегрального коэффициента распыления Y_{Σ} композитного материала Al-Si было произведено на основе баз данных коэффициентов распыления монокристаллических мишеней при энергии ионов <1 кэВ и углов 0-90°, полученных посредством расчета программы TRIDYN [5]. Количество данных для обучения - 638 комбинаций, которые группировались для обучения нейросети в виде: угол падения + энергия иона, подаваемые на вход, и коэффициент распыления на выходе. Из них 10% являлись валидационными (проверочный набор). Обучение проходило на 574 комбинациях. Шаг по энергии составлял 20 эВ, по углу 10 градусов.

Нейросеть была написана на языке программирования Python с использованием библиотеки Tensorflow с модулем keras который обладает инструментами для работы со слоями, функциями, относящимися к нейронным сетям. Для визуализации полученных данных используются библиотеки Matplotlib и pylab.

Было определено, что гиперпараметры, позволяющими обучать сеть, уменьшая ошибку обучения с максимальной скоростью, являются функция активации sigmoid (определяет выходное значение нейрона) и оптимизатор RMSprop (реализует основной алгоритм глубокого обучения).

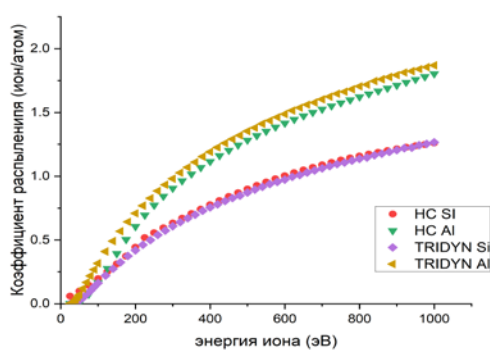


Рис. 1. Зависимость коэффициента распыления Al и Si от энергии ионов при угле падения 30 градусов, полученных НС и методом TRIDYN.

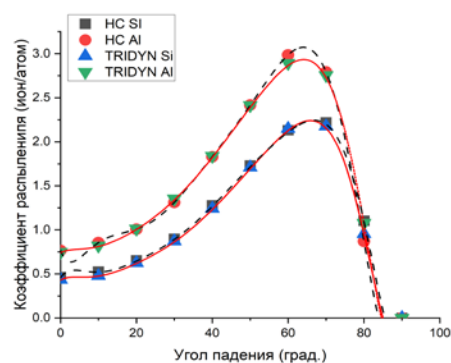


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления Al и Si от угла падения ионов при 500 эВ, полученных НС и методом TRIDYN.

Для полученной модели нейронной сети ошибка составляет ~5%. Для определения качества обученной НС применяется среднеквадратичная ошибка между обучающими и

предсказанными НС. Для нашей модели с двумя слоями средняя квадратичная ошибка составляла 0.0027, с тремя слоями - 0.0019, для четырех слоев 0.0025, что в среднем составляет ошибку около 5%. В дальнейшем использовали обучение с тремя слоями. На рисунках 1 и 2 показано хорошее согласие результатов моделирования НС с данными TRIDYN.

База данных для обучения сети на системе $Al_{0,95}Si_{0,5}$ и $Al_{0,72}Si_{18}$ была создана, как отмечалось выше с учетом содержания компонентов в сплаве. Далее нейросеть была обучена на полученных данных с параметрами, как для моноатомных мишеней. Результаты обучения представлены на рис.3. Коэффициенты распыления $Al_{0,95}Si_{0,5}$ $Al_{0,72}Si_{18}$ лежат ниже коэффициента распыления Al. С увеличением содержания Si в сплаве интегральный коэффициент распыления уменьшался (рис. 4). Такое уменьшение Y_{Σ} , что согласуется данными [4].

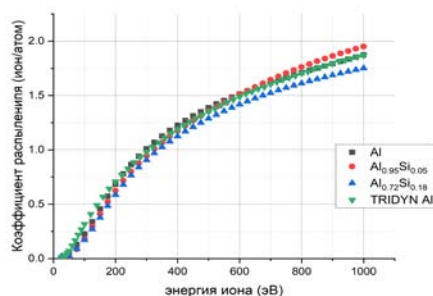


Рис. 3. Зависимость коэффициента распыления Al, $Al_{0,95}Si_{0,5}$ и $Al_{0,72}Si_{18}$ от энергии ионов при угле падения 30 градусов, полученных НС и методом TRIDYN.

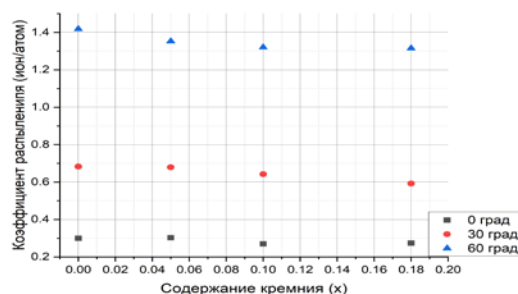


Рис. 4. Зависимость коэффициента распыления сплава Al_xSi_{1-x} от x при энергии ионов 200 эВ и угле падения 0, 30 и 60 градусов полученных в результате расчетов НС.

Таким образом, созданная нейросеть, обученная на данных TRIDYN, имеет низкую погрешность. Для трех слоев ошибка была минимальной, среднеквадратичная ошибка равнялась 0.002. Генерация данных на одно значение занимает 45 мс.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, тема № FFNN-2022-0017.

[1] A. Mesbah, D.B Graves. J. Phys. D: Appl. Phys. 52(2019) 30LT02
 [2] H. Kino, K. Ikuse, H-C. Dam, S. Hamaguchi. Phys. Plasmas 28 (2021) 013504.
 [3] F. Krüger, T. Gergs, J. Trieschmann. Plasma Sources Sci. Technol. 28 (2019) 035002
 [4] Г. Бетц, Г. Венер. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под ред. Бериша. Выпуск II. М.Мир. 1986. С.25.
 [5] W Möller, W Eckstein. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 2 (1984) 814

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОРОГИ РАСПЫЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ
С ОЦК РЕШЕТКОЙ ПРИ ИХ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ K^+
ENERGY THRESHOLDS OF SPUTTERING FOR SOME METALS WITH A VOLUME-
CENTERED CUBIC LATTICE DURING THEIR BOMBARDING WITH K^+ - IONS

В.В. Евстифеев¹, Н.В. Костина¹

V.V. Evstifeev¹, N.V. Kostina¹

¹*Кафедра физики, Пензенский государственный университет,*

Красная 40, Пенза, Россия, physics@pnzgu.ru

Based on the maximum recoil energies E_{recmax} calculations, which have been carried out by the molecular dynamics method within framework of the many-particle interactions mechanism, the threshold sputtering energies E_{thr} of the volume-centered cubic lattice d-metal mono-crystals have been determined upon bombardment by the low-energy K^+ - ions ($E_0=10-50$ eV). Dependence of the E_{thr} on the metal surface binding energy E_{bond} and on the constant a of its crystal lattice, has been revealed.

В работе [1] предложен способ определения пороговых энергий распыления монокристалла ванадия ионами K^+ низкой энергии E_0 . Он основан на расчете максимальных энергий отдачи E_{recmax} , получаемых одним из группы (3-5) атомов, одновременно участвующих в столкновении, в рамках механизма многочастичных взаимодействий. По сути дела это одно из частных применений указанного механизма, изучаемого методом молекулярной динамики.

В настоящем сообщении представлены результаты компьютерных расчетов максимальных энергий отдачи E_{recmax} при столкновении ионов K^+ ($E_0=10-50$ эВ) с атомами поверхностной грани (001) монокристаллов Ti, V, Cr, δ -Mn и α -Fe с ОЦК решеткой и на их основе определены энергетические пороги распыления. (Модификации α -Fe и δ -Mn имеют устойчивую ОЦК структуру при температурах менее 700°C и более 1140 °C соответственно). Выбор указанных металлов в качестве мишеней обусловлен тем, что используемый в расчетах потенциал взаимодействия V_S был восстановлен методом МОЛКАО для пары K-V и K-Ti. Хром, марганец и железо взяты потому, что отношения их масс M к массе m бомбардирующего иона $\mu= M/m$

близки или примерно одинаковы ($\mu=1,23-1,43$), что исключает возможную зависимость пороговой энергии распыления E_{thr} от μ .

На рис. 1,а показана геометрия бомбардировки грани (001) монокристалла с ОЦК решеткой ионами, падающими на нее под углом $\alpha=55^\circ$. Стартовое положение иона определялось его расстоянием z_0 до поверхности мишени, равным 5Å . Для проведения расчетов исследуемая область мишени разделена на квадраты в виде сетки (рис. 1,б), где точки (1-9) попадания иона характеризовались соответствующими значениями прицельных параметров $\rho(\rho_{0x}, \rho_{0y})$.

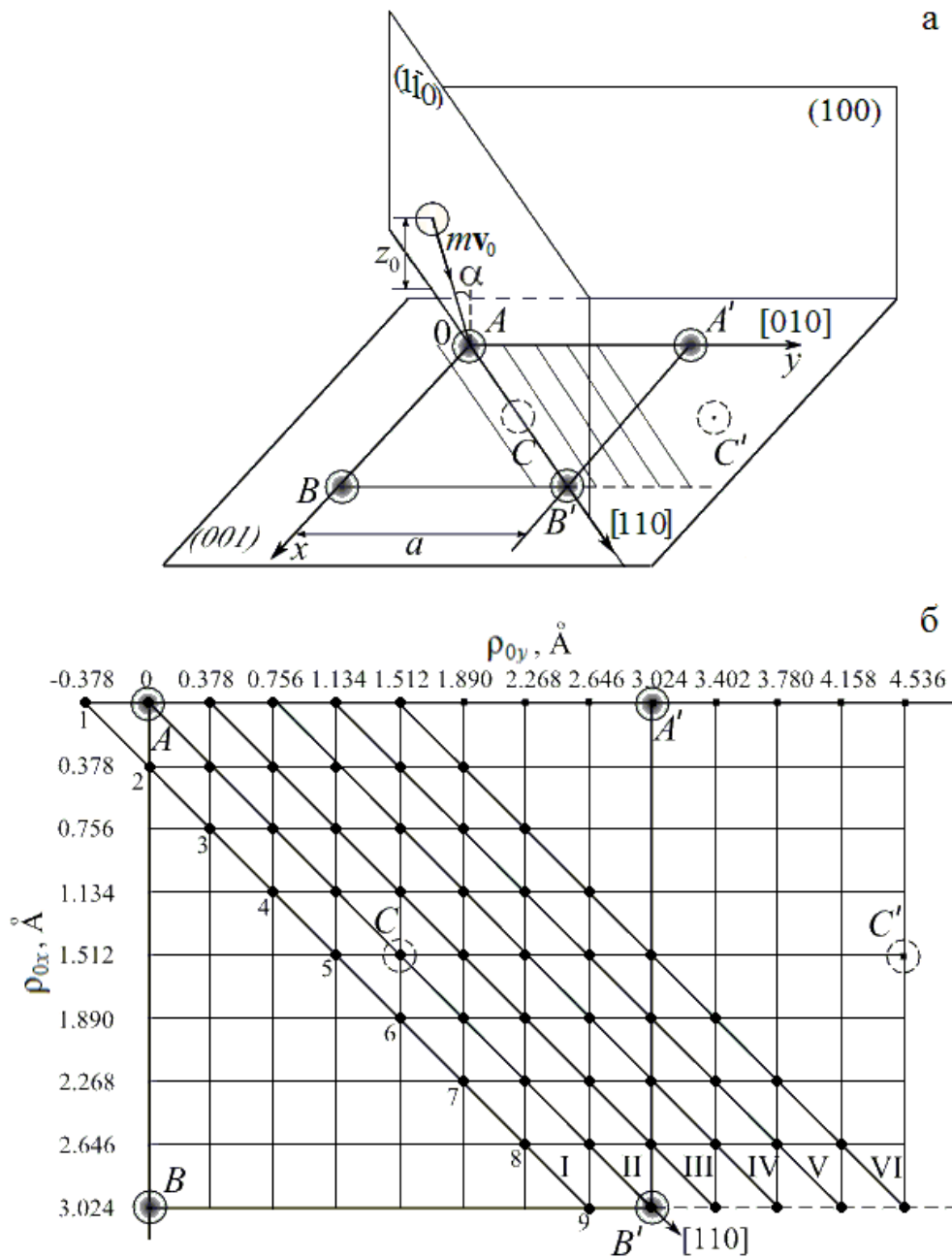


Рис. 1. Геометрия бомбардировки поверхностной грани (001) ОЦК кристалла (а) и схема попадания иона на поверхность монокристалла ванадия (б).

В таблице 1 приведены значения этих параметров в случае движения иона в плоскости $(1\bar{1}0)$. Алгоритм расчета и потенциал взаимодействия были точно такими же, что и в [1].

Таблица 1. Прицельные параметры $\rho^{\text{II}}(\rho_{0x}, \rho_{0y})$, соответствующие точкам (1-9) попадания иона на ОЦК решетку (поверхностная грань (001), плоскость падения $(1\bar{1}0)$)

Точки попадания иона	Прицельные параметры $\rho^{\text{II}}(\rho_{0x}, \rho_{0y})$, Å				
	${}_{48}\text{Ti}$	${}_{51}\text{V}$	${}_{52}\text{Cr}$	${}_{55}\delta\text{-Mn}$	${}_{56}\alpha\text{-Fe}$
1	(0.000, 0.000)	(0.000, 0.000)	(0.000, 0.000)	(0.000, 0.000)	(0.000, 0.000)
2	(0.413, 0.413)	(0.378, 0.378)	(0.363, 0.363)	(0.386, 0.386)	(0.358, 0.358)
3	(0.826, 0.826)	(0.756, 0.756)	(0.725, 0.725)	(0.773, 0.773)	(0.717, 0.717)
4	(1.239, 1.239)	(1.134, 1.134)	(1.083, 1.083)	(1.159, 1.159)	(1.075, 1.075)
5	(1.653, 1.653)	(1.512, 1.512)	(1.450, 1.450)	(1.545, 1.545)	(1.433, 1.433)
6	(2.066, 2.066)	(1.890, 1.890)	(1.813, 1.813)	(1.931, 1.931)	(1.791, 1.791)
7	(2.479, 2.479)	(2.268, 2.268)	(2.175, 2.175)	(2.317, 2.317)	(2.149, 2.149)
8	(2.892, 2.892)	(2.646, 2.646)	(2.537, 2.537)	(2.704, 2.704)	(2.508, 2.508)
9	(3.305, 3.305)	(3.024, 3.024)	(2.900, 2.900)	(3.090, 3.090)	(2.866, 2.866)

В таблице 2 приведены нижние и верхние значения поверхностной энергии связи E_{bond} , и рассчитанные величины пороговых энергий распыления E_{thr} соответствующих металлов. При этом за величину поверхностной энергии связи атомов металла принимали энергию E_{bond} , определяемую согласно [2] по формуле

$$E_{bond} = 3 \cdot \varepsilon_1 + 6 \cdot \varepsilon_2,$$

где $\varepsilon_2 = 0,1 \cdot \varepsilon_1$; ε_1 - значение энергии сублимации (когезии) металла, приходящейся на один атом.

Таблица 2. Поверхностная энергия связи E_{bond} и рассчитанные значения пороговой энергии распыления E_{thr} d-металлов с ОЦК решеткой

Мишень (ОЦК)	μ	a , Å	Стандартная энтальпия атомизации, кДж/моль	Энергия сублимации ε_1 , эВ/ат	Поверхностная энергия связи E_{bond} , эВ	Пороговая энергия распыления E_{thr} , эВ
${}_{48}\text{Ti}$	1.23	3.305	466	4.83	14.49 - 17.39	17.5 - 20.5
${}_{51}\text{V}$	1.31	3.024	508.8	5.28	15.84 - 19.00	23 - 27
${}_{52}\text{Cr}$	1.33	2.885	393.6	4.08	12.24 - 14.69	20 - 24
${}_{55}\delta\text{-Mn}$	1.41	3.090	286	2.97	8.91 - 10.69	12.5 - 15.5
${}_{56}\alpha\text{-Fe}$	1.43	2.866	417	4.32	12.96 - 15.55	23 - 27.5

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что при выбранной геометрии бомбардировки и ориентации кристалла относительно направления

движения иона величина пороговой энергии распыления зависит от поверхностной энергии связи атомов кристалла и постоянной a кристаллической решетки.

У ванадия и марганца постоянная решетки примерно одинакова, но имеется существенное различие их поверхностных энергий связи E_{bond} (у марганца она значительно меньше, чем у ванадия). Поэтому их пороговые энергии E_{thr} сильно отличаются друг от друга. Если же сравнить ванадий и железо, у которых E_{thr} одинакова, то можно заметить, что некоторое различие постоянной решетки (у α -Fe она меньше) компенсируется различием величины E_{bond} (у ванадия она больше). Аналогично, у титана и хрома пороговые энергии близки из-за того, что различие постоянной a компенсируется различием величины E_{bond} .

Таким образом, в случае близости отношений μ металлов с одинаковой кристаллической структурой, при прочих равных условиях, величина их пороговых энергий распыления зависит от величины поверхностной энергии связи атомов этих металлов и от постоянной кристаллической решетки. Чем меньше энергия связи атомов и чем больше постоянная решетки, тем ниже энергетический порог распыления данного металла.

[1] В.В.Евстифеев, Н.В.Костина ЖТФ, 92, 10 (2022) 1611.

[2] О.Кнаке, И.Н.Странский УФН, 68 (1959) 261.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАТИЦ СЕРЕБРА ИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК
ОБЛУЧЕНИЕМ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА
SILVER NANOPARTICLES FORMATION FROM THIN FILMS BY ARGON
CLUSTER ION IRRADIATION**

Д.С. Киреев¹, О.А. Стрелецкий¹, М.В. Самоделова², Н.Р. Яренков², Д. Р.

Бессмертный¹, И. Н. Кутлусурин¹, А.Е. Иешкин¹

D.S. Kireev¹, O.A. Streletsky¹, M.V. Samodelova², N.R. Yarenkov², D. R.

Bessmertny¹, I. N. Kutlusurin¹, A.E. Ieshkin¹

¹ Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Лениенские горы, 1, Москва,
119991, Россия,

E-mail: dmtr.kireeff6497@yandex.ru

² Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Лениенские горы, 1,
Москва, 119991, Россия

In this work, we study the formation of silver nanoparticles on silicon substrates during the irradiation of thin silver films with Ar^{+}_{1000} cluster ions. The possibility of controlling the shape, size and density of particle distribution over the surface was investigated. The plasmonic properties of the obtained nanoparticles were characterized using Raman spectroscopy with surface enhancement.

Управляемое наноструктурирование поверхностей за счет образования наночастиц благородных металлов, таких как золото, серебро и медь, которые поддерживают возбуждение локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR), вызывает все больший интерес для широкого круга приложений, таких как нелинейная оптика, электроника, катализ, зондирование, усиленная генерация горячих электронов и фототоков [1–4]. Серебро является одним из металлов с превосходными плазмонными свойствами, которые можно использовать в вышеупомянутых областях. Кроме того, в последнее время интерес вызывают биомедицинские свойства серебра и структур на его основе [5-7]. Существуют различные подходы к формированию плазмонно-активного серебра, такие как осаждение испарением или распылением, высокоэффективная ионная имплантация, химическое и фотовосстановление, конденсация коллоидных растворов, электронно-лучевая литография и др. Многие из них обеспечивают привлекательную эффективность формирования наноструктур. Важными аспектами, зачастую ограничивающими практическое применение некоторых перечисленных выше методов, являются экономичность изготовления, простота процедур изготовления и, с другой стороны, необходимость воспроизводимости и однородности по большой площади получаемых структур.

Поэтому методы формирования наноструктурированных поверхностей с помощью многостадийных процессов активно анализируются и развиваются. Ряд предложенных подходов направлен на обработку пленок Ag после осаждения «сверху вниз», а не на формирование наночастиц в процессе осаждения. Пленки серебра можно облучать высокоэнергетическими ионными пучками [8-10] или подвергать высокотемпературному отжигу, что приводит к наноструктурированию Ag. Облучение ионами средней и низкой энергии также позволяет проявить поверхность серебряной пленки и сформировать отдельные наночастицы. Низкоэнергетические методы благоприятны для формирования структур на различных подложках благодаря уменьшению нагрева подложки во время синтеза, что позволяет модифицировать структуры, нанесенные на подложки, чувствительные к теплу, такие как полимеры и ткани. Модификация плазмонных структур с помощью кластерного ионного облучения представляет особый интерес, так как, в виду специфики взаимодействия кластерных ионов с поверхностью твердых тел, этот метод позволяет изменять структуру без аморфизации.

В данной работе исследовано формирование ансамблей наночастиц серебра на кремниевых и стеклянных подложках методом магнетронного напыления с последующим облучением кластерными ионами Ag_n^+ с энергией 10 кэВ. Пучок содержит кластерные ионы разного размера от единиц до тысяч атомов, при этом существует наиболее вероятный размер кластерного иона. В данной работе этот размер порядка 1000 атомов в составе кластерного иона. Легкие кластеры, размером до 150 атомов отклоняются с помощью системы магнитной сепарации и не достигают мишени. Систематически исследовалась возможность управления размерами, формой и плотностью распределения частиц по поверхности путем изменения параметров облучения. Исследования в растровом электронном микроскопе образцов, облученных в различных условиях, позволили проанализировать морфологические особенности наночастиц и распределение их размеров, а также определить оптимальные параметры формирования плазмоно-активных структур.

Основные эксперименты проведены на ускорителе кластерных ионов МГУ им. Ломоносова [11].

Тонкие пленки серебра толщиной 40 нм, осажденные на кремниевую подложку облучались пучком кластерных ионов Ag_{1000}^+ с энергией 10 кэВ. Поверхность образцов квадратной формы 10x10 мм сканировалась пучком для обеспечения равномерного облучения. Облучение проводилось по нормали к поверхности и под углом 60°

относительно нормали при разном ионном флуенсе: 10^{15} ; $5 \cdot 10^{14}$; $2,5 \cdot 10^{14}$; 10^{14} ; $5 \cdot 10^{13}$ ион/см². Облученная поверхность исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии.

На рис.1 представлены РЭМ изображения серебряных наночастиц, образовавшихся в процессе распыления пленки кластерными ионами при разных флуенсах и за счет перераспределения вещества пленки в результате поверхностной диффузии.

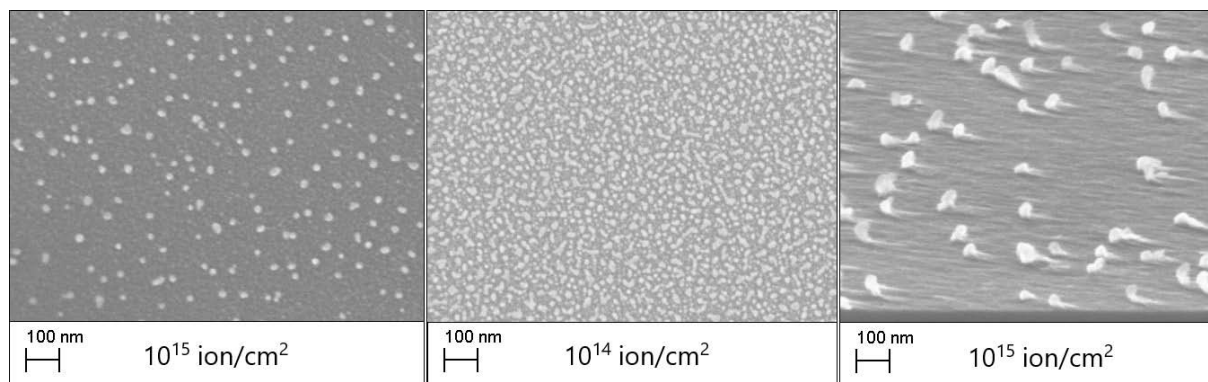


Fig.1. SEM images of silver nanoparticles on silicon substrate obtained by irradiating a silver film with Ar_{1000}^+ cluster ions at 10 keV along the normal (left and center) and at an angle of 60° (right).

Данные распределений размера частиц обнаруживают тенденцию к увеличению размера формирующихся частиц и расстояния между ними с ростом ионного флуенса. При маленьком флуенсе $5 \cdot 10^{13}$ ион/см² значительно преобладают частицы, занимающие площадь поверхности до 200 нм². При этом среднее расстояние между частицами 20 нм. По мере увеличения флуенса количество маленьких частиц с площадью покрытия поверхности подложки менее 200 нм² существенно уменьшается, а расстояние между частицами увеличивается. Среднее расстояние частицы образованных в результате облучения с максимальным флуенсом 10^{15} ион/см² равно 100 нм. При этом во всех случаях среднее количество больших частиц с площадью покрытия больше 400 нм² меняется незначительно. Можно предположить, что большие наночастицы распыляются менее интенсивно, что обусловлено их кристаллической структурой и ориентацией кристаллографических плоскостей относительно падения пучка и эффективной диссипацией энергии по сравнению с частицами меньшего размера.

Облучение под углом относительно нормали к поверхности приводит к формированию частиц протяженной формы. В процессе распыления и поверхностной диффузии вещества пленки форма частиц эволюционирует к состоянию, при котором

один склон ориентирован относительно пучка перпендикулярно, распыляясь с максимально эффективно, а другой – под скользящим углом.

Кроме того, плазмонные свойства полученных наночастиц были охарактеризованы с помощью рамановской спектроскопии усиленной поверхностью. Подложки, полученные в результате облучения кластерными ионами со средним флуенсом $2,5 \cdot 10^{14}$, 10^{14} и $5 \cdot 10^{13}$ ион/см² проявили усиление сигнала на несколько порядков.

Таким образом, в этой работе мы демонстрируем возможность изготовления наночастиц серебра с широким диапазоном средних размеров и плотности их распределения по поверхности с помощью метода ионного облучения после осаждения для формирования наноструктурированных поверхностей, которые могут применяться в сенсорных технологиях и поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10224.

- [1] J.Langer, D.Jimenez de Aberasturi, J.Aizpurua, R.A.Alvarez-Puebla, B.Augui, J.J.Baumberg, G.C.Bazan, S.E.J.Bell, A.Boisen, A.G.Brolo, et al., ACS Nano 14 (2020) 28–117.
- [2] D.E.Tatarin, D.I.Yakubovsky, G.A.Ermolaev, Y.V.Stebunov, A.A.Voronov, A.V.Arsenin, V.S.Volkov, S.M.Novikov, Nanomaterials, 10 (2020) 164.
- [3] S.Chongdar, S.Bhattacharjee, S.Azad, R.Bal, A.Bhaumik, Mol. Catal. 516 (2021)111978.
- [4] Y.Lu, W.Dong, Z.Chen, A.Pors, Z.Wang, S.I.Bozhevolnyi, Sci. Rep. 6 (2016) 30650.
- [5] R.Z.Adam, S.B.Khan, Materials 15 (2022) 5666.
- [6] O.A.Streletskiy, I.A.Zavidovskiy, V.Y.Balabanyan, A.V.Tsiskarashvili, Appl. Phys. A 128 (2022) 929.
- [7] A.Naganthran, G.Verasoundarapandian, F.E.Khalid, M.J.Masarudin, A.Zulkharnain, N.M.Nawawi, M.Karim, C.A.Che Abdullah, S.A.Ahmad, Materials 15 (2022) 427.
- [8] W.Zuo, V.Pelenovich, A.Tolstogouzov, R.Zhang, X.Zeng, T.Abudouwufu, X.Zhang, D.Fu, Vacuum 183 (2021) 109846.
- [9] U.B.Singh, D.C.Agarwal, S.A.Khan, S.Mohapatra, A.Tripathi, D.K.Avasthi, J. Phys. D Appl. Phys. 45 (2012) 445304.
- [10] H.Hartmann, V.N.Popok, I. Barke, V. von Oeynhausen, K.-H.Meiwes-Broer, Rev. Sci. Instrum. 83 (2012) 073304.
- [11] Д.С.Киреев, А.В.Данилов, А.Е.Иешкин, В.С.Черныш, Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета, 66 (2018) 40-48.

**ВАЛИДАЦИЯ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНИ В
МИНИАТЮРНОМ ЛИНЕЙНОМ УСКОРИТЕЛЕ
VALIDATION OF TARGET SPUTTERING MODEL IN A MINIATURE LINEAR
ACCELERATOR**

И.М. Мамедов¹, И.А. Каньшин¹, М.С. Лобов¹, Н.В. Мамедов¹
I.M. Mamedov¹, I.A. Kanshin¹, M.S. Lobov¹, N.V. Mamedov¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова»,
Суцьевская ул. 22, Москва, 127055,*

This paper presents the results of numerical simulation and experimental investigation of the ion beam current distribution on the target of a demountable neutron tube. The measurements experimental results of the beam emittance were used as initial data for trajectory analysis of the beam accelerated in an ion-optical system. The experimental dates are in good qualitatively agreement with the simulate done.

Введение и постановка задачи

В настоящее время для контроля элементного состава сырья на конвейере, а также в досмотровых системах используются нейтронные генераторы (НГ), реализующие принцип работы, в основе которого лежит метод меченных нейтронов [1]. Суть метода состоит в следующем. Нейтроны облучают объект, и за счёт сопоставления альфа-гамма совпадений с детекторов проводится изучение элементного состава облучаемых объектов [1]. Основой нейтронного генератора для решения данных задач является миниатюрный линейный ускоритель (МЛУ). В ионно-оптической системе (ИОС) МЛУ смешанный пучок ионов дейтерия и трития набирает энергию, необходимую для генерации нейтронов при столкновении пучка с мишенью. Эффективность метода меченных нейтронов тем выше, чем меньше область генерации нейтронного излучения. Поэтому актуальна задача повышения эффективности метода меченных нейтронов за счет создания точечной области нейтронного излучения. Минимизация размера излучающей области может быть достигнута за счет уменьшения размера области взаимодействия ускоренного в ИОС пучка ионов с мишенью посредством изменения геометрических и/или электрических параметров ИОС.

Одним из направлений исследований по снижению размера пучка ионов на мишени является расчетное моделирование движения ионного пучка, что позволяет оценивать степень фокусировки пучка ионов на мишени в зависимости от параметров ИОС, не прибегая к изготовлению и исследованию опытных образцов МЛУ. Для

успешного использования расчетной модели движения ионного пучка в ИОС МЛУ необходима её валидация посредством сравнения с результатами физического эксперимента, чему и посвящена настоящая работа. Валидируемым параметром выступала полученная в ходе моделирования плотность тока пучка на мишени, которая сравнивалась с областью эрозии её поверхности, облученной пучком в процессе физического эксперимента, а также траектории ионов в межэлектродном зазоре ИОС.

Описание эксперимента и методики моделирования

Исследования проводились на экспериментальном стенде (рис. 1), описание работы которого приведено в [2]. В стенде размещался ионный источник (ИИ), ИОС и мишень разборного МЛУ. Внутри ускоряющего электрода ИОС размещался плоский образец-мишень из нержавеющей стали, расположенный поверхностью перпендикулярно к бомбардирующему его ионному потоку. На анод ИИ подавалось напряжение положительной полярности 2 кВ. Напряжение отрицательной полярности от 0 до 25 кВ подавалось на ускоряющий электрод ИОС и мишень. Ток ионного пучка составлял 60 – 80 мкА, а разрядный ток ИИ лежал в диапазоне 300 – 600 мкА. Для повышения скорости деградации мишени в процессе проведения физического эксперимента использовался аргон, давление которого устанавливалось на уровне $(3\div 6)\cdot 10^{-4}$ Торр.

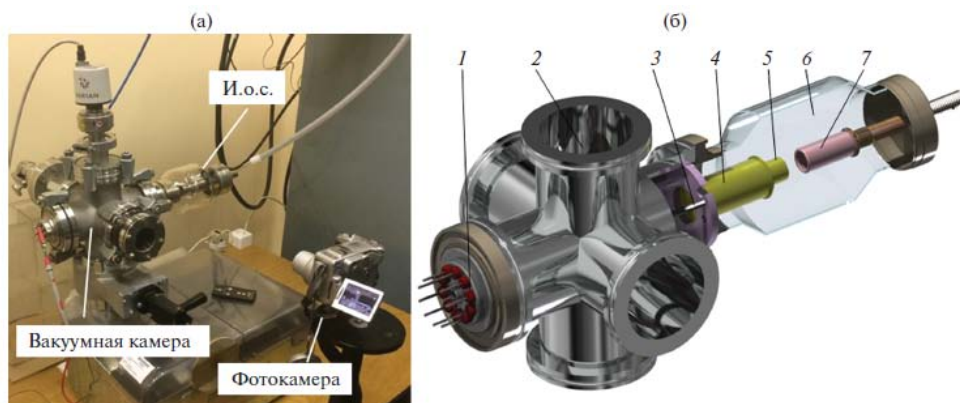


Рисунок 1 (а) Внешний вид установки; (б) размещенные внутри вакуумной камеры ионный источник (ИИ) и ионно-оптическая система (ИОС):

1 – ввод высоковольтного питания ИИ; 2 – вакуумная камера;

3 – направляющие шпильки и оправка для крепления ИИ; 4 – ИИ;

5 – фокусирующий электрод ИОС, 6 – изолятор ИОС; 7 – ускоряющий электрод ИОС [2]

В ходе проведения физического эксперимента при ускоряющих напряжениях $U_{\text{уск}} = 0$ кВ, $U_{\text{уск}} = -10$ кВ, $U_{\text{уск}} = -25$ кВ регистрировался след пучка в межэлектродном зазоре ИОС посредством фотокамеры. При обработке оптических изображений определялся эмиттанс ионного пучка на выходе из фокусирующего электрода ИОС по методике, описанной в [2].

Численное моделирование представляло собой последовательное решение двух физических задач. Первая – электростатическая, в результате которой определяется распределение потенциала в рассматриваемой ИОС при различном напряжении на ускоряющем электроде. Вторая – моделирование движения ионов аргона, стартующих с плоскости выходной апертуры фокусирующего электрода ИОС, где в качестве начальных данных трассировки ионов использовался эмиттанс, определенный в ходе физического эксперимента. В результате вычисляются траектории ионов, определяются пространственные и токовые характеристики пучка [3] и строятся траектории ионов аргона в ИОС.

Для визуализации следа пучка на мишени ее поверхность бомбардировалась потоком ионов аргона энергией 25 кэВ в течение 15 часов до появления отчетливых следов эрозии на её поверхности. После этого проводился анализ поверхности мишени и исследовались следующие параметры: размер эрозии на поверхности мишени, глубина распыления. Результаты анализа поверхности мишени сравнивались с результатами численного моделирования: плотностью тока и размером пучка на мишени.

Результаты экспериментальных исследований и численного моделирования

На рисунке 2 представлены фотографии светящегося следа пучка в межэлектродном зазоре ИОС при ускоряющих напряжениях $U_{\text{уск}} = 0$ кВ, $U_{\text{уск}} = -10$ кВ, $U_{\text{уск}} = -25$ кВ. На рисунке 3 представлены траектории ионов аргона в межэлектродном зазоре ИОС, полученные по результатам численного моделирования при ускоряющих напряжениях $U_{\text{уск}} = 0$ кВ, $U_{\text{уск}} = -10$ кВ, $U_{\text{уск}} = -25$ кВ.

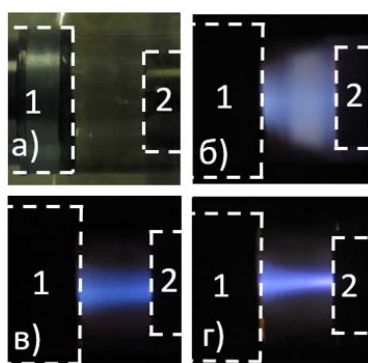


Рисунок 2 Фотография светящегося следа пучка в межэлектродном зазоре ИОС: 1 – выходная апертура фокусирующего электрода, 2 – ускоряющий электрод. (а) до начала эксперимента при включенном свете; (б-г) во время эксперимента при выключенном свете при ускоряющем напряжении: б) $U_{\text{уск}}=0$ кВ; в) $U_{\text{уск}}=-10$ кВ; г) $U_{\text{уск}}=-25$ кВ

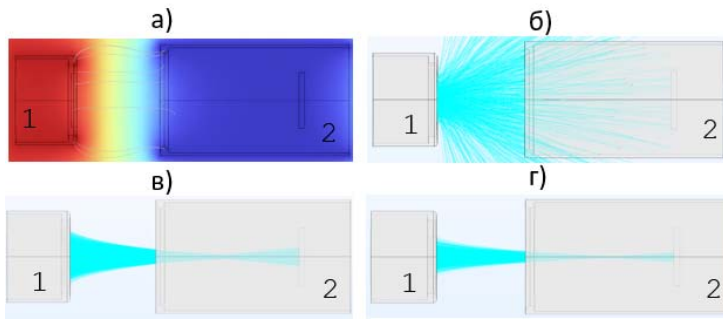


Рисунок 3 Фотография ИОС: 1 – выходная апертура фокусирующего электрода, 2 – ускоряющий электрод.

(а) распределение потенциала; (б-г) траектории ионов при ускоряющем напряжении:

б) $U_{\text{уск}}=0$ кВ; в) $U_{\text{уск}}=-10$ кВ;

г) $U_{\text{уск}}=-25$ кВ

Из рисунков 2 и 3 видно, что при увеличении ускоряющего напряжения пучок становится более сфокусированным на мишени. Также прослеживается корреляция траекторий пучка в межэлектродном зазоре ИОС, полученных по результатам физического эксперимента и численного моделирования.

На рис. 4 представлены результаты облучения мишени пучком ионов аргона энергией 25 кэВ в течение 15 часов

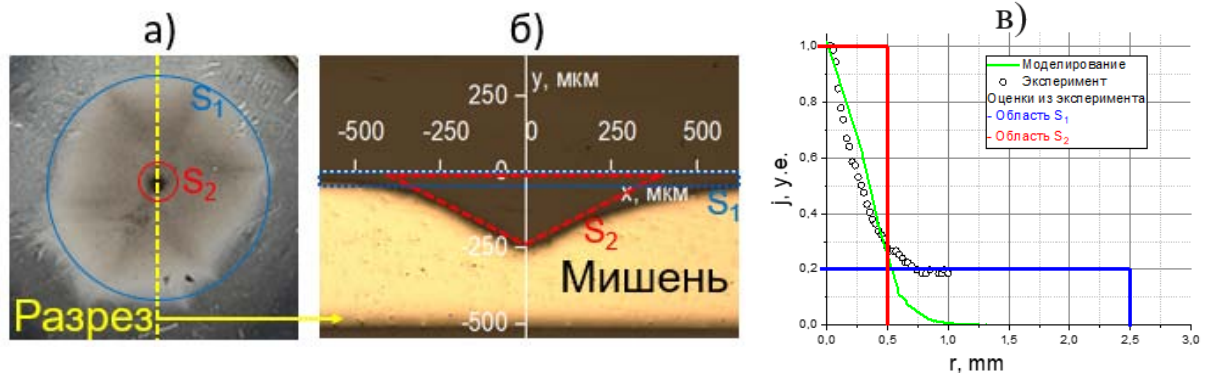


Рисунок 4 а) распыленная поверхность мишени; б) металлографическое изображение мишени (увел. X50); в) смоделированное распределение плотности тока на мишени и профиль эрозии

Из рисунка 4а видно, что центральная область пучка подвергается наибольшему воздействию ионного тока (область высокой интенсивности - S_2). Эта область имеет размеры порядка $1,0 \pm 0,1$ мм в осевых направлениях с глубиной распыления порядка 250 ± 10 мкм. Также существует периферийная часть (область малой интенсивности S_1). Её размер составляет $4,5 \pm 0,1$ мм в продольном направлении и $5,5 \pm 0,1$ мм в поперечном. Глубина распыления области S_1 составляет порядка 50 ± 20 мкм. Границы области высокой интенсивности S_2 с одинаковой и постоянной плотностью тока качественно коррелируют с размерами следов эрозии поверхности мишени, образованными после 15-ти часового облучения её потоком ионов аргона энергией 25 кэВ (рис. 4в).

Литература

1. Vladivoj Valkovic, *14 MeV Neutrons. Physics and Applications*. CRC Press Taylor&Francis Group, London, New York, 500 p., 2016;

2. I.A. Kanshin and A.A. Solodovnikov // Instruments and Experimental Techniques, 2020, Vol. 63, No. 3, pp. 315–324;

3. I.A. Kanshin // Proceeding of 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). 978-1-7281-2685-2/20/\$31.00 2020. IEEE. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241976. pp. 474-478.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНЕЙ ИЗ БЕРИЛЛИЯ И ВОЛЬФРАМА РАЗЛИЧНЫМИ АТОМАМИ

SPUTTERING COEFFICIENTS OF BERYLLIUM AND TUNGSTEN BY VARIOUS ATOMS

В.С. Михайлов, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев
V.S. Mikhailov, P.Yu. Babenko, A.P. Shergin, A.N. Zinoviev

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021, ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: chiro@bk.ru*

Using computer simulation, the sputtering coefficients of particles for Be and W targets are calculated in a wide range of energies of incident atoms 10-100000 eV. Atoms were chosen as projectiles: H, D, T, He, Be, C, N, O, Ne, Ar, W.

Проведены расчеты распыления конструкционных материалов, планируемых для использования в токамаке ИТЭР, а именно - вольфрама в качестве материала дивертора и бериллия, перспективного материала для первой стенки. В качестве снарядов использовались изотопы водорода, гелий, материал первой стенки бериллий, материал дивертора - вольфрам, а также ряд атомов примесей, которые могут присутствовать в плазме или специально добавляться для охлаждения пристеночной плазмы.

Расчеты были проведены с помощью разработанного нами кода, основанного на методе Монте-Карло. Подробное описание кода дано в нашем докладе на данной конференции [1]. Мишень моделировалась набором случайно ориентированных в пространстве микрокристаллов размером в одну элементарную ячейку. В расчете учитывались как первичные атомы отдачи, образованные при соударениях налетающих атомов с атомами мишени, так и вторичные атомы, создаваемые при последующих столкновениях первичных атомов отдачи при их торможении в веществе. Учитывались потери энергии частиц, связанные с торможением на ядрах и электронах. При торможении на электронах учитывалась поправка на многократность столкновений предложенная нами в работе [2]. Учитывались тепловые колебания атомов мишени. Расчет велся для комнатной температуры.

Коэффициент распыления зависит от состояния поверхности. В случае поверхности, состоящей из острий, распыленная частица должна преодолеть сферический потенциальный барьер, и ее энергия должна превышать энергию сублимации E_s .

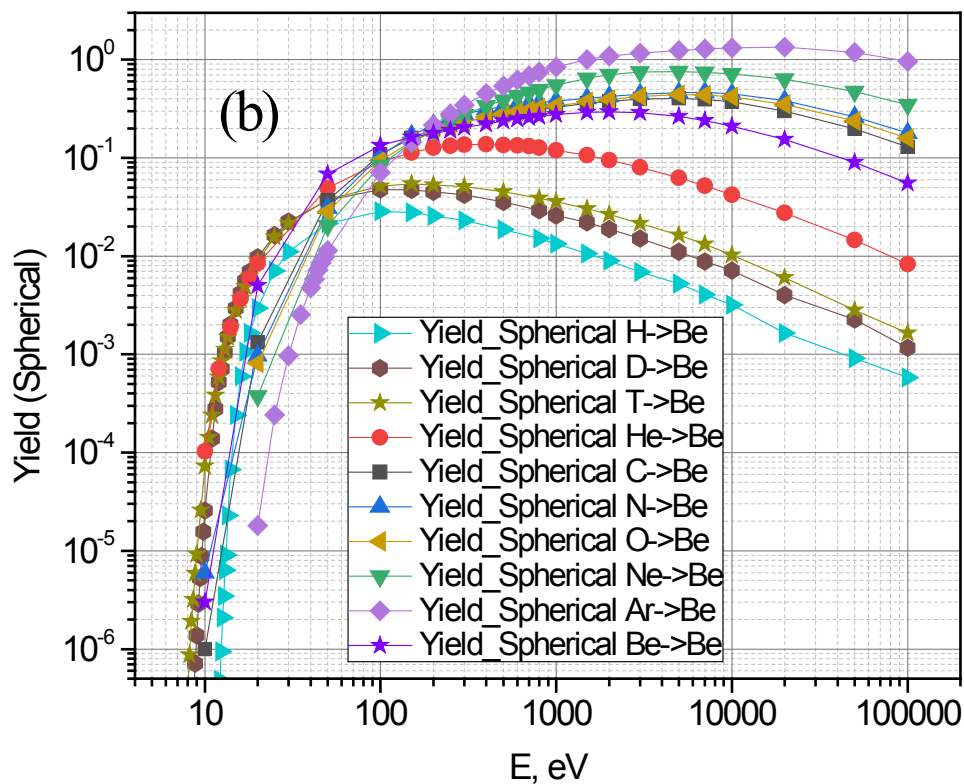
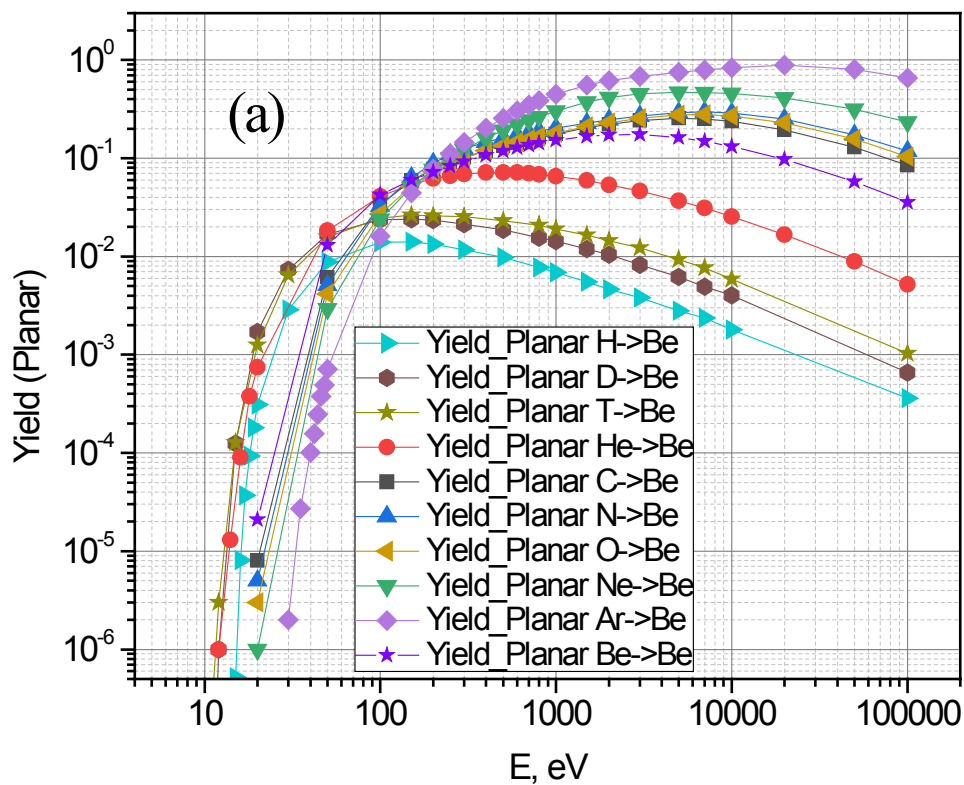
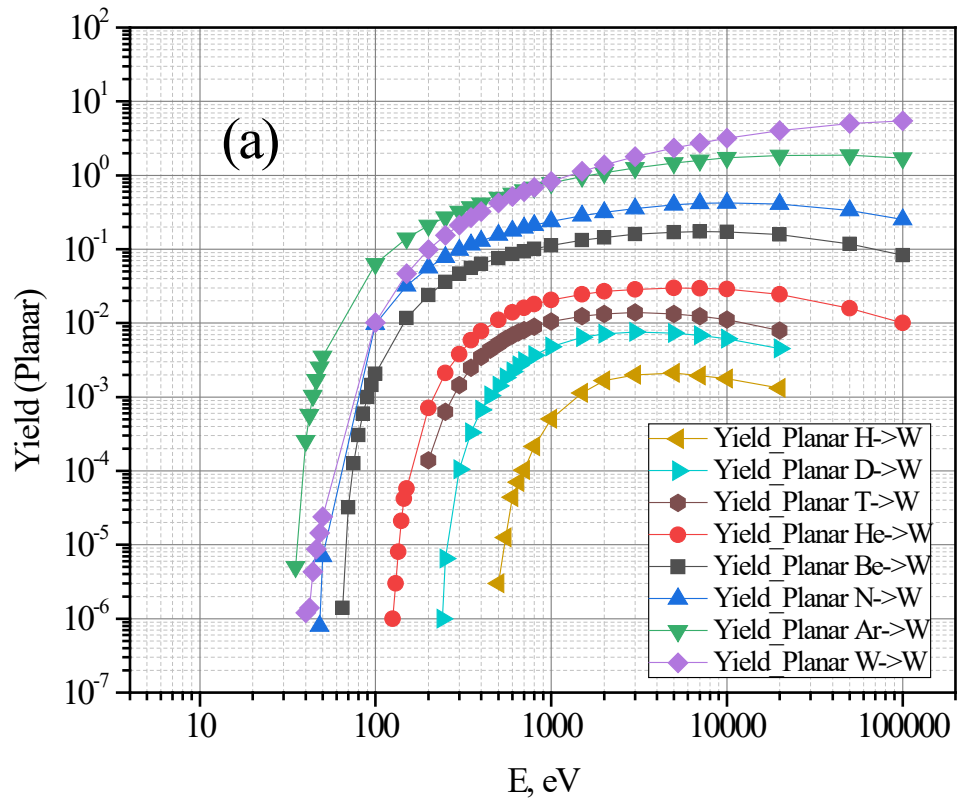


Рис. 1. Коэффициенты распыления для мишени из бериллия атомами H, D, T, He, C, N, O, Ne, Ar в зависимости от энергии налетающих атомов: (a) - планарный барьер, плоская поверхность, (b) - сферический барьер, поверхность, состоящая из отдельных атомов.



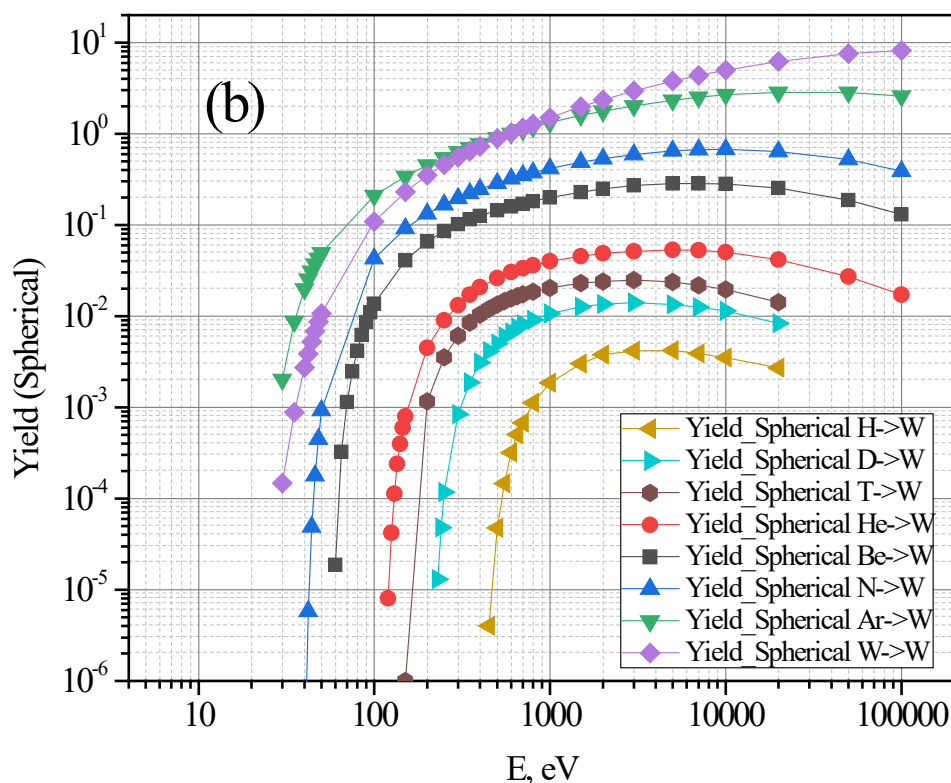


Рис. 2. Коэффициенты распыления для мишени из вольфрама атомами H, D, T, He, Be, N, Ar, W в зависимости от энергии налетающих атомов: (а) - планарный барьер, плоская поверхность, (b) - сферический барьер, поверхность, состоящая из отдельных атомов.

В случае плоской поверхности (планарный барьер) энергия распыленной частицы E должна отвечать условию $E > E_s \cos^2 \theta$, где θ – угол вылета частицы. Условие отбора распыленных частиц для планарного барьера является более строгим, чем условие для сферического барьера.

Из рис. 1 и 2 видно, что учет планарного барьера дает более низкие значения коэффициентов распыления. Особенно эта разница ощутима в пороговой области, так как использование планарного барьера приводит к смещению кривой в сторону больших энергий.

Из представленных результатов видно, что характер кривых для случаев $M_1 < M_2$ и $M_2 > M_1$ различен, здесь M_1 и M_2 - масса сталкивающихся частиц. В случае $M_2 > M_1$ велика роль столкновительных каскадов и применима теория Зигмунда [3]. В случае $M_1 < M_2$ большой вклад вносит распыление приповерхностных слоев потоком обратно рассеянных частиц. В этом случае коэффициенты распыления для планарного барьера могут быть описаны с помощью формул, приведенных в обзоре [4].

Экспериментальные значения коэффициента распыления лежат между двумя предельными расчетными случаями для плоскостного (гладкая поверхность) и сферического барьера (шероховатая поверхность), как правило ближе к расчету для плоскостного барьера.

1. В.С. Михайлов, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев. Влияние шероховатости поверхности на коэффициенты распыления вольфрама изотопами водорода. ВИП-2023.
2. А.Н. Зиновьев, П.Ю. Бабенко, ПЖЭТФ 115 (2022) 603.
3. P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 383.
4. Д. Фальконе, УФН 162 (1992) 71.

АТОМЫ, РАСПЫЛЕННЫЕ С ГРАНИ (001) Ni В МД-МОДЕЛИ С ПАДЕНИЕМ ИОНОВ: КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРЕДЫСТОРИЯ ВЫЛЕТА

ATOMS SPUTTERED FROM (001) Ni FACE IN MD-MODEL WITH INCIDENT IONS: CLASSIFICATION AND EJECTION HISTORY

А.И. Мусин¹, В.Н. Самойлов²

A.I. Musin¹, V.N. Samoilo²

¹Государственный университет просвещения, Москва, Россия

²Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

e-mail: samoilov@poly.phys.msu.ru

The formation of sputtered atoms distribution with energy and angle resolution during 200 eV Ar bombardment of (001) Ni face was studied using the molecular dynamics (MD) code. We divided sputtered atoms into three groups (*proper*, *focused* and *overfocused*). Atoms overfocused into selected interval of azimuthal angles have initial energy between 6 and 10 eV and are divided into two subgroups. The subgroups differ one from another in initial atom energy, azimuthal and polar angles and mechanisms of surface atom scattering.

Для выяснения механизмов формирования распределений распыленных атомов по углам и энергии необходимо выяснить “предысторию” каждого распыленного атома: с какой энергией E_0 он был эмитирован с поверхности, и под какими полярным ϑ_0 и азимутальным φ_0 углами. На основе этих данных становится возможным выяснить механизмы рассеяния атомов с различными начальными параметрами, разделить их на группы и определить вклад каждой группы атомов в максимумы угловых и энергетических распределений распыленных атомов.

Для несимметричных относительно направления $\langle 010 \rangle$ интервалов азимутального угла φ формирование сигнала распыленных атомов при эмиссии атомов с поверхности грани (001) происходит за счет группы “собственных” атомов, начальный угол вылета которых φ_0 принадлежит интервалу углов φ , и фокусировки в интервал углов φ “несобственных” атомов. “Несобственные” атомы, в свою очередь, разделяются на две группы: *фокусированные* атомы, рассеянные на ближайшем атоме линзы из двух ближайших к эмитируемому атому атомов поверхности, и *перифокусированные* атомы, рассеянные на дальнем атоме линзы. Эффект перифокусировки, на основе которого бы-

ло произведена такая классификация, был обнаружен в [1, 2] и исследован в ряде работ, например, в [3].

В работах [4, 5] было показано, что в расчетах с высоким разрешением одновременно по углам и энергии становится возможным выделение отдельных максимумов, один из которых соответствует фокусированным атомам, а другой – перефокусированным. Для этих двух групп атомов нужно выявить такие особенности вылета, которые могут определять образование максимумов в дифференциальных распределениях атомов по углам и энергии, а также найти такие интервалы азимутального и полярного углов, при выборе которых данные максимумы будут разрешаться наилучшим образом. С этой целью в настоящей работе исследованы особенности формирования распределения распыленных атомов по полярному углу и энергии, наблюдаемых в малом интервале азимутальных углов вылета.

В настоящих расчетах атомы распылялись при бомбардировке монокристаллического атомного блока (001) Ni из 4032 атомов ионами Ag с энергией 200 эВ. Нижний слой атомов был фиксирован, верхний – свободен, по бокам применялись периодические граничные условия. Температура кристаллического блока поддерживалась равной 0 К с помощью “ванны Берендсена”, использовалось значение диссипативной константы $8.2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, которое было рассчитано по методу из [6]. Похожая модель применялась ранее в работе [7]. Алгоритм записывал параметры атома (энергию, полярный и азимутальный углы) не только на большом расстоянии от поверхности (10 \AA), но и в начале вылета, на расстоянии 0.3 \AA от поверхности.

На рис. 1 представлено распределение распыленных атомов по конечной энергии E и $1 - \cos \vartheta$, наблюдаемых в несимметричном относительно направления $\langle 010 \rangle$ интервале азимутального угла. В распределении отчетливо видны “хребты”, которые обозначены римскими цифрами. Используя наши алгоритмы, мы разделили все распыленные атомы на фокусированные и перефокусированные и обнаружили, что хребты II и III образованы в основном перефокусированными атомами, хребты I и IV – собственными и фокусированными атомами. Таким образом, в экспериментах по распылению грани (001) Ni с хорошим угловым и энергетическим разрешением при низких температурах можно ожидать наличие тонкой структуры в распределениях распыленных атомов одновременно по полярному углу и энергии.

На рис. 2 показаны распределения атомов, распыленных с энергией $2.5 \pm 0.1 \text{ эВ}$ в интервалы полярных углов ϑ , соответствующих максимумам: I – $[57.7^\circ, 58.0^\circ]$, II – $[60.7^\circ, 67.7^\circ]$, III – $[70.1^\circ, 75.5^\circ]$.

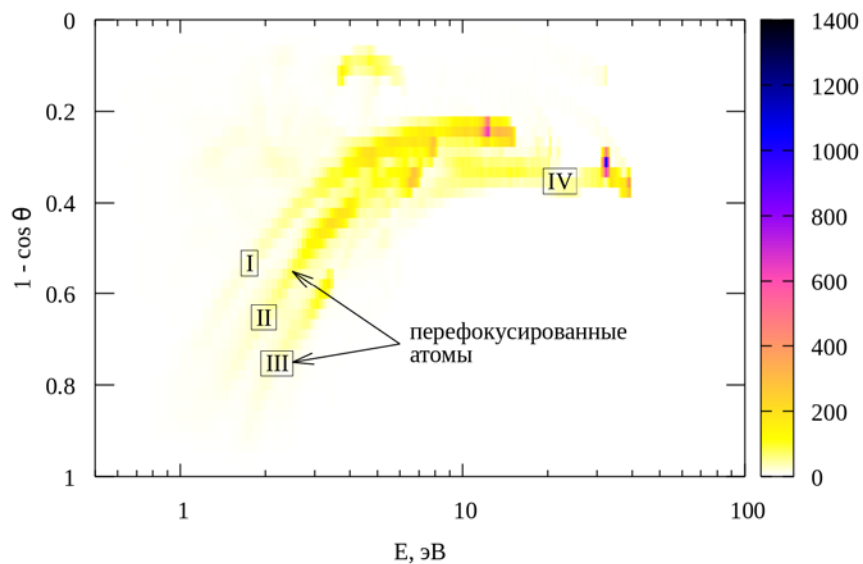


Рис. 1. Распределение расплывших атомов по энергии E и $1 - \cos\theta$, наблюдаемых в интервале азимутальных углов φ $[85.5^\circ, 88.5^\circ]$. Два нижних хребта образованы в основном перифокусированными атомами

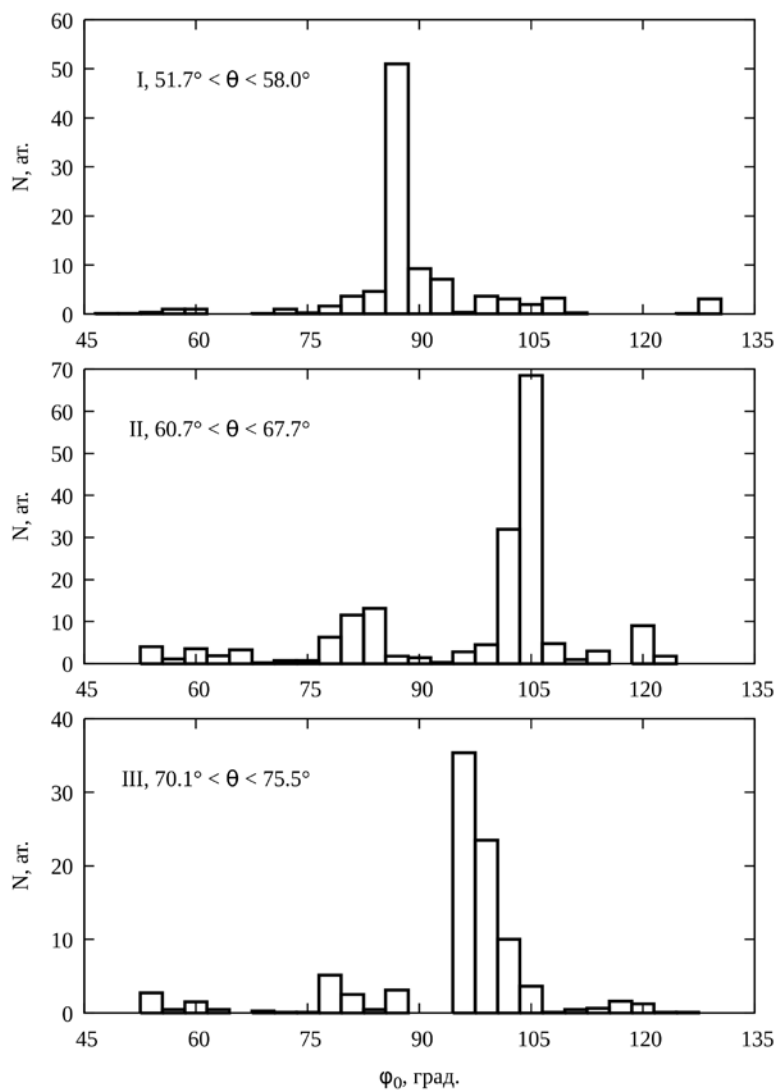


Рис. 2. Распределения расплывших атомов по начальному азимутальному углу φ_0 , наблюдаемых с энергией 2.5 ± 0.1 эВ для хребтов I, II и III в указанных интервалах полярного угла

Анализ показывает, что атомы, образующие максимум I, в основном являются собственными по азимутальному углу, так как преимущественно вылетают в том же интервале $87^\circ \pm 1.5^\circ$, в котором наблюдаются. Эти атомы можно классифицировать как сильно заблокированные, для подавляющего их числа выполняется условие $\vartheta < \vartheta_0$. Атомы данной группы в распределении по энергии E_0 образуют два сравнимых по высоте максимума, при 7.3 эВ и 8.9 эВ. Это означает, что атомы с большей начальной энергией отдают ее не только при взаимодействии с линзой из двух ближайших атомов поверхности, но и при взаимодействии с атомом за линзой, при этом теряется около 6.4 эВ. При сильной блокировке только на линзе теряется около 4.8 эВ.

Атомы, образующие максимум II, в основном перефокусированные, их траектория разворачивается по азимутальному углу примерно на 13° – 19° . Для них, в основном, полярный угол ϑ не сильно отличается от начального угла ϑ_0 . Это означает, что блокировка атомов компенсируется за счет притяжения атома к поверхности кристалла. В распределении по энергии E_0 наблюдается характерный узкий пик при 8 эВ, потери энергии при вылете составляют около 5.5 эВ.

Атомы, образующие максимум III, также в основном перефокусированные, их траектория разворачивается не так сильно, на 8° – 13° . Эти атомы вылетают под углами ϑ_0 ближе к нормали к поверхности, чем атомы предыдущих групп. Поэтому взаимодействие с соседними атомами не такое сильное. За счет притяжения к поверхности полярный угол увеличивается ($\vartheta > \vartheta_0$). Поскольку сильная блокировка отсутствует, потери энергии здесь меньше из-за более слабого взаимодействия с атомами линзы.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [8].

- [1] V.N. Samoilov, O.S. Korsakova, E.L. Rodionova, A.M. Nikitin, V.I. Bachurin, Ion Beam Modification of Materials, Eds. J.S. Williams et al., Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996, 710.
- [2] О.С. Корсакова, В.А. Алешкевич, В.Н. Самойлов, А.М. Никитин, Поверхность № 2 (1997) 77.
- [3] В.Н. Самойлов, Н.В. Носов, Поверхность № 3 (2014) 81.
- [4] В.Н. Самойлов, А.И. Мусин, Н.Г. Ананьева, Известия РАН. Сер. физ. 80 (2016) 122.
- [5] В.Н. Самойлов, А.И. Мусин, Известия РАН. Сер. физ. 82 (2018) 171.
- [6] F. Karetta, H.M. Urbassek, J. Appl. Phys. 71 (1992) 5410.
- [7] G.V. Kornich, G. Betz, Nucl. Instr. Meth. B., 143 (1998) 455.
- [8] V.I. Voevodin, A. Antonov, D. Nikitenko, P. Shvets, S. Sobolev, I. Sidorov, K. Stefanov, Vad. Voevodin, S. Zhumatiy, Supercomputing Frontiers and Innovations 6 (2019) 4.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
ОСНОВНЫХ ОРИЕНТАЦИЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ
ТРАВЛЕНИИ УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ
INVESTIGATION OF THE BEHAVIOR OF THE SURFACE ROUGHNESS OF THE
MAIN ORIENTATIONS OF SINGLE-CRYSTAL SILICON DURING ETCHING BY
ACCELERATED IONS OF INERT GASES**

М.С. Михайленко, А.Е. Пестов, А.К. Чернышев, М.В. Зорина, Н. Кумар, Н.И. Чхало,
Н.Н. Салашченко

M.S. Mikhailenko, A.E. Pestov, A.K. Chernyshev, M.V. Zorina, N. Kumar, N.I. Chkhalo,
N.N. Salashchenko

Отдел многослойной рентгеновской оптики, Институт физики микроструктур РАН, ул.
Академическая, д. 7, Нижний Новгород, Россия, mikhailenko@ipmras.ru

The behavior of the surface roughness of single-crystal silicon of <100>, <110>, and <111> orientations under the influence of ion-beam bombardment by Ar, Ne, and Xe ions with different energies has been studied. The abrupt change in the behavior of surface roughness is explained by the appearance of q-Si phase.

Развитие современных источников рентгеновского излучения, а именно лазеров на свободных электронах и синхротронов 3+ и 4-го поколения ставят перед исследователями новые фундаментальные и технологические задачи. В части разработки оптики для монохроматизации, фокусировки, коллимации и т.п. существенно повышаются требования на качество как структуры элемента (кристаллическая или многослойная), так и его поверхности (форма и шероховатость). Современные требования к элементам скользящего падения приближаются к требованиям накладываем на точность формы элементов нормального падения ЭУФ и МР диапазонов длин волн, а именно среднеквадратическое отклонение формы поверхности на уровне 1 нм, а шероховатость лучше 0.2-0.3 нм [1]. Для задач монохроматизации необходима высококачественная кристаллическая структура. Наиболее перспективным материалом для этих целей рассматривается монокристаллический кремний. По своим теплофизическим свойствам данный материал имеет массу преимуществ над другими, используемыми в качестве подложек для многослойных рентгеновских зеркал, такими как ситалл, Zerodur, плавленый кварц и т.п. В мире кремний как правило обрабатывают на ультрапрецизионном микрофрезерном станке с алмазным резцом. Эта технология

достаточно неплохо отработана, но имеет ряд недостатков, с которым следует потом долго бороться. Это формирующийся приповерхностный нарушенный слой и повышенная шероховатость в частности борозды с шагом резца. Единственным на данный момент способом доведения формы поверхности до требуемых параметров по RMS и значений шероховатости является ионно-пучковые методы коррекции, в частности IBF. Для реализации метода IBF оптимальным является поддержание локальной нормали к поверхности подложки, таким образом основной задачей данной работы является изучение поведения шероховатости поверхности основных срезов монокристаллического кремния в зависимости от энергии и сорта ионов инертных газов (Ar, Ne и Xe).

Все эксперименты проводились на установке, подробно описанной в [2] на стандартных пластинах монокристаллического кремния (100), (110) (111) для микроэлектронной промышленности с исходной шероховатостью на уровне 0,25 нм. Шероховатость поверхности измерялась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegra в диапазоне пространственных частот $0.049\text{-}63 \text{ мкм}^{-1}$. Значение шероховатости оценивалось методом PSD-функции [3]. Результаты экспериментов приведены ниже.

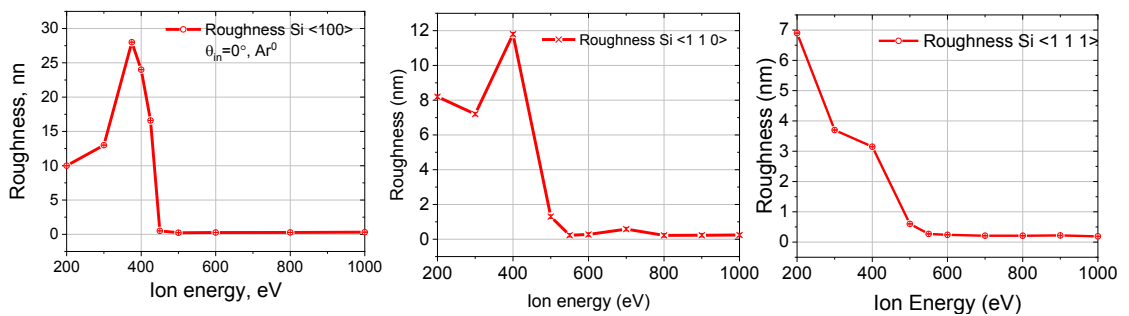


Рис.1. Зависимости значения шероховатости поверхности основных срезов монокристаллического кремния от энергии ионов аргона.

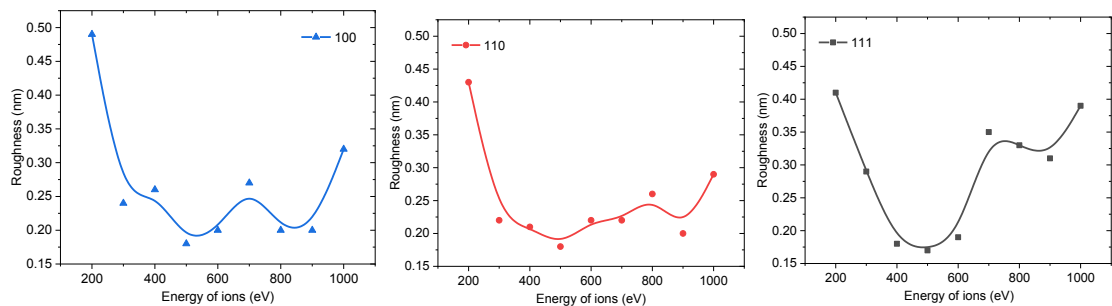


Рис.2. Зависимости значения шероховатости поверхности основных срезов монокристаллического кремния от энергии ионов неона.

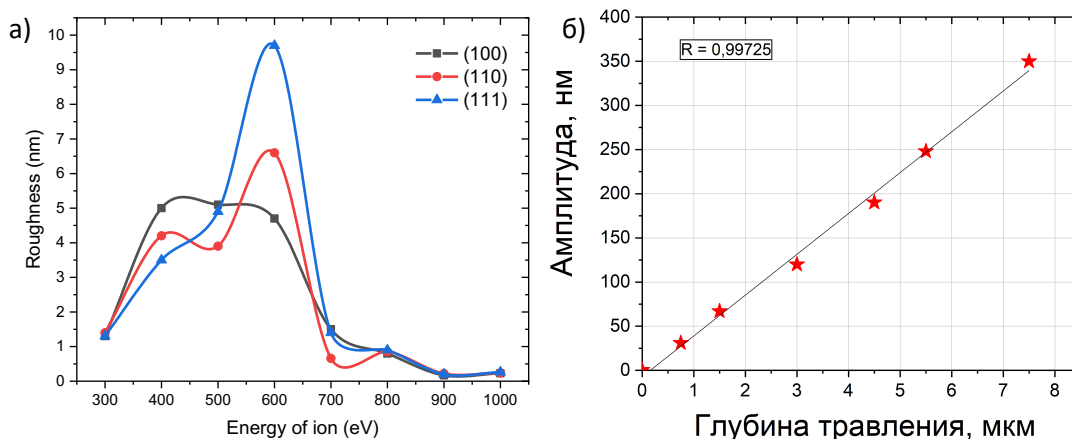


Рис.3. Зависимости значения шероховатости поверхности основных срезов монокристаллического кремния от энергии ионов ксенона (а); Зависимость амплитуды неоднородностей на поверхности от глубины травления $E_{\text{ион}}=400$ эВ(б).

Из полученных зависимостей видно, что все ориентации кремния имеют схожее поведение – скачкообразное изменение шероховатости поверхности в зависимости от энергии ионов. Более того, значение энергии ионов, при которой наблюдается скачок в большей степени определяется сортом ионов, нежели ориентацией. В рамках данной работы не удалось увидеть резкий скачок при травлении ионами Ne ввиду того, что значение коэффициента распыления при энергии $E_{\text{ион}}=100$ эВ составило 0.005 ат/ион, что в нашей геометрии и параметрах эксперимента соответствует скорости травления 0.25 нм/мин. При такой скорости за 4 часа удаётся удалить с поверхности слой материала толщиной не более 60 нм, что недостаточно для характеристики эволюции поверхности. Также для всех газов было обнаружено, что при энергии ниже «пороговой», т.е. той, после которой шероховатость меняется скачкообразно размах высот имеет практически линейную зависимость от глубины травления (рис.3б). Латеральные размеры неоднородностей также растут с увеличением глубины травления. Анализ модификации поверхности/приповерхностного слоя монокристаллического кремния после ионного травления является сложной задачей, поскольку для этого метод должен быть неразрушающим и чувствительным к фазе и микроструктуре. Рамановская спектроскопия является хорошо зарекомендовавшим себя и фазочувствительным неразрушающим методом определения монокристаллической (mc-Si), поликристаллической (p-Si), нанокристаллической (n-Si), аморфной (a-Si) и квазиаморфной (q-Si) фазы Si.

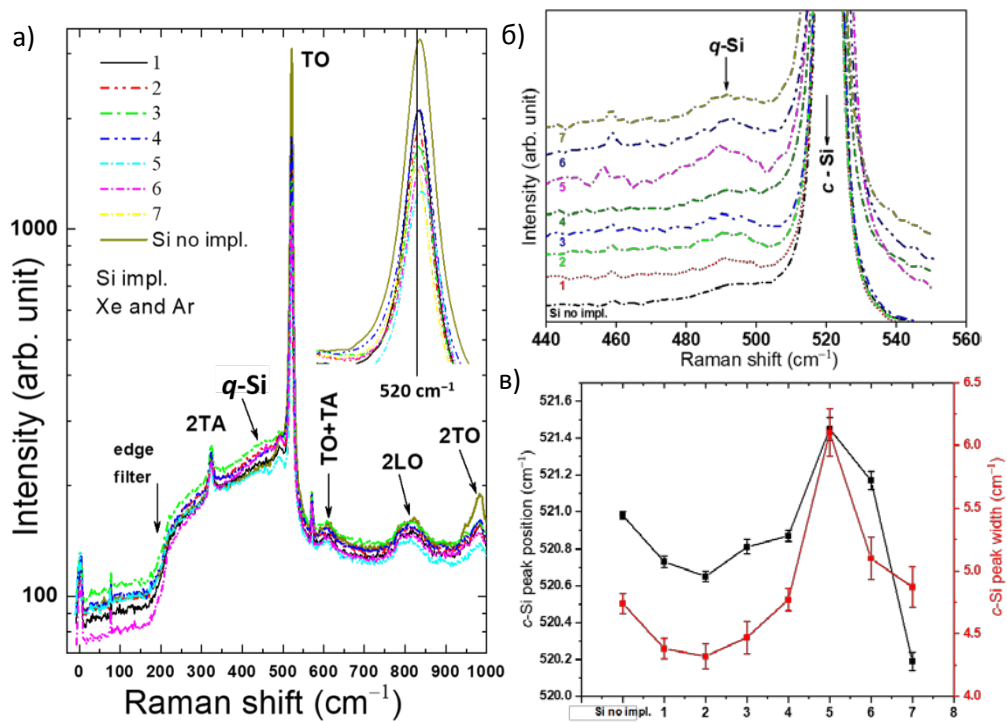


Рис.4. Спектр КРС для длины волны 325 нм (а и б); Положение пика и ширина линии моды ТО неимплантированного и имплантированного: 1 – Xe^+ 600 eV, 1.1×10^{18} ions/cm²; 2 – Xe^+ 850 eV, 1.1×10^{18} ions/cm²; 3 – Xe^+ 1000 eV, 1.1×10^{18} ions/cm²; 4 – Ar^+ 425 eV, 3.9×10^{18} ions/cm²; 5 – Ar^+ 425 eV, 7.9×10^{18} ions/cm²; 6 – Ar^+ 800 eV, 3.9×10^{18} ions/cm²; 7 – Ar^+ 800 eV, 7.9×10^{18} ions/cm².

Подтверждено, что превращение в q-Si происходит вблизи поверхностной области mc-Si на глубину около 3 нм, что примерно эквивалентно средней длине пробега ионов для диапазонов максимальной кинетической энергии 800-1000 эВ. Текущая работа продемонстрировала, что энергия и доза ионов могут быть оптимизированы для поддержания низкой шероховатости поверхности mc-Si для коррекции формы. Механизм образования q-Si и более систематическое изучение энергии ионов, зависящей от дозы, шероховатости поверхности и отношения q-Si/c-Si будут дополнительно изучены.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-72-30029.

[1] P. Brumund, J. Reyes-Herrera, C. Detlefs et al., “Design simulations of a horizontally deflecting high-heat-load monochromator,” J. Synchrotron Rad., 28, 91–103 (2021)/

[2] M.S. Mikhailenko, N.I. Chkhalo, I.A. Kaskov, I.V. Malyshev, A.E. Pestov, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, M.N. Toropov, I.G. Zabrodin // Precision Engineering. Volume 48, April 2017, Pages 338-346.

[3] N.I. Chkhalo, N.N. Salashchenko, M.V. Zorina, “Note: A stand on the basis of atomic force microscope to study substrates for imaging optics”, Rev. Sci. Instrum. 86 (1), 016102 (3 pp.) (2015).

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОНОВ С ПОРИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ
RADIATION-STIMULATED PROCESSES UNDER INTERACTION OF IONS
WITH POROUS STRUCTURES**

Н.Н.Никифорова^{1,2}, Б.Л.Оксенгендлер², Х.Б.Ашуров¹, Б.Р.Кутлимуротов¹,
С.Е.Максимов¹, О.Галкина³

N.N.Nikiforova^{1,2}, B.L.Oksengendler², Kh.B.Ashurov¹, B.R.Kutlimurotov¹, S.E.Maksimov¹,
O.Galkina³

¹*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А.Арифова Академии Наук
Республики Узбекистан; ул.Дурмон Йўли, 33, Академгородок, 100125 Ташкент;
e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru*

²*Институт Материаловедения НПО "Физика-Солнце" Академии Наук Республики
Узбекистан; 102226, Ташкентская область, Паркентский район, поселок «Солнце»*

²*Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан;
ул. Абдуллы Кадыри, 7«б», 100128 Ташкент;*

The physics of the modification of electronically stimulated processes (by the example of the "Coulomb explosion") in irradiated media is considered, in particular, in the case of fractal objects. A quasi-one-dimensional model has been constructed, which is a convenient methodological device that describes characteristic phenomena in various media.

1. Введение.

В начале XXI века в физике конденсированного состояния произошли существенные изменения: интерес исследователей сместился к изучению объектов, для которых роль структуры оказалась более важной, чем природа их физико-химической связи. С большой степенью общности как для живой, так и для неживой природы выявилось пять типов таких характеристических структурных свойств характеристик: «нано», «фрактальность», «малая размерность», «хиральность», «иерархичность». При этом в науках, связанных с радиационным воздействием, универсальная значимость указанных характеристик проявилась наиболее ярко, чему способствовали характерные для радиации условия сильной неравновесности и нелинейности [1]. Более того, обнаруженная возможность трактовки радиационных процессов (включая, в том числе, ионное распыление) в рамках синергетики [2] на современном этапе позволила как

более ранние, так и современные результаты собрать под концепцию complexity [3], что позволило сформулировать 3 парадигмы методологии радиационных эффектов (Рис.1).

В настоящей работе проявления конкретного эффекта локальной деструкции поверхности и приповерхностных областей неметаллических твёрдых тел при воздействии медленных многозарядных ионов по механизму оже-деструкции («кулоновский взрыв» [4]) рассматриваются с акцентом на комбинацию локальных (структурных) и нелокальных (физико-химических) особенностей облучаемой среды, что наиболее ярко проявляется у пористых объектов.

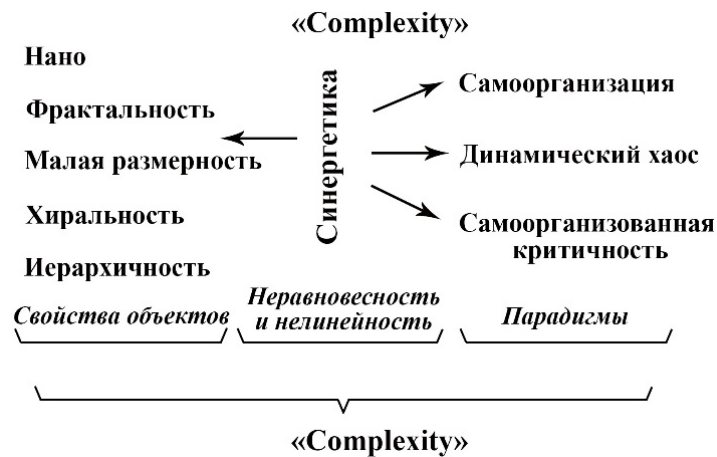


Рис. 1. Схема расширенной концепции «Complexity» применительно к радиационным эффектам в сложных средах.

2. Современные аспекты механизма оже-деструкции твёрдых тел.

Классическая схема реализации кулоновского взрыва через оже-деструкцию при ионном облучении состоит в следующем. Многозарядный ион, оказавшись на малом расстоянии от поверхности, в результате квантового процесса перехватывает электроны из i -оболочки атома облучаемого вещества, образуя i -дырку (сечение σ_i). Последняя распадается, и путём оже-каскада, размножаясь, «всплывает» в валентную оболочку, образованную облучаемым атомом и его окружением (вероятность этого процесса $\alpha_A(Z)$, где Z – заряд). Это крайне нестабильное состояние в твёрдом теле, образованное за краткое время ($\tau_A \approx 10^{-15}$ с) в дальнейшем распадается за время порядка $\tau_+ \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ с путём разлёта положительных осколков молекулярной системы. Однако, этому разлёту противодействует другой канал дезактивации неустойчивого возбуждённого состояния, а именно – электронное «заливание». В такой конкуренции деструкция локальной области образуется с конечной вероятностью $\chi = \exp\left(-\frac{\tau_+}{\tau_e}\right)$, и

именно эта величина регулирует вероятность (сечение) всего процесса кулоновского взрыва. Таким образом, сечение деструкции окончательно определяется в виде

$$\sigma_d = \int_{(Z)} \left\{ \sum_i \sigma_i \tilde{\alpha}_i(Z) \exp(-\tau_+/\tau_e(Z)) \right\} dZ \approx \sigma_k \cdot \alpha_A \exp(-\tau_+/\tau_e) \quad (1)$$

Важно, что формула (1) сочетает локальность процесса через σ_i и $\alpha(Z)$ и нелокальность объекта через τ_e . Именно τ_e , отражающее свойства материала, фактически регулирует величину эффекта оже-деструкции.

3. Роль неупорядоченности (фрактальности) структуры объекта в оже-деструкции.

Из формулы (1) видно, что фрактальность среды важна именно для множителя $\exp(-\tau_+/\tau_e)$, т.е. для τ_e . Для изучения этого аспекта может быть построена модель квазиодномерной цепи (потенциальных ящиков), на которую наложен кулоновский потенциал оже-заряда Z . Схемы этих двух случаев представлены на Рис.2.

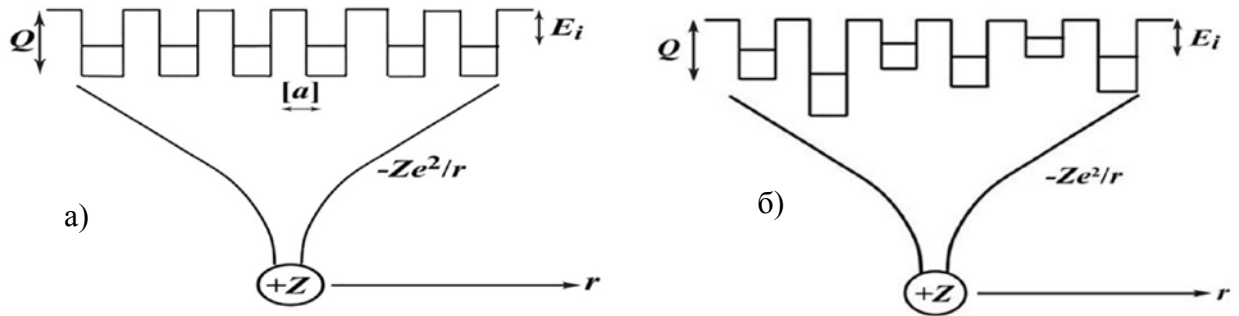


Рис. 2. Схема кулоновского эффекта оже-заряда на электронном потенциальном рельефе строго периодической (а) и в аперидической цепи Андерсона (б).

А) Упорядоченная цепочка. Видно, что потенциал $-Ze^2/r$ снимает все барьеры в области

$$R_{\text{безбар}} = \delta \sqrt{Ze^2/\delta\epsilon}, \quad (2)$$

где δ – половина ширины барьера, ϵ – диэлектрическая проницаемость. В этом случае заливание дырки идёт по типу металла, т.е. $\tau_e \approx 1/\omega_{pl}$, где ω_{pl} – плазменная частота, и мы имеем $\exp(-\tau_+/\tau_e) \rightarrow \exp(-\tau_+ \omega_{pl})$.

Б) Неупорядоченная цепочка. Выберем тип неупорядоченности по модели Андерсона [5] (Рис.2б). Очевидно, что $R_{\text{безбар}}$ будет в области, когда снимается максимум барьера, что соответствует максимальной глубине электронных состояний в ямах Андерсона

$$Ze^2 * e^2 \left(\delta / R_{\text{безбар}}^2 \right) = \epsilon_{\text{max}}, \quad (3)$$

Тогда образующаяся область металлизации будет существенно иной, что даёт $Ze^2 * e^2 \left(\delta / R_{\text{безбар}}^2 \right) = \epsilon_{\text{max}}$. Говоря о физике явления, можно сказать, что если ямы были

одинаковы, то движение электрона ускорялось в поле металлизации без потерь когерентности, тогда как в случае неодинаковых ям (например, фрактального типа, что имеет место при взаимодействии ионов с пористыми структурами) теряется когерентность состояния электрона в области металлизации, и его движение замедляется, что немедленно увеличивает χ .

4. Заключение.

Построенная квазиодномерная модель «кулоновского взрыва» по механизму оже-деструкции хорошо иллюстрирует модификацию характерного радиационного процесса дефектообразования для широкого класса сред, являющихся актуальными объектами на сегодняшний день. Существенно, что непосредственное применение подобного типа моделирования особенно реально проявляется в пористых средах при ионном облучении.

- [1] B.L.Oksengendler, S.E.Maksimov, N.N.Turaeva, F.G.Djurabekova. //NIMB. 2014. V.326. P.45.
- [2] S.E.Maksimov, B.L.Oksengendler, N.Yu.Turaev. //J.Sur.Investig. 2013. V.7, №2. P.333–338.
- [3] B.L.Oksengendler, A.F.Zatsepin et al. //J.Sur.Investig. 2022. V.16. No 3.P.364–373.
- [4] E.S.Parilis, L.M.Kishinevsky, N.Y.Turaev, B.E.Baklitzky, F.F.Umarov, V.Kh.Verleger, S.L.Nizhnaya, I.S.Bitensky. Atomic collisions on solid surfaces, North-Holland, Amsterdam, 1993, 664 p.
- [5] P.W. Anderson. //Phys. Rev. 1958. V.109. P.1492–1505.

Оптимизация параметров межатомного взаимодействия при моделировании облучения кремния ионами галлия методом Монте-Карло
Optimization of interatomic interaction parameters for Monte Carlo simulation of silicon irradiation with gallium ions

О.В. Подорожний, А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт
O.V. Podorozhniy, A.V. Rumyantsev, N.I. Borgardt

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», площадь Шокина, дом 1, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, Россия, e-mail: lemi@miee.ru

Simulation of the silicon irradiation with a gallium focused ion beam is performed in the binary collision approximation. The influence of the choice of a surface binding energy model on Monte Carlo calculation results was studied. The good agreement of the calculated gallium concentration profiles with experimental data was achieved.

Метод фокусированного ионного пучка (ФИП) нашёл широкое применение для прецизионного формирования и модификации структур в современных нанотехнологиях, в том числе в микро- и наноэлектронике. В приложениях, требующих обработки поверхности с нанометровой точностью, его эффективное применение связано с детальным изучением механизмов взаимодействия ускоренных ионов с атомами вещества. Одним из наиболее широко распространённых подходов для таких исследований является компьютерное моделирование на основе метода Монте-Карло.

Важным параметром, описывающим процессы распыления атомов образца и имплантации ионов пучка, является модель поверхностной энергии связи (ПЭС). Хотя адекватность её выбора существенно влияет на результаты моделирования, в настоящее время не предложено [1] универсального подхода для определения ПЭС.

В данной работе проводилось исследование влияния выбора модели ПЭС на результаты моделирования методом Монте-Карло взаимодействия фокусированного пучка ионов галлия с кремниевой подложкой. Расчетные профили концентрации имплантированных атомов галлия для различных доз облучения сравнивались с экспериментальными зависимостями.

Образец монокристаллического кремния для экспериментального исследования подвергался бомбардировке фокусированным ионным пучком галлия в электронно-ионном микроскопе FEI Helios Nanolab 650. На поверхности образца были сформированы четыре прямоугольных области размерами 45 мкм, которые облучались пучком с дозой ионов, варьирующейся в интервале от $1,25 \cdot 10^{16}$ до 10^{17} см⁻², при фиксированном ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 230 пА.

Из полученных областей методом *in situ* lift-out [2] был приготовлен образец для исследования на просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ методами просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

На Рис.1 приведены ПРЭМ-изображения облучённого приповерхностного участка образца. Светлая область соответствует кристаллическому кремнию, тёмная область – аморфизованному слою подложки. Из Рис.1 видно, что при дозах облучения $1,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (Рис.1а) и $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (Рис.1б) имплантированные атомы галлия не образуют отдельной фазы, а равномерно распределены в аморфизованном кремнии. При повышении дозы облучения до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (Рис.1в) атомы галлия начинают образовывать преципитаты, которые при достижении дозы 10^{17} см^{-2} (Рис.1г) формируют два слоя.

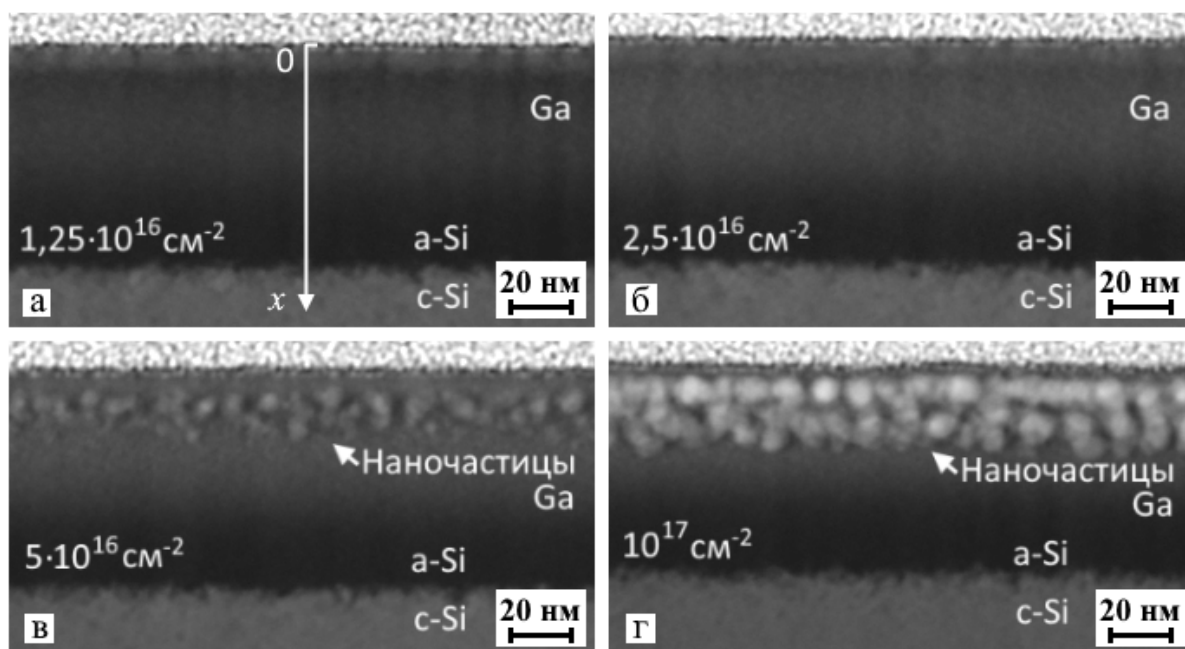


Рис.1 ПРЭМ-изображения приповерхностной области образца для различных доз облучения.

Методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа из облучённых приповерхностных областей образца, представленных на Рис.1, были получены карты распределения концентрации имплантированного галлия. Профили концентрации атомов галлия по глубине вдоль оси x (Рис.2) были получены путём усреднения карт в направлении, перпендикулярном оси x .

Типичные задачи, решаемые при помощи метода ФИП, приводят к накоплению значительного количества атомов галлия в подложке. Поэтому для корректного моделирования необходимо учитывать величины ПЭС как для кремния U_{Si} , так и для

галлия U_{Ga} . В используемом программном пакете SDTrimSP 5.07 [1] они задаются на основе стандартной непрерывной модели (Continuous Variation Model, CVM), в которой энергии связи пропорциональны концентрациям атомов.

CVM не всегда позволяет адекватно описывать взаимодействие ионов галлия с атомами кремния, поэтому в [3] была введена дискретно-непрерывная модель (Discrete-Continuous Variation Model, DCVM). В рамках DCVM, учитывающей слабое взаимодействие атомов кремния и галлия, а также то, что распыление галлия происходит преимущественно из преципитатов, выражения для U_{Si} и U_{Ga} имеют вид

$$U_{Si} = C_{Si} U_{Si-Si} + C_{Ga} (1 - \alpha_1) U_{Si-Si}, \quad (1)$$

$$U_{Ga} = U_{Ga-Ga}, \quad (2)$$

где C_{Si} , C_{Ga} – концентрации кремния и галлия, параметр α_1 характеризует размер преципитатов галлия и позволяет получить более медленное убывание энергии U_{Si} при имплантации атомов галлия, чем CVM, в рамках которой реализуется предельный случай $\alpha_1 = 1$. В [3] величина α_1 рассматривалась как подгоночный параметр, однако её варьирования оказалось недостаточно для достижения количественного согласия расчетных и экспериментальных профилей C_{Ga} . В данной работе, в отличие от [3], величина U_{Ga-Ga} также выступает в качестве подгоночного параметра.

В [4] путём варьирования параметров DCVM для трёх ускоряющих напряжений: 8, 16 и 30 кВ, были получены значения $U_{Si-Si} = 4,7$ эВ, $U_{Ga-Ga} = 3,5$ эВ, $\alpha_1 = 0,2$, при которых реализуется наилучшее совпадение экспериментальных и расчётных профилей концентрации имплантированного галлия и коэффициентов распыления кремния. Также было показано, что выбор модели ПЭС влияет на форму профиля концентрации в большей степени, чем на величину коэффициента распыления. Вышеуказанные значения параметров были использованы для моделирования при помощи DCVM с различными дозами облучения, результаты которого сравнивались с данными CVM.

Моделирование проводилось в динамическом режиме с учётом имплантации ионов пучка в образец. Полученные в ходе расчётов профили концентрации имплантированного галлия сравнивались с экспериментальными кривыми с соответствующими дозами облучения.

Из Рис.2 видно, что для малых доз облучения ($1,25 \cdot 10^{16}$ см⁻² и $2,5 \cdot 10^{16}$ см⁻²) выбор модели ПЭС не влияет на совпадение экспериментальных и расчётных профилей и CVM позволяет хорошо описывать результаты эксперимента. При этом вид профилей

имеет близкую к теоретической форму. Далее, начиная с дозы $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, когда в экспериментальном образце образуются преципитаты, появляются расхождения между профилями, которые достигают 5 ат. % для DCVM и 10 ат. % для SVM при увеличении дозы до 10^{17} см^{-2} (Рис.2г). Таким образом, DCVM с использованием полученных значений параметров позволяет добиться лучшего совпадения профилей концентрации при высоких дозах облучения, чем SVM.

Значение $U_{\text{Ga-Ga}} = 3,5$ эВ больше известной из литературы величины 2,8 эВ. Вероятно, это связано с тем, что в эксперименте преципитаты галлия находятся на некотором удалении от поверхности образца, что видно из Рис.1г, и распыление образующих их атомов требует большей энергии.

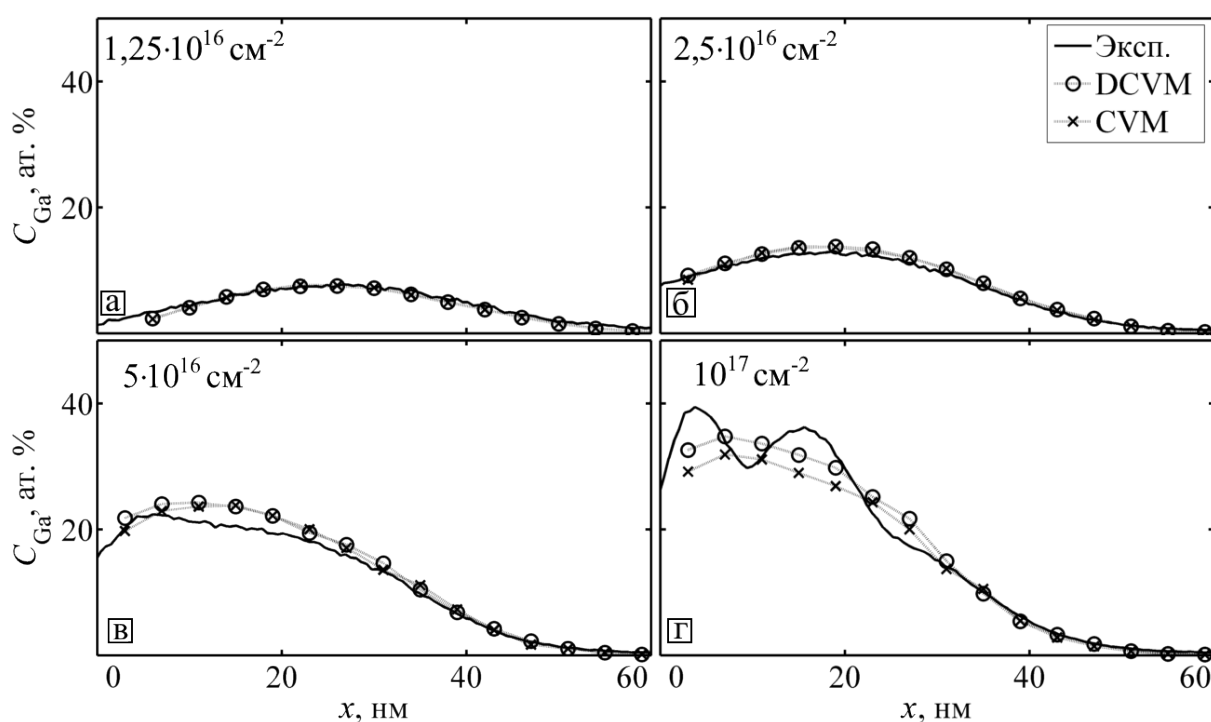


Рис.2 Профили концентрации имплантированного Ga для различных доз облучения.

Таким образом, косвенный учет образования преципитатов галлия позволяет дискретно-непрерывной модели ПЭС точнее по сравнению с непрерывной моделью предсказывать форму профилей концентрации имплантированных ионов при высоких дозах облучения для моделирования бомбардировки кремния методом Монте-Карло.

1. A. Mutzke, R. Schneider, W. Eckstein, R. Dohmen, K. Schmid, U. V. Toussaint, G. Badelow, SDTrimSP Version 5.05, 2015.
2. J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael, MRS bulletin. 32 (2007) 400-407.
3. N. I. Borgardt, A. V. Romyantsev, R. L. Volkov, Y. A. Chaplygin, Mat. Res. Exp. 5 (2018) 025905S.
4. О.В. Подорожний, Мат. Конф. Микроэлектроника и Информатика – 2023, Москва, МИЭТ.

**Применение метода функций уровня для моделирования распыления
многослойных подложек фокусированным ионным пучком**
**Application of the level set method for simulation of focused ion beam milling of
multilayer substrates**

А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт
A.V. Rumyantsev, N.I. Borgardt

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», площадь Шокина, дом 1,
124498, г. Москва, г. Зеленоград, Россия, e-mail: lemi@miee.ru

The level set method was generalized for simulating the evolution of the surface of multilayer substrates under focused ion beam irradiation. Comparison of the calculation results with experimental data showed good agreement for test structures formed in a two-layer silicon dioxide–crystalline silicon substrate.

Фокусированный ионный пучок (ФИП) является современным методом модификации поверхности и формирования микроструктур. Благодаря своей универсальности он в том числе может использоваться для распыления многослойных подложек. Среди подобных задач можно, например, отметить воздействие ФИП на образец через маскирующие слои металлов или диэлектриков для достижения на ней предельно малых размеров элементов создаваемого рельефа [1].

Компьютерное моделирование эволюции поверхности образца под воздействием ионного пучка позволяет повысить эффективность применения ФИП на основе предсказания формы создаваемых структур. Хотя подобные расчеты часто выполнялись для простых веществ, таких как кремний [2] и бинарных материалов, в том числе для оксида кремния [3], применяемые подходы для моделирования не охватывали случай многослойных структур.

Данная работа посвящена описанию эволюции поверхности многослойных подложек под воздействием ФИП с применением метода функций уровня. Результаты моделирования тестовых углублений узких канавок, сформированных в слое диоксида кремния на поверхности кристаллического кремния при различных дозах ионов, сравнивались с экспериментальными данными.

В основе метода функций уровня лежит представление изучаемой поверхности $S(x, y, t)$ в виде нулевого уровня вспомогательной функции $\Phi(x, y, z, t)$, временная эволюция которой определяется уравнением

$$\frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} + V_N(\vec{r}, t) \cdot |\nabla \Phi(\vec{r}, t)| = 0, \quad (1)$$

где $\vec{r} = (x, y, z)$ и $V_N(\vec{r}, t)$ – скорость каждого сегмента поверхности в направлении вдоль нормали. Значение $V_N(\vec{r}, t)$ определялось на основе потоков распыляемых $F_{sp}(\vec{r}, t)$ и пересаждаемых $F_r(\vec{r}, t)$ частиц, для расчета которых использовалось явное представление поверхности в виде треугольной сетки.

Обобщая известное выражение для $F_{sp}(\vec{r}, t)$ [2] на случай двухслойных структур, для плотности потока атомов, распыленных с элемента поверхности dS_1 с центром в точке \vec{r}_1 , имеем соотношение

$$F_{sp}(\vec{r}_1, t) = \sum_{i=1,2} F_{sp,i}(\vec{r}_1, t), \quad (2)$$

где $F_{sp,i}(\vec{r}_1, t)$ – плотность потока распыляемых атомов i -ого материала равная

$$F_{sp,i}(\vec{r}_1, t) = F_{ion}(\vec{r}_1) \cos(\theta) C_i(\vec{r}_1, t) Y_i(\theta) (1 + \mu_i), \quad (3)$$

$F_{ion}(\vec{r}_1)$ – плотность потока ионов галлия, $\mu_i = [Y_{r,i}(\theta)/Y_i(\theta) - 1]$ – параметр, характеризующий различие в скоростях распыления i -го материала в пересажденном и исходном состояниях и значение которого определяется коэффициентами распыления $Y_{r,i}(\theta)$ и $Y_i(\theta)$ соответственно, $C_i(\vec{r}_1, t)$ – доля i -го материала в распыляемом объеме dV_1 в окрестности точки \vec{r}_1 , а угол θ определяется в соответствии с рис. 1.

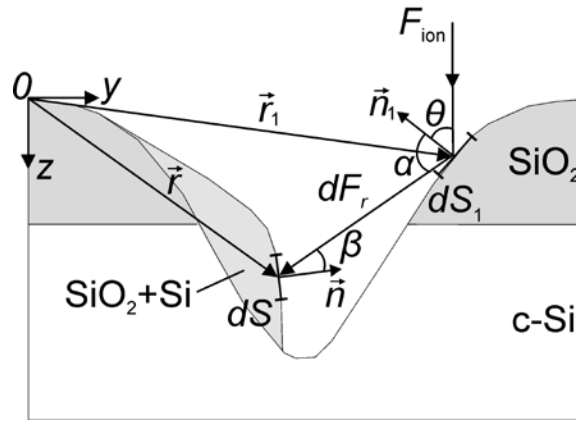


Рис.1. Схематическое изображение процесса распыления подложки, состоящей из слоя диоксида кремния на поверхности монокристаллического кремния (c-Si).

Плотность потока атомов, которые пересаждаются на элемент поверхности dS , расположенный в точке \vec{r} (рис. 1), может быть записана в виде

$$F_r(\vec{r}, t) = \sum_{i=1,2} F_{r,i}(\vec{r}, t), \quad (4)$$

где $F_{r,i}(\vec{r}, t)$ – плотность потока пересажженных атомов i -го материала, которая при их угловом распределении по закону косинуса находится обобщением выражения из [2]

$$F_{r,i}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\pi} \int \frac{F_{sp,i}(\vec{r}_1, t) \cos(\alpha) \cos(\beta)}{(\vec{r} - \vec{r}_1)^2} dS_1 \quad (5)$$

с углами α и β , определенными в соответствии с рис. 1, и интегрированием по всей области взаимодействия пучка ионов с образцом.

Скорость смещения $V_N(\vec{r}, t)$ элементарного участка поверхности dS при воздействии ионного пучка может быть записана в виде

$$V_N(\vec{r}, t) = \sum_{i=1,2} \frac{F_{sp,i}(\vec{r}, t) - F_{r,i}(\vec{r}, t)}{n_i}, \quad (6)$$

где n_i – плотность атомов i -го материала, а коэффициент прилипания пересаждаемых атомов был выбран равным единице.

На рис. 2 представлены результаты моделирования канавок длиной около 3 мкм в подложке из монокристаллического кремния, покрытого слоем SiO_2 толщиной примерно 0.6 мкм. Они формировались при времени остановки $t_d = 0.2$ мс и числе проходов ионного пучка $N = 25, 100, 200$. Поток ионов с энергией 30 кэВ описывался суммой двух гауссовых функций с параметрами $\sigma_1 = 53$ нм, $\sigma_2 = 136$ нм, $w = 0.08$ [3].

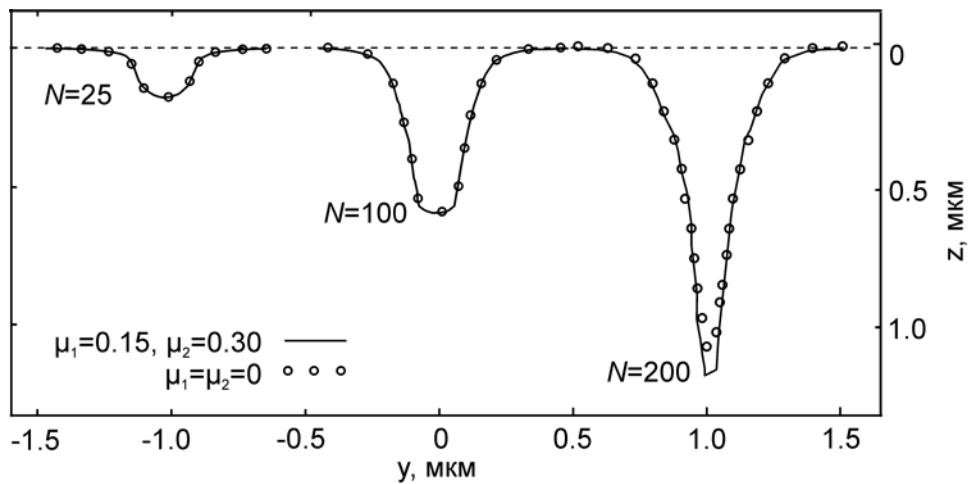


Рис.2. Расчетные профили узких канавок с варьируемым числом проходов пучка.

Из рисунка видно, что при $N = 25$ форма углубления близка к профилю пучка, а по мере возрастания глубины она приобретает все более V-образный вид, обусловленный увеличением количества пересаждаемых атомов. На рисунке представлены результаты моделирования с учетом увеличения скорости распыления

переосажденного материала $Y_{r,1}(\theta)/Y_1(\theta) \approx 1.15$ для SiO_2 [3] и $Y_{r,2}(\theta)/Y_2(\theta) \approx 1.3$ для Si [4] и без него. Видно, что такой учет влияет на форму только глубоких канавок, на дне которых собирается большое количество переосажденного материала.

Канавка с наибольшим числом проходов, планарный вид которой показан на Рис. 3а, была изготовлена экспериментально. РЭМ-изображения её вида сверху и поперечного сечения с наложенными расчетными профилями показаны на Рис. 3б, в. Из Рис. 3в видно, что учет увеличения скорости распыления переосажденного материала позволяет улучшить согласие расчетных и экспериментальных данных.

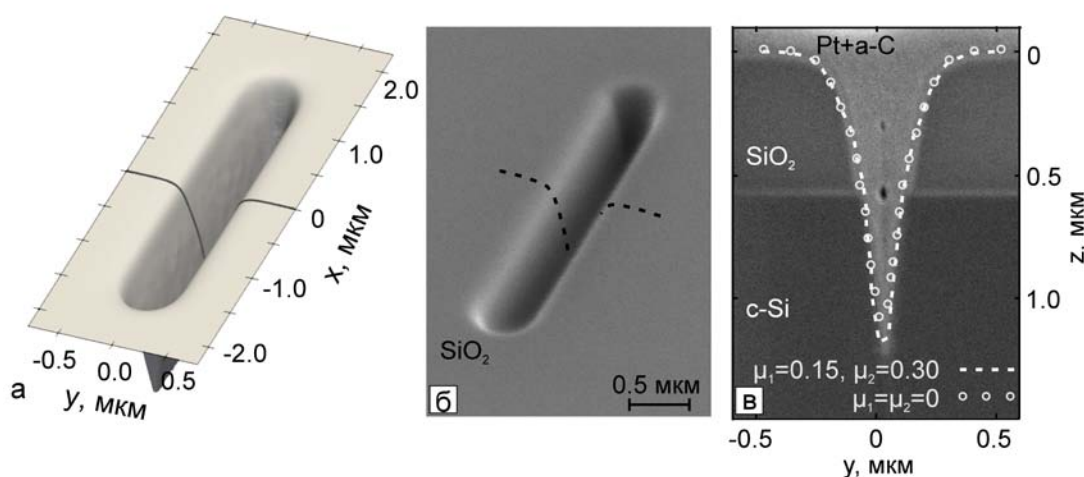


Рис.3. Планарный вид смоделированного углубления (а) и РЭМ-изображения вида сверху (б) и поперечного сечения экспериментально изготовленной канавки с наложенными расчетными профилями (в). Перед выполнением поперечного сечения (в) канавка заполнялась защитным слоем платины и аморфного углерода (Pt+a-C).

Таким образом, представленное обобщение метода функций уровня на случай многослойных структур обеспечило эффективное моделирование распыления фокусированным ионным пучком кремниевой подложки, покрытой слоем диоксида кремния. Реалистичное описание процесса переосаждения позволило достигнуть количественного соответствия результатов расчетов экспериментальным данным.

1. A.C. Madison, J.S. Villarrubia, K.T. Liao, C.R. Copeland, J. Schumacher, K. Siebein, B.R. Ilic, J.A. Liddle, S.M. Stavis, *Adv. Funct. Mat.* 32 (2022) 2111840.
2. H.B. Kim, G. Hobler, A. Steiger, A. Lugstein, E. Bertagnolli, *Nanotechnology* 18 (2007) 245303.
3. A.V. Romyantsev, N.I. Borgardt, R.L. Volkov, Y.A. Chaplygin, *Vacuum* 202 (2022) 111128.
4. Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков, А.В. Румянцев, Ю.А. Чаплыгин, *Письма в ЖТФ* 41 (2015) 97.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ
ПРИ ИОННОМ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНЕЙ
FORMATION OF SPATIALLY INHOMOGENEOUS COATINGS DURING ION
SPUTTERING OF TARGETS**

О.А. Томилина, В.Н. Бержанский, А.Л. Кудряшов, А.В. Каравайников, С.В. Томилин
O.A. Tomilina, V.N. Berzhansky, A.L. Kudryashov, A.V. Karavaynikov, S.V. Tomilin

*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
просп. Вернадского 4, г. Симферополь, Российская Федерация,
Республика Крым, 295007, e-mail: olga_tomilina@mail.ru;*

In paper the results of studying the features of the formation of spatially inhomogeneous films during ion-plasma and magnetron sputtering of targets are presented. It is shown that when thin functional layers are deposited for creating the composites and heterostructures using magnetron sputtering of a target with an annular erosion zone, a coating with highly inhomogeneous in thickness is formed on the substrate. The profile of the coating thickness is determined both by the parameters of the target erosion zone and by the distance from target to substrate.

Для создания пространственно-неоднородных композитов и гетероструктур для нанофотоники первым и ключевым этапом является контролируемый вакуумный синтез неоднородных градиентных плёнок и функциональных слоёв. Создание градиентных плёнок при термическом напылении с использованием механических экранов (метод «тонкой заслонки») ранее было описано в работе [1]. Однако, метод термического напыления имеет определённые недостатки, а именно: неоднородный во времени поток вещества, слабая адгезия с подложкой, отсутствие возможности напыления тугоплавких и многокомпонентных веществ. Данные недостатки можно устранить с применением магнетронного и ионно-плазменного распыления. В лабораторных напылительных установках весьма часто используются магнетронные распылительные системы с кольцевым анодом, при этом на поверхности мишени формируется кольцевая зона эрозии, т.е. зона максимальной эффективности распыления вещества с поверхности. Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное исследование распределения толщины формируемого таким образом покрытия при различном расстоянии от мишени до подложки. Результаты такого исследования позволят проектировать и синтезировать пространственно-неоднородные покрытия для нанокompозитов и гетероструктур применительно к задачам нанофотоники.

В рамках теоретической 3D-модели (рис. 1) рассматриваются две параллельные поверхности: поверхность мишени xu и поверхность подложки $x'y'$, отстоящие друг от друга на расстоянии l . Рассмотрим две точки: А на поверхности xu с цилиндрическими координатами $(r, \varphi, 0)$ и В на поверхности $x'y'$ с координатами (r_i, φ_i, d) .

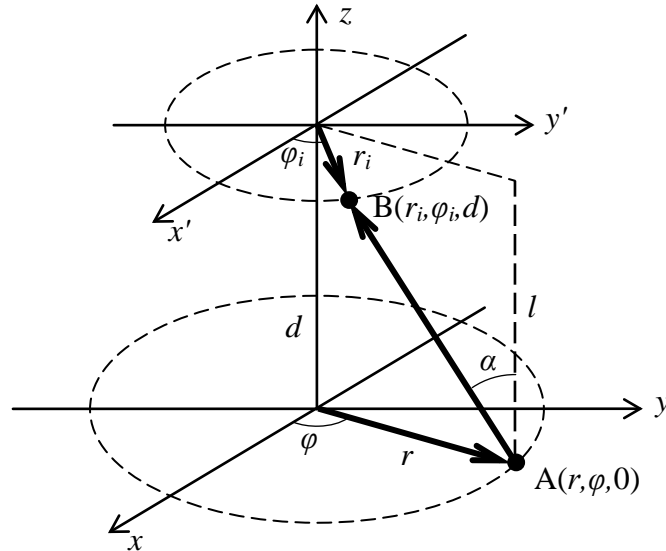


Рис. 1 – Модель расчёта распределения толщины функциональных слоёв при напылении
Fig. 1 – Calculation model of functional layers thickness distribution during sputtering.

Квадрат расстояния от точки А до В:

$$(AB)^2 = (r \cos \varphi - r_i \cos \varphi_i)^2 + (r \sin \varphi - r_i \sin \varphi_i)^2 + l^2 \quad (1)$$

Кольцевую зону эрозии на поверхности подложки можно задать в виде функции Гаусса с радиальной симметрией.

$$j = \frac{C}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(r - \langle r \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2)$$

где j – вероятность распыления мишени в точке с радиус вектором r в направлении, нормальном к поверхности, C – вариативная константа, определяющая интенсивность распыления (аналог мощности), $\langle r \rangle$ – радиус кольцевой зоны эрозии мишени, σ – вариативная константа (среднеквадратичное отклонение), определяющая ширину зоны эрозии.

Тогда поток распылённых частиц с поверхности dS

$$dI = j \cdot dS = j \cdot r dr d\varphi \quad (3)$$

На рис. 2а показана 3D-диаграмма потока частиц, в направлении нормальном к поверхности, при распылении мишени с кольцевой зоной эрозии.

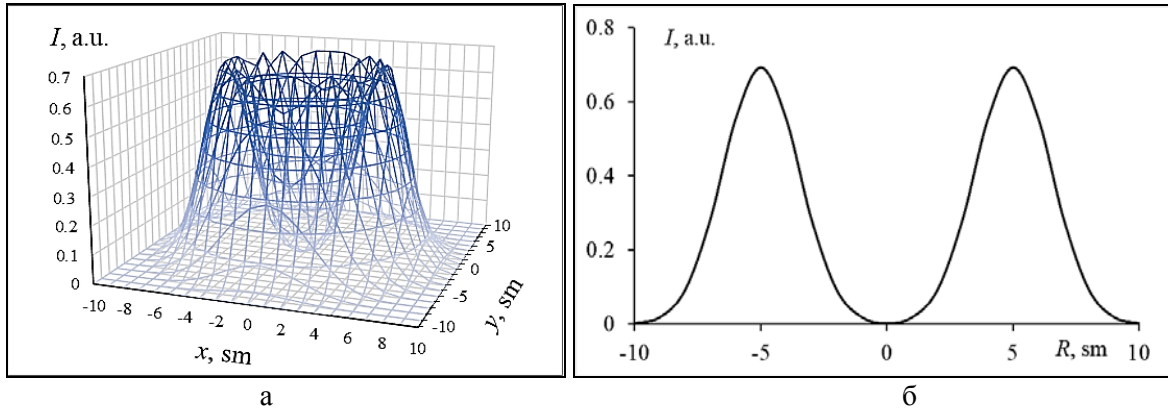


Рис. 2 – Модель распыления мишени: а – 3D-диаграмма потока частиц, в направлении нормальном к поверхности, б – диаметральное сечение рисунка а.
 Fig. 2 – Model of target sputtering: a – 3D-image of particles flow at normal direction to the surface, b – diametrical cross section of image a.

Зависимость интенсивности потока частиц в направлении, отличном от нормального, можно задать с помощью диаграммы направленности. В нашей модели диаграмма направленности задаётся в виде функции косинуса.

$$dI_{\alpha} = dI \cdot \cos \alpha = dI \frac{l}{AB} \quad (4)$$

где α – угол отклонения искомого направления от нормали к поверхности мишени (см. рис. 1).

Таким образом прирост толщины dh в точке В подложки за счёт потока частиц из точки А мишени можно определить как:

$$dh = \frac{dI_{\alpha}}{(AB)^2} = dI \frac{l}{(AB)^3} = j \frac{l \cdot r dr d\varphi}{(AB)^3} \quad (5)$$

Полная толщина покрытия в каждой точке на подложке будет определяться как сумма (интеграл) всех приростов dh от всех точек мишени. Так подставляя (1) и (2) в (5) получим:

$$h(r_i, \varphi_i, l) = \frac{l \cdot C}{\sigma \sqrt{\pi}} \cdot \int_0^R \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{(r - r_i)^2}{2\sigma^2}\right) \cdot \frac{r dr d\varphi}{\left[(r \cos \varphi - r_i \cos \varphi_i)^2 + (r \sin \varphi - r_i \sin \varphi_i)^2 + l^2\right]^{3/2}} \quad (6)$$

На рис. 3 показаны 3D-диаграммы распределения толщины осаждённого слоя при разном значении расстояния от мишени до подложки. Радиус зоны эрозии мишени равен 50 мм.

Видно, что при малых расстояниях от мишени до подложки (меньше радиуса зоны эрозии) в центре напылённого слоя имеется локальный минимум толщины, окружённый «кольцом» с максимальной толщиной. При расстоянии примерно равном радиусу зоны эрозии в центре напылённого слоя наблюдается участок с однородным

покрытием («плато»). На расстояниях больших чем радиус зоны эрозии распределение напылённого слоя по толщине имеет форму «пологого холма» с радиальной симметрией.

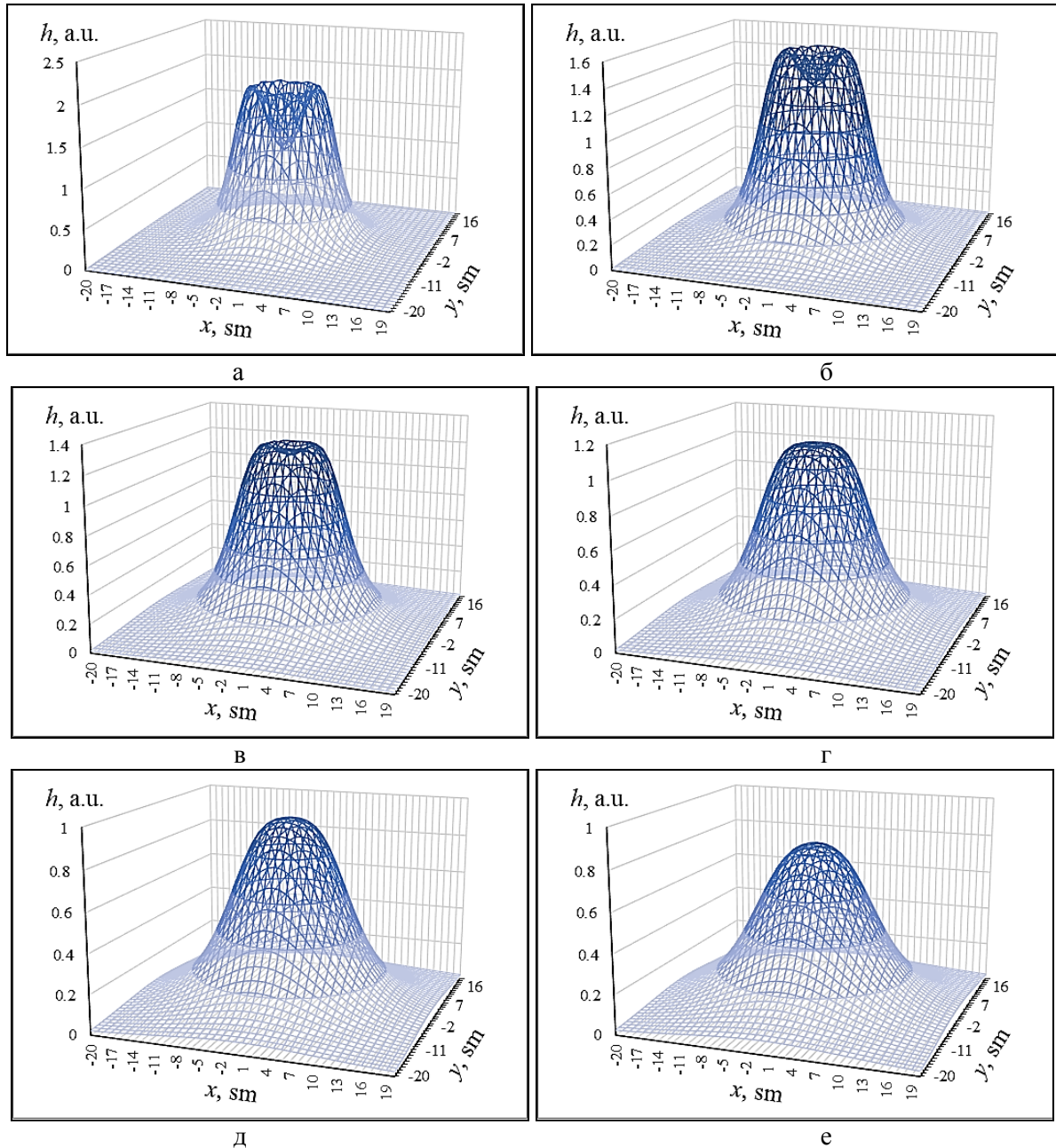


Рис. 3 – Распределение толщины осаждённого слоя при разном значении расстояния от мишени до подложки: а – 20 мм, б – 30 мм, в – 40 мм, г – 50 мм, е – 60 мм, ж – 70 мм.

Fig. 3 – Distribution of deposited layer thickness for different value of the distance between a target and a substrate: а – 20 mm, б – 30 mm, в – 40 mm, г – 50 mm, е – 60 mm, ф – 70 mm.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного Совета Республики Крым, постановление № п653-2/23 от 30.01.2023.

[1] Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Yanovsky A.S., Tomilina O.A., J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques., 10 (2016) 868.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОНУСООБРАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОЙ
ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ**
**THERMAL STABILITY OF CONE-LIKE SURFACE ON ULTRAFINE-GRAINED
TUNGSTEN, OBTAINED BY HIGH FLUENCE ION IRRADIATION**

Р.Х. Хисамов¹, А.М. Борисов^{2,3,4}, М.А. Овчинников³, И.И. Мусабилов¹, Р.Р. Тимиряев¹,
Р.Р. Мулюков¹

R.Kh.Khisamov¹, A.M. Borisov^{2,3,4}, M.A. Ovchinnikov³, I.I. Musabirov¹, R.R. Timiryayev¹
and R.R. Mulyukov¹

¹ *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, Уфа,
Россия, E-mail: r.khisamov@mail.ru*

² *Московский авиационный институт (НИИ), Волоколамское шоссе 4, Москва, Россия;*

³ *Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына (МГУ),
Ленинские горы 1, стр.2, Москва, Россия*

⁴ *Московский государственный технологический университет "СТАНКИН",
Вадковский пер. 1, Москва, Россия*

It was shown that high-fluence ion irradiation of ultrafine-grained (UFG) tungsten with grain size of 100÷200 nm leads to the formation of cone-shaped topography with a height of about 100÷500 nm and cone concentration of $10^8\div 10^9$ cm⁻². The cone-shaped topography on the surface of UFG tungsten is thermally stable up to 1100°C (0.37 of T_{melt}), meanwhile the grain size has grown up to micron values.

Вольфрам, благодаря высокой температуре плавления, низким коэффициентам распыления и теплового расширения, является кандидатным материалом для дивертора в термоядерных реакторах. Однако вольфрам имеет недостаточную радиационную стойкость. В качестве путей повышения радиационной стойкости материала рассматриваются подбор легирующих элементов сплавов на основе вольфрама, формирование в нем нужной микроструктуры, а также модификация поверхности. Известно, например, что однородно распределенные конусы на поверхности металла могут сдерживать появление газовых пузырей, структур типа пух, снижать коэффициент распыления [1-3]. Недавно было показано, что высокодозное ионное облучение никеля с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой (размер зерен менее 1 мкм) ионами аргона с энергией 30 кэВ позволяет сформировать однородный конусообразный рельеф поверхности. На мелко- и крупнозернистом никеле при ионном облучении формируется сложный рельеф с перепадом высот между зернами и немногочисленными неравномерно распределенными по поверхности конусами [4].

Конусообразный рельеф на УМЗ никеле термостабилен до $0.4 T_{пл}$, тогда как размер зерен в его объеме – только до $0.3 T_{пл}$ [5]. Проведение подобных исследований на вольфраме представляет практический интерес.

Целью данной работы являлось получение конусообразного рельефа на поверхности вольфрама с УМЗ структурой ионным облучением, исследование термической стабильности получаемого рельефа и микроструктуры в объеме. В качестве материала исследований использовали поликристаллический вольфрам (99.93%). УМЗ структуру в образцах получили путем деформационного наноструктурирования методом кручения под высоким давлением при 6 ГПа [6]. Облучение образцов проводили ионами аргона с энергией 30 кэВ с флюенсом $3 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2$ на масс-монокроматоре НИИЯФ МГУ [7]. Для определения термической стабильности рельефа на поверхности и микроструктуры в объеме УМЗ вольфрама образцы отжигали в диапазоне температур от 1000 до 1400°C в вакууме в течение 1 часа. Морфологию поверхности исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Mira 3LHM. Для исследования структуры проводили травление фокусированным пучком ионами галлия с энергией 30 кэВ торца поперечного среза образца.

Деформационное наноструктурирование образцов вольфрама привело к формированию в них УМЗ структуры с размером зерен $100\div 200 \text{ нм}$ (Рис.1.а). После ионного облучения на УМЗ вольфраме образовался конусообразный рельеф, однородный по поверхности с концентрацией конусов $10^8\div 10^9 \text{ см}^{-2}$. Высота конусов составила несколько сотен нм. Радиус закругления конусов при вершине менее 50 нм .

В результате отжига УМЗ вольфрама при 1000°C конусообразный рельеф сохранился, хотя кромки рельефа несколько сгладились (Рис.1.б). В то же время размер зерен в объеме образца заметно вырос от $100\div 200$ до $200\div 700 \text{ нм}$ при среднем значении 400 нм . Отжиг при 1200°C привел к существенному изменению рельефа поверхности, конусообразный рельеф трансформировался в рельеф сглаженных выступов (Рис.1.в). Размер зерен составил от 300 нм до 1.6 мкм при среднем значении 700 нм . После отжига при 1400°C на поверхности и в объеме образца сформировалась мелкозернистая структура с размером зерен от 700 нм до 4 мкм при среднем значении 2 мкм .

Дополнительный отжиг УМЗ вольфрама при 1100°C в течение 1 часа, предварительно отожженного при 1000°C , показал, что конусообразный рельеф имеет промежуточный вид (Рис.2.а) между рельефами поверхности, получаемыми в

результате отжигов при 1000 и 1200°C. При этом конусообразный рельеф на поверхности в целом сохранился. При этом на поперечном срезе образца, где была

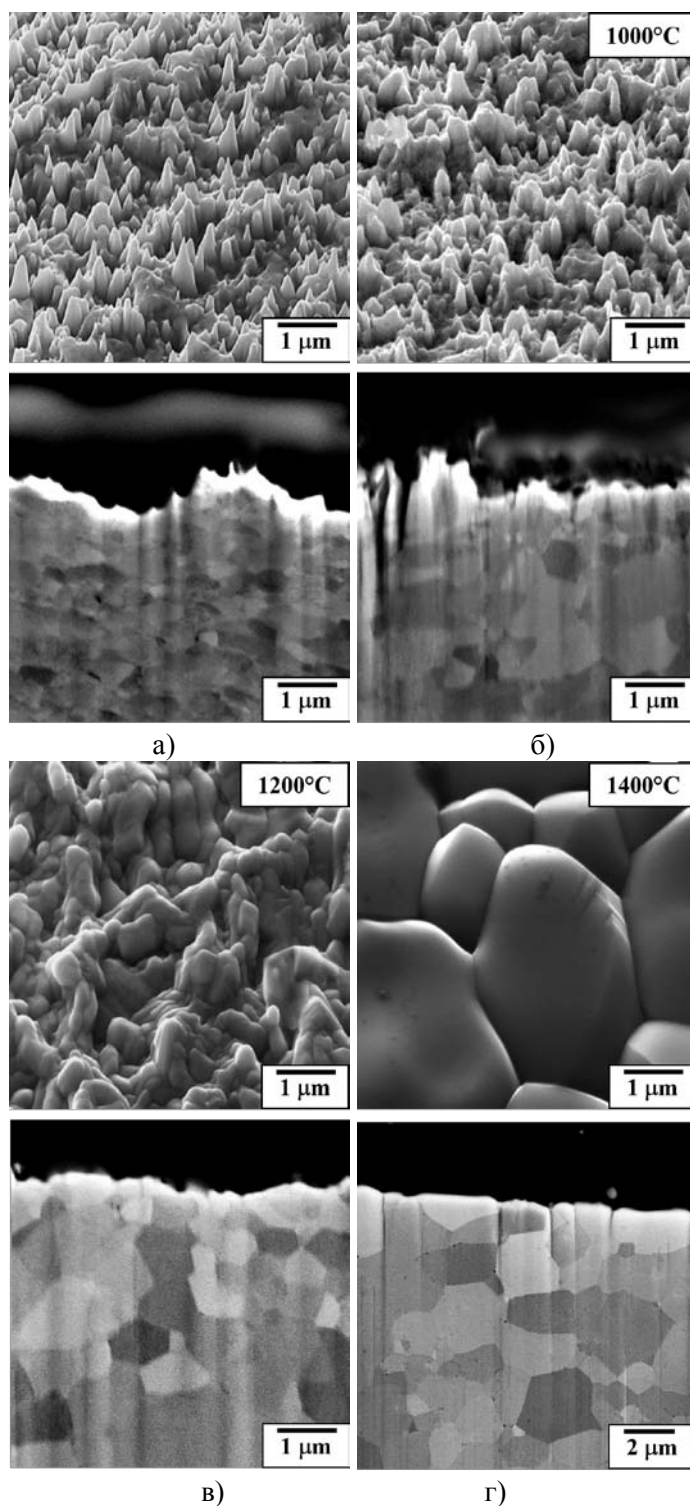


Рис.1. РЭМ-изображения поверхности и поперечного среза УМЗ вольфрама после облучения ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при нормальном падении ионов с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² (а) и после отжигов: 1000°C (б), 1200°C (в), 1400°C (г)

относительно гладкая поверхность, зерна выросли до микронных значений (Рис.2.б).

Размер зерен, который составлял 200-700 нм при среднем значении 400 нм при отжиге

1000°C, вырос в среднем до 2 мкм при дополнительном отжиге 1100°C (Рис.2.в). Такой размер зерен близок к размеру зерен УМЗ вольфрама, отожженного при 1400°C.

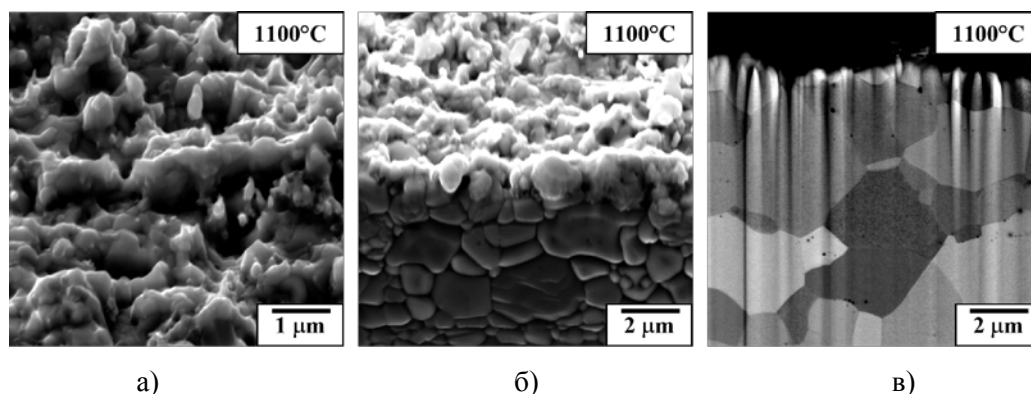


Рис.2. РЭМ изображения поверхности (а), поперечного среза и поверхности (б) (угол съемки 45°) и поперечного среза (г) УМЗ вольфрама, облученного ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ после отжига при 1000°C и дополнительного отжига при 1100°C в течение 1 часа

Таким образом, деформационное наноструктурирование позволяет получить УМЗ структуру в вольфраме с размером зерен 100÷200 нм. Высокодозное облучение УМЗ вольфрама ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ приводит к формированию на его поверхности конусообразного рельефа с концентрацией конусов $10^8 \div 10^9 \text{ см}^{-2}$. Конусообразный рельеф на поверхности УМЗ вольфрама термически стабилен до температуры 1100°C ($0.37T_{пл}$), в то время как размер зерен в объеме при этой температуре вырастает до микронных значений.

Проведенные исследования выполнены в рамках государственного задания ИПСМ РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структурные и физико-механические исследования материалов» ИПСМ РАН.

1. J.F. Ziegler, J.J. Cuomo, J. Roth. Appl. Phys. Lett. 1977. V.30. №6.
2. W. Qin, F. Ren, R.P. Doerner, G. Wei, Y. Lv, S. Chang, M. Tang, H. Deng, C. Jiang, Y. Wang. Acta Mater. 2018. V.153. P.147-155.
3. A. Lopez-Cazalilla, C. Cupak, M. Fellingner, F. Granberg, P.S. Szabo, A. Mutzke, K. Nordlund, F. Aumayr. R. González-Arrabal. Phys. Rev. Mat. 2022. 6. 075402.
4. A.M. Borisov, E.S. Mashkova, M.A. Ovchinnikov, R.K. Khisamov, R.R. Mulyukov. J. Surf. Inv. 2021. 15. P. S66-S72.
5. A.M. Borisov, E.S. Mashkova, M.A. Ovchinnikov, R.K. Khisamov, I.I. Musabirov, R.U. Shayakhmetov, R.R. Mulyukov. J. Surf. Inv. 2023. V.17. №1. P.54.
6. A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov. Nanostructured Materials. In: Handbook of NanoScience. Engineering and Technology. CRC Press, Boca Raton, 2002. P. 22-1-22-41.
7. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov. Medium-Energy Ion Reflection from Solids (North-Holland, Amsterdam, 1985).

МЕТОДИКИ ПРЕЦИЗИОННОЙ ИОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ ОПТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

METHODS OF PRECISION ION-BEAM MACHINING OF OPTICAL SURFACES

А.К. Чернышев¹, М.С. Михайленко¹, А.Е. Пестов¹, Н.Н. Салашченко¹, Н.И. Чхало¹

A.K. Chernyshev¹, M.S. Mikhailenko¹, A.E. Pestov¹, N.N. Salashchenko¹, N.I. Chkhalo¹

¹отдел многослойной рентгеновской оптики (8130), Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, д. 7, д. Афонино, Нижегородская обл., Кстовский район, 603087, Россия, chernyshev@ipmras.ru

The paper describes ion-beam methods for the formation of precision optical elements for soft X-ray and EU wavelength ranges. The presented techniques allow for axisymmetric correction/aspherization by a wide-aperture high-current ion source through a forming diaphragm, off-axis aspherization by a high-current focusing ion source, finishing correction of local shape errors by a small-sized ion beam, and ion polishing. The characteristics and capabilities of the used equipment, as well as existing limitations, are described.

Введение

Развитие оптики коротковолнового излучения (0,01 нм – 60 нм) сопровождается повышением требований предъявляемых к качеству поверхностей оптических элементов. Такие направления как изучение физики Солнца и верхних слоев атмосферы, ЭУФ нанолитография, МР микроскопия в области “водяного окна” (длины волн 2,4-4 нм) и др. требуют создания специализированных проекционных оптических систем на основе зеркал нормального падения, обладающих дифракционным разрешением. Для достижения дифракционного предела разрешающей способности оптической системы, согласно критерию Марешаля, необходимо, чтобы точность формы используемых элементов по среднеквадратичному отклонению удовлетворяла неравенству (ф1)

$$RMS \leq \lambda/14 \quad (\text{ф1})$$

Данный критерий связывает среднеквадратичное отклонение формы оптической поверхности с рабочей длиной волны излучения. При выполнении этого условия оптическая система обеспечит дифракционное разрешение в соответствии с критерием Релея. Если учесть, что длина волны составляет единицы нанометров, то точность формы оптической поверхности должна быть на уровне десятых долей нанометра.

Для отражения коротковолнового излучения применяются многослойные интерференционные структуры, коэффициенты отражения которых на рабочих длинах волн, может достигать десятков процентов. Однако, для приближения к теоретическому пределу коэффициента отражения помимо качества самой многослойной структуры существенное значение имеет шероховатость подложки, оказывающая значительное влияние на межслойную шероховатость структуры, а как следствие, на величину коэффициента отражения.

Существуют различные методики обработки оптических поверхностей, каждая из которых позволяет достигнуть определённого качества получаемой поверхности и имеет свою область применения. Например, механическая обработка позволяет изготавливать оптические элементы для видимого и ИК диапазонов длин волн, но для работы в ЭУФ и МР диапазоне получаемая точность формы является недостаточной (волновой фронт сильно искажается). Однако, требуемые параметры могут быть получены при помощи ионно-пучкового травления. Это бесконтактный метод обработки поверхности, основанный на явлении физического распыления материала с поверхности заготовки под действием ионной бомбардировки. Данный метод позволяет контролируемо удалять материал с поверхности с субнанометровой точностью. При этом существуют режимы работы, в которых происходит снижение шероховатости поверхности.

Ионно-пучковую обработку можно условно классифицировать по типу движения обрабатываемой детали относительно ионного пучка: осесимметричная обработка широким ионным пучком, в ходе которой заготовка равномерно вращается за формирующей диафрагмой, и локальная коррекция формы поверхности малоразмерным ионным пучком, в ходе которой ионный пучок “сканирует” поверхность.

Осесимметричная обработка

Осесимметричная обработка позволяет проводить съём материала вдоль всей поверхности с некоторой заранее заданной зависимостью глубины травления (H) от радиуса детали (т.е. $H=H(r)$), в том числе $H(r)=\text{const}$ (т.е. равномерный съём материала по поверхности).

Процедура осесимметричной обработки поверхности производится по схеме, представленной на рис.1.

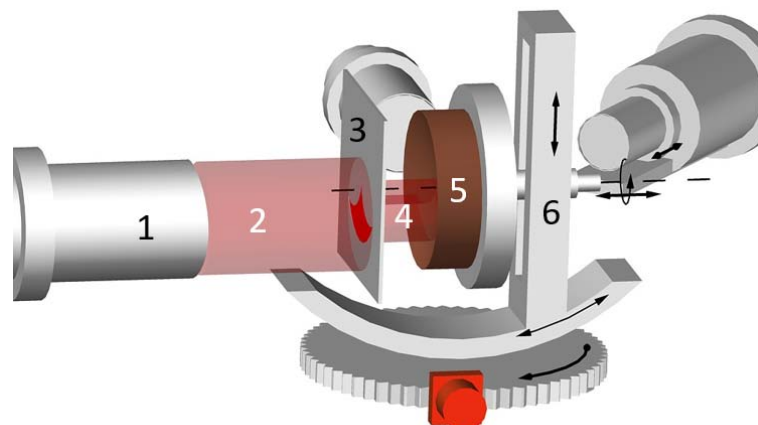


Рис.1. Схема эксперимента по осесимметричной обработке поверхности. 1. Широкоапертурный источник ионов; 2. Квазипараллельный ионный пучок; 3. Формирующая диафрагма; 4. Ионный пучок после диафрагмы; 5. Обрабатываемый образец; 6. Система позиционирования.

Распределение ионного тока в области обрабатываемой поверхности задаётся при прохождении квазипараллельного ионного пучка через диафрагму. Заготовка с постоянной скоростью вращается вокруг некоторой оси, что обеспечивает равномерное перемещение обрабатываемого участка вдоль поверхности. Применение широкоапертурного сильноточного источника с квазипараллельным ионным пучком позволяет обрабатывать подложки диаметром до 300 мм со значительным съёмом материала (единицы - десятки мкм).

Локальная коррекция

В случае произвольного (не осесимметричного) рельефа поверхности применяется локальная коррекция формы поверхности малоразмерным ионным пучком. Процедура коррекции представляет собой следующую последовательность действий. На подготовительном этапе измеряется форма ионного пучка, затем с помощью интерферометра с дифракционной волной сравнения [1] получается карта отклонения формы поверхности реальной поверхности от расчетной. Проводится расчет карты травления с помощью программы моделирования взаимодействия малоразмерного ионного пучка с поверхностью [2]. По рассчитанной карте производится травление, таким образом, чтобы в каждой точке карты (для любых выпуклой/вогнутой деталей) обеспечивалась локальная нормаль к поверхности и постоянный зазор между обрезавшей пучок диафрагмой и поверхностью. Затем вновь производится измерение формы поверхности на интерферометре. Схема процесса представлена на рис.2.

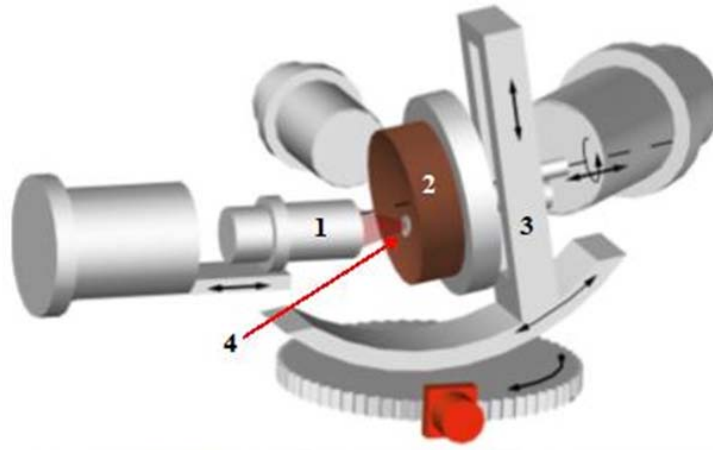


Рис.2. Схема эксперимента по коррекции локальных ошибок формы. 1. Источник с фокусировкой ионного пучка; 2. Образец; 3. Система позиционирования; 4. Область, в которой происходит ионное травление.

Нами была разработана математическая модель процесса ионно-пучковой коррекции формы. (ф2)

$$RMS = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\alpha_i * T^2(x_i, y_i) + \gamma_i * T(x_i, y_i) + \delta + \beta_{i,j} * T(x_i, y_i) * T(x_j, y_j) \right)} \quad (\text{ф2})$$

где α_i , β_{ij} , γ_i , δ не зависят от T . Задача заключается в нахождении всех T_i (время нахождения ионного пучка в точке i) таких, чтобы выполнялся критерий Марешаля и чтобы выполнялось условие $T_i > 0$. Можно видеть, что это задача оптимизации в переменных T_i , где RMS будет являться функцией потерь.

Вывод

В работе представлены методики обработки оптических поверхностей в основе которых лежит физическое явление распыления материала под действием ионной бомбардировки.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-72-30029) и с использованием оборудования ЦКП «Физика и технологии микро- и наноструктур» при ИФМ РАН.

[1] Chkhalo, N. I., Malyshev, I. V., Pestov, A. E., Polkovnikov, V. N., Salashchenko, N. N., Toropov, M. N., & Soloviev, A. A. (2016). Problems in the application of a null lens for precise measurements of aspheric mirrors. *Applied Optics*, 55(3), 619-625.

[2] Chernyshev A., Chkhalo N., Malyshev I., Mikhailenko M., Pestov A., Pleshkov R., Smertin R., Svechnikov M., Toropov M. (2021). Matrix based algorithm for ion-beam figuring of optical elements. *Precision Engineering*, 69, 29-35.

Секция 2. Рассеяние и эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновских лучей при ионной бомбардировке

Section 2. Ion scattering, emission of ions, electrons, photons and X-rays under ion-surface interaction

DETERMINATION OF OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS FROM REFLECTION ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROSCOPY SPECTRA

K. Tőkési¹, Z. Li², X.H. Zhou², J.M. Gong², R.G. Zeng³, Z.J. Ding²

¹*Institute for Nuclear Research (ATOMKI), Debrecen, Hungary*

²*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, P.R. China*

³*Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, P.O. Box 9071, Jiayangou, Sichuan 621907, People's Republic of China*

The optical constants and dielectric function are defined by the response of electrons of a solid to an external electric field. Such information has fundamental importance in both theoretical studies and applied physics. So, there is a continuous interest and effort for a long time to determine accurately the optical constants of solids. Along this line, traditional optical techniques, such as reflectance and absorption spectroscopy with ellipsometry measurements, were extensively used to obtain optical constants. Many of these available data was collected and synthesized as a database of optical constants for various materials [1]. However, most of the dielectric or optical properties lack data points in the energy range between 20 and 50 eV. Furthermore, the available data of a solid usually consist of different pieces measured by several research groups using different samples under different experimental conditions. Therefore, it is a real challenge to use them as potential applications. For this reason the electron energy loss spectroscopy (EELS) was introduced for deriving optical constants [2-6]. One of the main advantages of this technique was the simplicity in experiment requirements. In contrast with the optical measurements it also holds the opportunity to get the optical constant for nonzero momentum transfers.

Great progress in deriving the electron energy loss function (ELF) and thereby to get the optical constants of the samples from experimentally measured reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) spectra have been made since the past decades. The precise description of the energy dissipation processes, the combined effects of multiple elastic scattering as well as bulk and surface inelastic scattering of an electron interacting with the sample system, is of crucial importance. Most of the previous works used either the original or the modified algorithm developed by Tougaard and Chorkendorff [7] aiming at extracting a single inelastic scattering distribution from REELS, where a measured REELS spectrum is described by multiple convolutions of single inelastic scattering distribution including differential inverse inelastic mean free path (DIIMFP) and/or differential surface excitation

probability (DSEP) for surface excitations. These attempts promised advances in understanding of the electron-solid interaction and provide valuable optical data of insulators and metals. However, the algorithm has serious limitations. The most noticeable is that neither the f -sum rule regarding to the oscillator strength nor the ps -sum rule for perfect screening are fulfilled.

As a significant technical improvement, recently, we have proposed a new numerical model [4,5], namely the reverse Monte Carlo (RMC) method to derive optical constants based on the measured REELS spectra. The absolute value of the ELF can be extracted with the new model with a very low relative error and at the same time the f - and ps -sum rules also fulfilled with very high accuracy. The RMC model takes into account the elastic scatterings and both the surface and bulk excitation effects in the inelastic interaction while electrons crossing an interface between vacuum and solid by using a spatially varying DIIMFP under semi-classical framework. For the characterization of the elastic process the Mott's elastic cross section is used by applying the partial-wave expansion method. In this case the only input in calculating Mott's cross sections is the atomic numbers of components of the sample. For the description of the inelastic processes we have used the dielectric function formalism. In the procedure of RMC, an initial ELF was parameterized by several dozens of arbitrarily Drude-Lindhard functions as:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \sum_{i=1}^N A_i \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega; \omega_{pi}, \gamma_i)} \right], \quad (1)$$

where the $3N$ oscillator parameters, A_i , ω_{pi} and γ_i are, respectively, the oscillator strength, the energy and the width of the i th oscillator. They are initially arbitrarily selected at the long wavelength limit, $q \rightarrow 0$. For finite q -values, the dielectric function $\varepsilon(q, \omega)$ is extended with the scheme of Ritchie and Howie [8]. By the help of the ELF, the REELS spectrum can be simulated by employing the Monte Carlo (MC) simulation method for the electron transport. A goodness function of the ELF can be defined as the summed difference between the simulated spectrum and the experimental spectrum. Consequently, the problem to find the accurate ELF of a sample becomes the question to find the optimum set of the $3N$ oscillator parameters, which yields minimum value of the goodness function. So, using the successive approximation, the oscillator parameters was improved by minimizing the differences between a simulated and a measured REELS spectrum (goodness parameter). The iteration was stopped when the simulated spectrum agreed with the corresponding measured spectrum

with high accuracy. We note that for samples with complex ELF, like for the case of transition metals, fifty or more Drude-Lindhard type functions are needed for accurate description of the ELF. Determination of the ELF of the sample thus turns into a task of global optimization procedure to get the best oscillator parameters in a multi-dimensional hyperspace. To solve this, we used a Markov chain Monte Carlo (MCMC) sampling procedure, i.e., Metropolis importance sampling by adopting a simulated annealing method for adjusting the parameter set. As an example the results of the calculation steps applying the RMC for iron sample is shown in Figure 1. The optimized ELF is shown in red curve. We note that the optimized ELF, as a sum of the number of Drude-Lindhard functions, from the MCMC is generally independent of initial ELF. This is a direct consequence of the basic property of the MCMC method where the equilibrium state is independent of the initial state of a Markov chain. In other words, by virtue of this: there is no need for any pre-knowledge about the energy loss structure of the sample. This fact make the RMC method very useful.

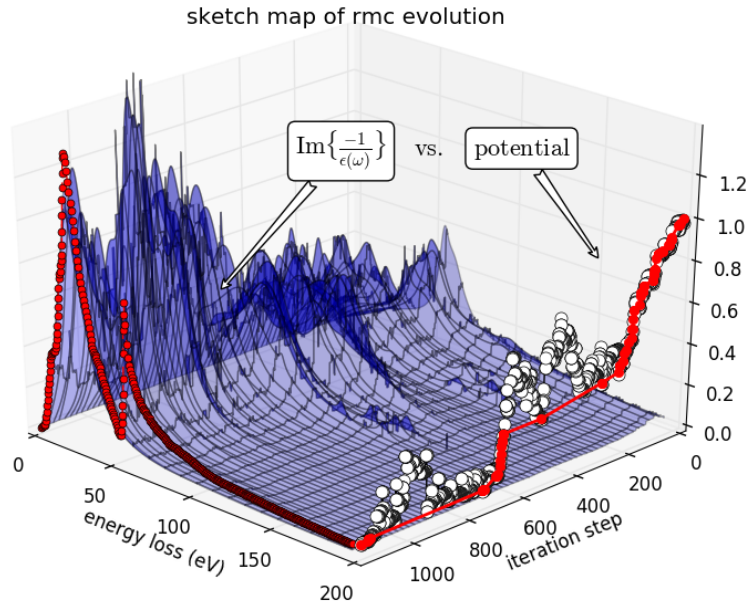


Figure 1. Schematic diagram of the improvement of the ELF during the RMC simulation. Blue waves denotes the updating of the trail ELFs with MCMC steps. True ELFs obtained finally by RMC are depicted in red dots on left. Variation of potentials of the trial ELFs are displayed on right with white dots and a decreasing line with red dots.

Once the final ELF, $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$, is obtained by the RMC method, the corresponding real part, $\text{Re}[-1/\varepsilon(\omega)]$, can be deduced via Kramers-Kronig relation. Then the complex dielectric function can be expressed as:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{-\text{Re}[-1/\varepsilon(\omega)]}{\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]^2 + \text{Re}[-1/\varepsilon(\omega)]^2}, \\ \varepsilon_2 &= \frac{\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]}{\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]^2 + \text{Re}[-1/\varepsilon(\omega)]^2}.\end{aligned}\quad (2)$$

The refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ can be calculated as:

$$\begin{aligned}n &= \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}}, \\ k &= \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}}.\end{aligned}\quad (3)$$

Finally, to minimize the uncertainties of the obtained ELF the calculations were performed using various incident energies and the obtained ELFs are averaged for different energies to get the final ELF. We have shown the efficiency of the method by using various samples with the calculation of the ELF, the optical constants and the electron inelastic mean free paths, verifying the accuracy of the derived energy loss function with the f - and ps -sum rules [9-13]. We have shown that this approach provides a valid and universal tool to investigate optical properties of materials.

In this paper as a typical example we present results for the case of iron. Figure 2 shows the ELF of iron in comparison with the previous results of Werner [14], Palik [1] and Henke [15]. In the low energy loss region (less than 50 eV), RMC agrees very well with Werner's data deduced by deconvolution from REELS spectra and by DFT calculation. For the high energy loss part, our ELF exhibits almost the same values as Palik's and Henke's data obtained from measured atomic scattering factors. The validity of the obtained ELF was checked by the sum rules. According to the evaluation of the f - and ps -sum rules, we found that the ELF obtained by our RMC method gives the most accurate result. Finally, optical constants are obtained from the calculated ELF. Figure 3 shows the refractive index n and extinction coefficient k of Fe in the energy range of 0-200 eV with the widely quoted database of Palik.

In summary, we have obtained the energy averaged, absolute values of optical constants of iron from the measured REELS spectra with the help of the recently developed RMC technique. During the optimization procedure the successive approximation in comparison between the measured and simulated spectra were used. The energy loss function used in the simulation was approximated by the sum of the Drude-Lindhard type functions and the parameters of the Drude-Lindhard functions were determined by a global optimization

method. A combination of a spatially varying DIIMFP under semi-classical framework with Mott's elastic cross section was found to give accurate description for electron transport in a REELS experiment, which was checked by self-consistency among REELS spectra at three energies. Energy loss function of Fe was obtained in a range of 0-200 eV and its validity is verified by the sum rules. At last, the optical constants in the form refractive index n and extinction coefficient k were also presented.

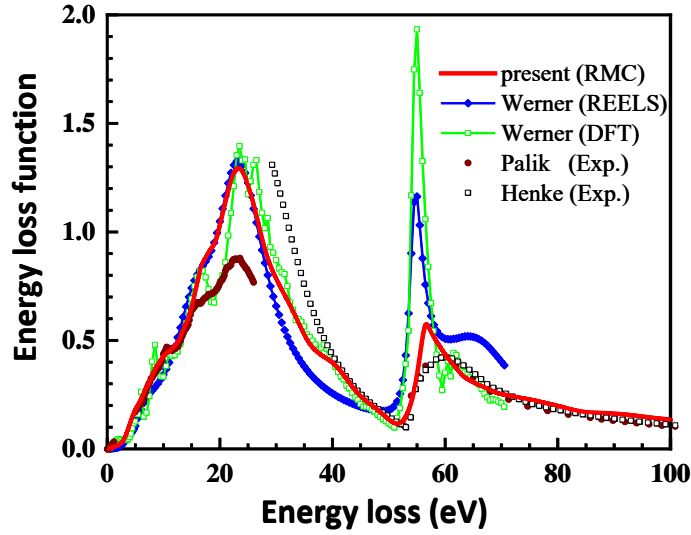


Figure 2. Comparison of energy loss functions deduced by our RMC method (red line) with that by Werner's method with REELS (rhombus with line) and with DFT theory (open squares with line) [14], from Palik's handbook from experiments (circles) [1] and by Henke's experiments (open squares) [15].

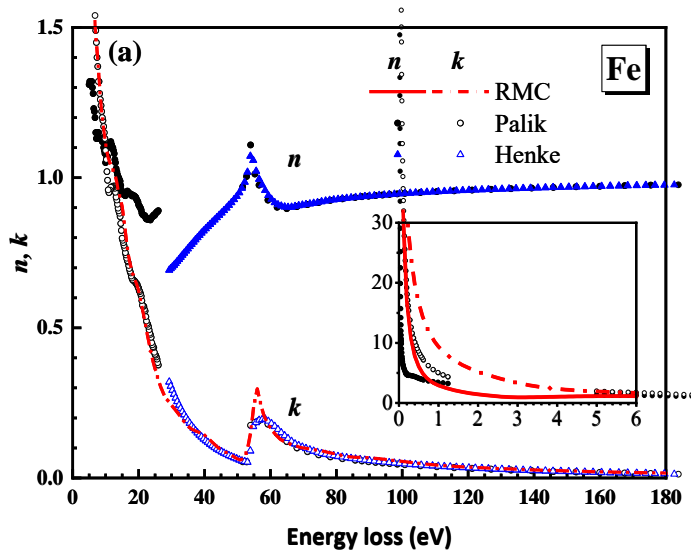


Figure 3. Optical constants of refractive index n and extinction coefficient k of Fe obtained by RMC method together with the Palik's data (circles for n and open circles for k) [14] and with the Henke's data (triangles for n and open triangles for k) [15].

Our work clearly shows and provides a new solution for mining fundamental optical constants (n , k) buried in REELS spectra. We show evidences that our present model behaves as the most adequate treatment to obtain optical constants from REELS. Although we present results for iron case it is generalizable for other elements. We are working on the new data base for elements used in practical applications, based on the method published in the recent work.

This work was supported by the Fund of Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory (XKFZ202103), the Chinese Education Ministry through “111 Project 2.0” (BP0719016), European Cost Actions CA18212 (MDgas), the Bilateral Relationships Between China and Hungary in Science and Technology (S&T) (2021-1.2.4-TÉT-2021-00055).

- [1] E.D. Palik, (eds.) *Handbook of Optical Constants of Solids*. Vol. 3. 1998: Academic Press.
- [2] F. Yubero, *et al.*, *Surf. Sci.* **237**, 173 (1990).
- [3] W.S.M. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 213106 (2006).
- [4] B. Da, *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **10**, 441 (2012)
- [5] B. Da, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **113**, 214303 (2013).
- [6] H. Jin, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **107**, 083709 (2010).
- [7] S. Tougaard and I. Chorkendorff, *Phys. Rev. B* **35**, 6570 (1987).
- [8] R. H. Ritchie and A. Howie, *Phil. Mag.* **36**, 463 (1977).
- [9] H. Xu, *et al.*, *Phys. Rev. B* **95** (2017)195417.
- [10] L.H. Yang, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **456**, 999 (2018).
- [11] L.H. Yang, *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 245209 (2019).
- [12] L.H. Yang, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 25335 (2021).
- [13] T.F. Yang, *et al.*, *Sci. Rep.* **13**, 3909 (2023).
- [14] W.S.M. Werner, *et al.*, *J. Phy. Chem. Ref. Data* **38** (2009).
- [15] B.L. Henke, *et al.*, *Atomic Data Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).

Medium Energy Ion Scattering capabilities for characterization of nanostructures

H. Trombini^{1,5}, G. G. Marmitt^{2,5}, I. Alencar^{3,5}, M. Vos⁴, and P. L. Grande⁵

¹*Departamento de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (UFCSPA), Porto Alegre, Brazil, e-mail:*

henrique.trombini@ufcspa.edu.br

²*Afdeling Radiotherapie, Universitair Medisch Centrum Groningen (UMCG), 9713 GZ Groningen, Netherlands*

³*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Brazil*

⁴*Electronic Materials Engineering, Research School of Physics, Australian National University (ANU), Canberra, Australia*

⁵*Ion Implantation Laboratory, Institute of Physics, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil*

Nanoscience and nanotechnology are considered to be the next steps in technological advancement across all branches of science. Understanding the properties of nanostructures and their response to physical and chemical phenomena is crucial for their successful implementation in emerging technologies. Thus, the characterization of nanostructures in terms of surface coverage, shape, size distribution, and elemental composition is fundamental for the development of novel applications in nanotechnology. As the complexity and sophistication of nanomaterials continue to increase, conventional characterization techniques are often inadequate for a complete understanding of their properties and behavior [1]. Therefore, there is an urgent demand for high-resolution characterization techniques that are capable of achieving these requirements. It is well established that the MEIS technique provides the shape, composition, size distribution, and stoichiometry of nanostructures with subnanometer resolution. In this study, we show the potential of the Medium Energy Ion Scattering (MEIS) technique for the characterization of nanostructures and ultra-thin films. Additionally, we explore the integration of MEIS with PowerMEIS3, a Monte Carlo simulation code capable of modeling complex nanostructures using voxels [2].

The combination of MEIS and PowerMEIS3 has been utilized to investigate various nanostructures, including gold (Au) nanoparticles (NPs) adsorbed onto a multilayered film of weak polyelectrolyte [3], Au NPs (size range from 1 to 10 nm) embedded in a SiO₂ film [4], platinum (Pt) and palladium (Pd) nanoparticles (approximately 5 nm mean diameter) with distinct

core@shell or core@alloy structures [5], calcium fluoride (CaF_2) NPs partially buried in a thin layer of deposited CaF_2 material [6], and copper (Cu) and Au semisphere NPs (size range from 1 to 4 nm) grown on cerium dioxide (CeO_2) thin films with distinct core@shell or alloy structures [7]. Furthermore, the MEIS and PowerMEIS3 combination has been utilized to obtain the elemental depth distribution and dimensions of three-dimensional (3D) structures, such as the FinFET transistor. In this instance, the plasma-implanted arsenic (As) was quantified on the top, bottom, and sides of the 3D fin structure [8]. These characterizations arise from the high energy resolution of the MEIS technique and are commonly referred to as conventional MEIS.

Another unique aspect of the MEIS technique is revealed when molecular beams are employed. Among various characterization techniques, ion beam analysis is typically limited to providing the areal concentration in atoms per cm^2 . Therefore, the depth is indirectly obtained after a particular value for the layer's density is chosen. However, by using molecular beams, the product of density and thickness can be resolved separately. In this context, the Coulomb explosion and vicinage effects must be taken into account [9]. In this way, the absolute thickness and density of thin films can be determined using MEIS and are normally referred to as Coulomb explosion measurements. This information is critical in various industries, such as the semiconductor and disk drive data storage industry.

MEIS also enables the acquisition of information about crystalline samples through its high angular resolution that explores the channeling and blocking effects. This feature has already been used, for instance, to quantify the strain in silicon-germanium thin films, and has demonstrated sensitivity to the absence of inversion symmetry in crystals (e.g. GaP), indicating that MEIS can provide the absolute crystal orientation [10, 11]. These characterizations arise from the high angular resolution of the MEIS technique and are commonly referred to as MEIS cartography.

Here, we present examples of these MEIS operating modes (conventional, Coulomb explosion, and cartography) and highlight their advantages and challenges. In the case of the conventional MEIS, we present examples of a FinFET-like structure and CuAu semispherical NPs [8, 7]. Figure 1 shows the experimental and simulated maps of the proton yield as a function of backscattered energy and angle (the so-called 2D MEIS spectrum) for the FinFET-like structure at two different experimental geometries. Careful analysis of the experimental map shown in Figure 1 provides information on the dimensions of the fin structure and the full 3D distribution of As plasma implanted in the structure. This is accomplished by comparing the experimental and simulated energy spectra at different angular regions, which are obtained by projecting the 2D map onto the energy axis for a particular angular aperture.

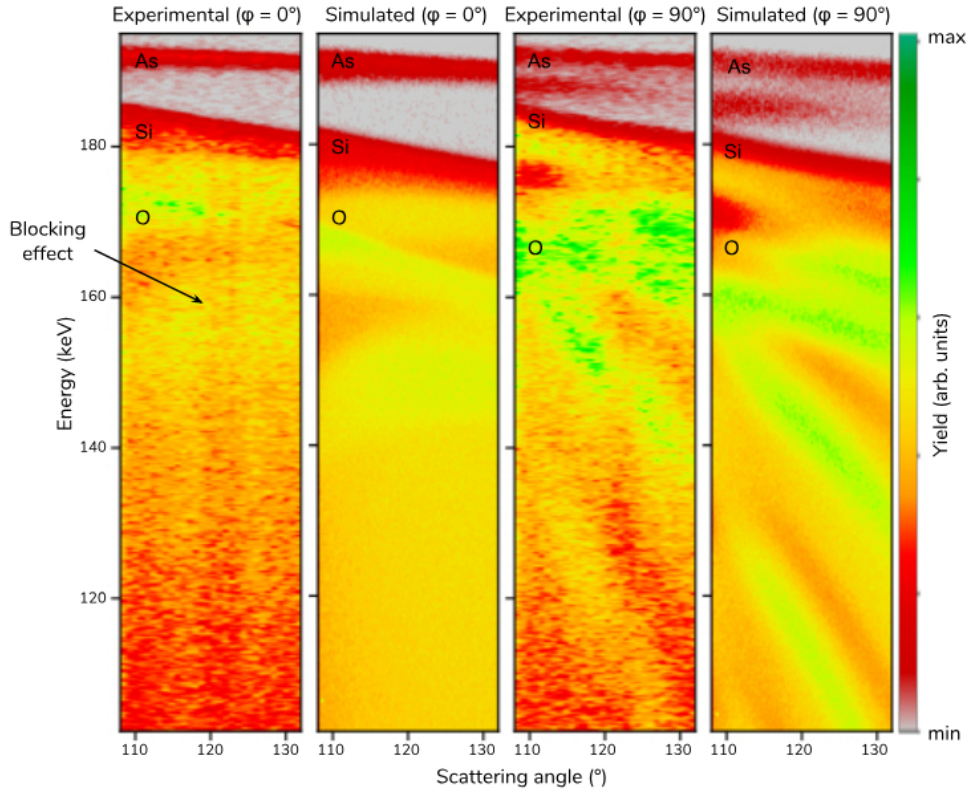


Figure 1: Experimental and simulated map of the proton yield as a function of the backscattered energy and angle for 200 keV H^+ ions at two geometries: along ($\varphi = 0^\circ$) and crossing ($\varphi = 90^\circ$) the fins. The color maps represent the backscattered proton yield [8].

In the case of MEIS with Coulomb explosion, we present the example of As plasma implanted into Si substrate. Figure 2 shows the MEIS 2D-map of two samples: sample 1 (a and b) underwent only a wet cleaning process after implantation to remove a large fraction of As and form an oxide layer on Si, while sample 2 (c and d) includes an additional "spike" anneal (held at 1050 °C for 1.7 s) in the process. Both samples were measured with 200 keV/u H^+ and H_2^+ ions. For both samples, we measured the atomic composition of the plasma-implanted As and obtained the absolute thicknesses and densities of the formed SiO_2 layer.

The last mode explored is cartography MEIS. The example presented here utilizes cartography MEIS to determine the absolute crystal orientation of a gallium phosphide (GaP) crystal based on its lack of inversion symmetry. Figure 3 (A, B and C) presents the MEIS cartography for the GaP crystal as measured, after correction for the dependence of the cross-section on the scattering angle of H^+ ions scattered from Ga atoms, and the VEGAS simulation of the visibility, respectively.

At first sight, the distribution may appear symmetric relative to the plane at $\phi = 90^\circ$. However, there is extra intensity ('halo') on the inside of the (1-11) plane (connecting the [110] and [211] strings), whereas the (111) plane (connecting the [211] and [101] strings) has this halo on

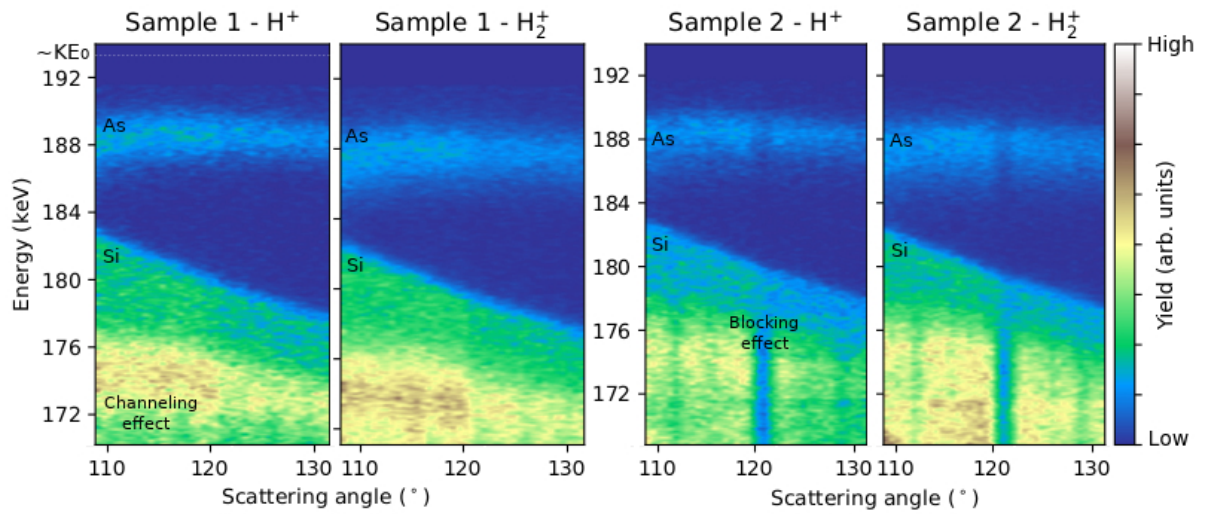


Figure 2: MEIS 2D-map for samples 1 (a and b) and 2 (c and d) measured with 200 keV/u H^+ and H_2^+ ions. The signals from ions backscattering from As and Si are indicated, as well as the yield reduction caused by channeling and blocking effects. The energy broadening of the As signal due to the Coulomb explosion is clearly visible. The oxygen signal was not measured and would start to appear at 165 keV. [9].

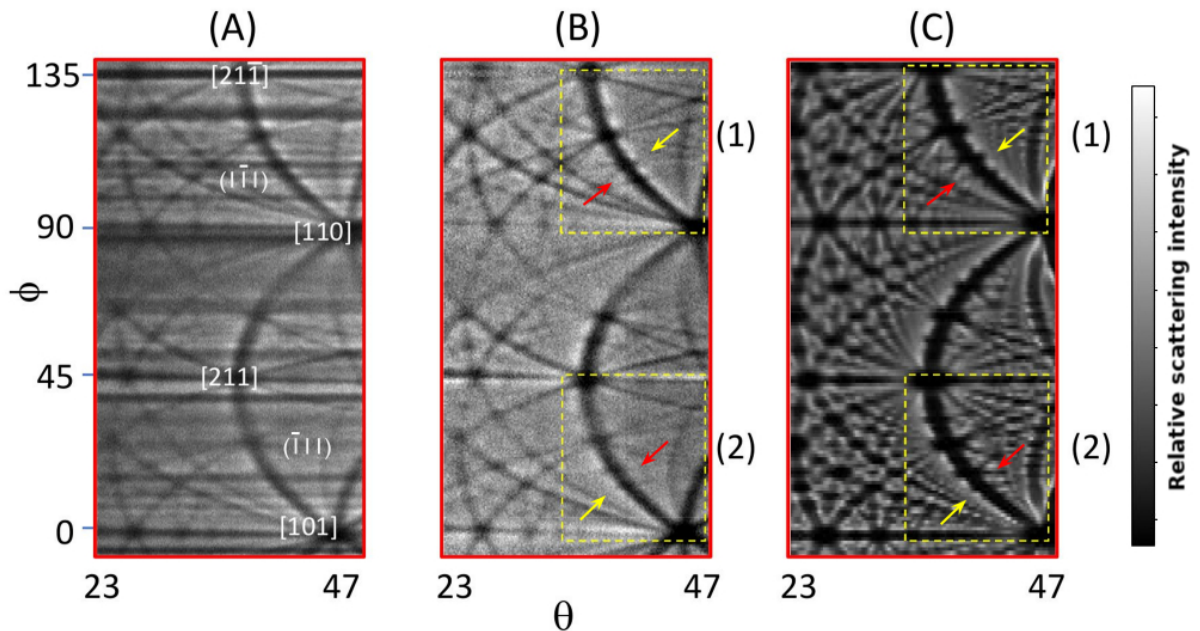


Figure 3: (A) MEIS cartography as measured, (B) after corrections for the dependence of the cross-section on the scattering angle of H^+ ions scattered from Ga atoms, and (C) VEGAS simulation of the visibility. The angular range used for the calculation of the cross-correlation coefficients is indicated by the yellow boxes. Darker shading corresponds to smaller scattering intensities.) [11].

the outside. These intensity differences are indicated by yellow and red arrows. As a result, the measured intensity pattern is not rotationally invariant for rotations over 90° along the surface normal, which allows for the determination of the exact orientation of the GaP crystal.

In summary, Medium Energy Ion Scattering is shown to be a powerful tool for the study of surface and interface properties of materials and can provide important information for the development of novel materials and devices. MEIS in combination with simulations performed by PowerMEIS3 and VEGAS programs can provide complete characterization, including surface coverage, shape, size, and elemental composition, with sub-nanometer resolution of 3D nanostructures and thin films. Moreover, it is the only ion-based technique capable of quantifying the absolute thickness of thin films. In the case of crystalline samples, it allows us to obtain information about the crystal lattice, such as defects, strain, and, as shown, the crystal orientation.

- [1] W. J. Min, G. G. Marmitt, RRT Participants, P. L. Grande, and D. Moon. Round-robin test of medium-energy ion scattering for quantitative depth profiling of ultrathin $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ films. *Surface and Interface Analysis*, 51(7):712–721, 2019.
- [2] G. G. Marmitt. Powermeis simulation code. <http://tars.if.ufrgs.br/>.
- [3] M. A. Sortica, P.L. Grande, G. Machado, and L. Miotti. Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *Journal of Applied Physics*, 106(11):114320, 2009.
- [4] D. F. Sanchez, G. Marmitt, C. Marin, D. L. Baptista, G. M. Azevedo, P. L. Grande, and P. F. P. Fichtner. New approach for structural characterization of planar sets of nanoparticles embedded into a solid matrix. *Scientific Reports*, 3:3414, 2013.
- [5] V. Z. C. Paes, M. V. Castegnaro, D. L. Baptista, P. L. Grande, and J. Morais. Unveiling the inner structure of PtPd nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(35):19461–19466, 2017.
- [6] I. Alencar, M. Hatori, G. G. Marmitt, H. Trombini, P. L. Grande, J. F. Dias, R. M. Papaléo, A. Mücklich, W. Assmann, M. Toulemonde, and C. Trautmann. Nanoparticle emission by electronic sputtering of CaF_2 single crystals. *Applied Surface Science*, 537:147821, 2021.
- [7] R. Megginson, F. Grillo, S. M. Francis, V. Z. C. Paes, H. Trombini, P. L. Grande, A. K. Rossall, J. A. Van Den Berg, and C. J. Baddeley. Thermal behaviour of Cu and Au nanoparticles grown on CeO_2 thin films. *Applied Surface Science*, 575:151656, 2022.

- [8] H. Trombini, G. G. Marmitt, I. Alencar, D. L. Baptista, S. Reboh, F. Mazen, R. B. Pinheiro, D. F. Sanchez, C. A. Senna, B. S. Archanjo, et al. Unraveling structural and compositional information in 3D FinFET electronic devices. *Scientific Reports*, 9:11629, 2019.
- [9] H. Trombini, I. Alencar, G. G. Marmitt, R. Fadanelli, P. L. Grande, M. Vos, and J. G. England. Profiling As plasma doped Si/SiO₂ with molecular ions. *Thin Solid Films*, 692:137536, 2019.
- [10] T. S. Avila, P. F. P. Fichtner, A. Hentz, and P. L. Grande. On the use of MEIS cartography for the determination of Si_{1-x}Ge_x thin-film strain. *Thin Solid Films*, 611:101–106, 2016.
- [11] Trombini H., P. L. Grande, A. Hentz, M. Vos, and A. Winkelmann. A comparison of the analysis of non-centrosymmetric materials based on ion and electron beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 431:31–37, sep 2018.

M. Ćosić and M. Hadžijojić

Laboratory of Physics, Vinča Institute of Nuclear Sciences - National Institute of the
Republic of Serbia, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia, e-mail:
mcosic@vinca.rs

Abstract: The main goal of our analysis is to show that the shape of the angular distributions can be used to study 2D materials. For this kind of systems, angular distributions contain lines along which large yield dominantly determine their shape. We focus on the relationship between the reduced interaction potential and the shape of the rainbow pattern. Metamorphoses of the rainbow pattern in the impact parameter plane were investigated and attributed to the bifurcations of the critical points of the rainbow line curvature. It will be shown that the impact parameter rainbow vertices are connected with the corresponding cusps of rainbows in the scattering angle plane, and their bifurcations will be analyzed in detail.

The transverse plane of the Cartesian coordinate system was attached to the graphene plane. The beam direction is specified by polar and azimuthal angles θ , and Φ . The proton-carbon interaction potential was obtained by thermally averaging Doyle-Turner's potential [1]. The following expression gives the resulting interaction potential in atomic units

$$V_{th}(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^4 \frac{\alpha_k}{\sqrt{|\det \boldsymbol{\Omega}_k|}} \exp \left[-\frac{1}{2} \boldsymbol{\rho}^T \cdot \boldsymbol{\Sigma}^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho} \right], \quad (1)$$

where $\boldsymbol{\rho}$ is the ion-carbon separation vector, α_k and β_k , ($k = 1, \dots, 4$) are carbon's fitting parameters, $\boldsymbol{\Omega}_k = \beta_k / 16\pi^2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma}$, while $\boldsymbol{\Sigma}$ is a covariance matrix of atom thermal displacements [2]. The ion-graphene interaction potential energy is given by the following sum

$$U(\mathbf{r}) = \sum_n V_{th}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (2)$$

ranging over all atoms contributing significantly to the scattering process. Note that potential $U(\mathbf{r})$ is negligible outside an interval $z \leq |z_m|$ called the interaction interval. Planes at $z = \pm z_m$ are called the impact parameter plane and the exit plane, respectively.

The scattering of the classical particles is described by Newton's equations that read

$$m_i \frac{d}{dt} \mathbf{v} = -\nabla U(\mathbf{r}), \quad (3)$$

where m_p is proton mass, $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ is its velocity vector, and t is the time. For parallel, monochromatic proton beam of kinetic energy E_k , the appropriate initial conditions for solving Eq. (3) are $\mathbf{r}(0) = (b_x, b_y, -z_m)$, $\mathbf{v}(0) = \sqrt{2E_k/m_p} (\sin \theta \cos \Phi, \sin \theta \sin \Phi, \cos \theta)$, with uniform distribution of impact parameters $\mathbf{b} = (b_x, b_y)$. In the exit plane, scattering angles are given by relations $\tan \theta_x = v_x/v_z$, and $\tan \theta_y = v_y/v_z$. The differential cross-section $\sigma_{\text{diff}}(\boldsymbol{\theta}; \boldsymbol{\theta}, \Phi)$ is given by the relation [2]

$$\sigma_{\text{diff}}(\mathbf{b}; \boldsymbol{\theta}, \Phi) = \frac{\{1 - \sin^2 \theta_x(\mathbf{b}) \sin^2 \theta_y(\mathbf{b})\}^{3/2}}{\cos \theta_x(\mathbf{b}) \cos \theta_y(\mathbf{b})} \frac{1}{|\det \mathbf{J}(\mathbf{b}; \boldsymbol{\theta}, \Phi)|}, \quad (4)$$

where $\mathbf{J}(\mathbf{b}; \boldsymbol{\theta}, \Phi)$ is the Jacobian of map $\mathbf{b} \rightarrow \boldsymbol{\theta}$. Note that σ_{diff} is infinite along lines satisfying the following equation

$$\det \mathbf{J}(\mathbf{b}; \boldsymbol{\theta}, \Phi) = 0, \quad (5)$$

called impact parameter rainbows. Their images in the exit plane are called angular rainbows.

When E_k is sufficiently large, the momentum approximation gives an excellent approximation of the scattering process. In the coordinate system attached to the proton beam, the closed form of the scattering law is given by the following expression

$$\boldsymbol{\theta} = -\frac{1}{2E_k} \nabla_{\mathbf{b}} \varphi(\mathbf{b}), \quad (6)$$

where $\nabla_{\mathbf{b}}$ is the transverse gradient, while $\varphi(\mathbf{b})$ is the reduced potential defined by the following integral

$$\varphi(\mathbf{b}) = \int_{-\infty}^{\infty} U(\mathbf{b}, z) dz. \quad (7)$$

The rainbow condition (5) reduces to

$$\det \mathbf{H}_\varphi(\mathbf{b}) = 0, \quad (8)$$

where \mathbf{H}_φ is a Hessian matrix of the reduced potential.

Figures 1(a) and (b) show calculated angular distributions of transmitted protons for $\Phi = 0$, $\theta = 0$, and 600. For $\theta = 0$. The distribution consists of the inner hexagonal part – whose enlarged view is shown in inset 1(a') – and the outer circular part. The inner part reflects C_6 symmetry of the reduced potential, while the outer part reflects the spherical symmetry of the potential in the proximity of the carbon atoms [16]. For $\theta = 600$ mrad, the inner part of the distribution gets elongated in the vertical directions while the outer circular region splits into two elliptical regions.

Black and blue lines in Fig. 1 show rainbows obtained by solving Eqs. (5) and (8). The rainbow pattern for $\theta = 0$ consists of two lines. The inner line has the shape of a hexagon with a curve homomorphic to the equilibrium set of the degenerate butterfly catastrophe F_5 at its corners [3, 4], while the outer rainbow is a circle. For $\theta = 600$ mrad, the inner rainbow pattern consists

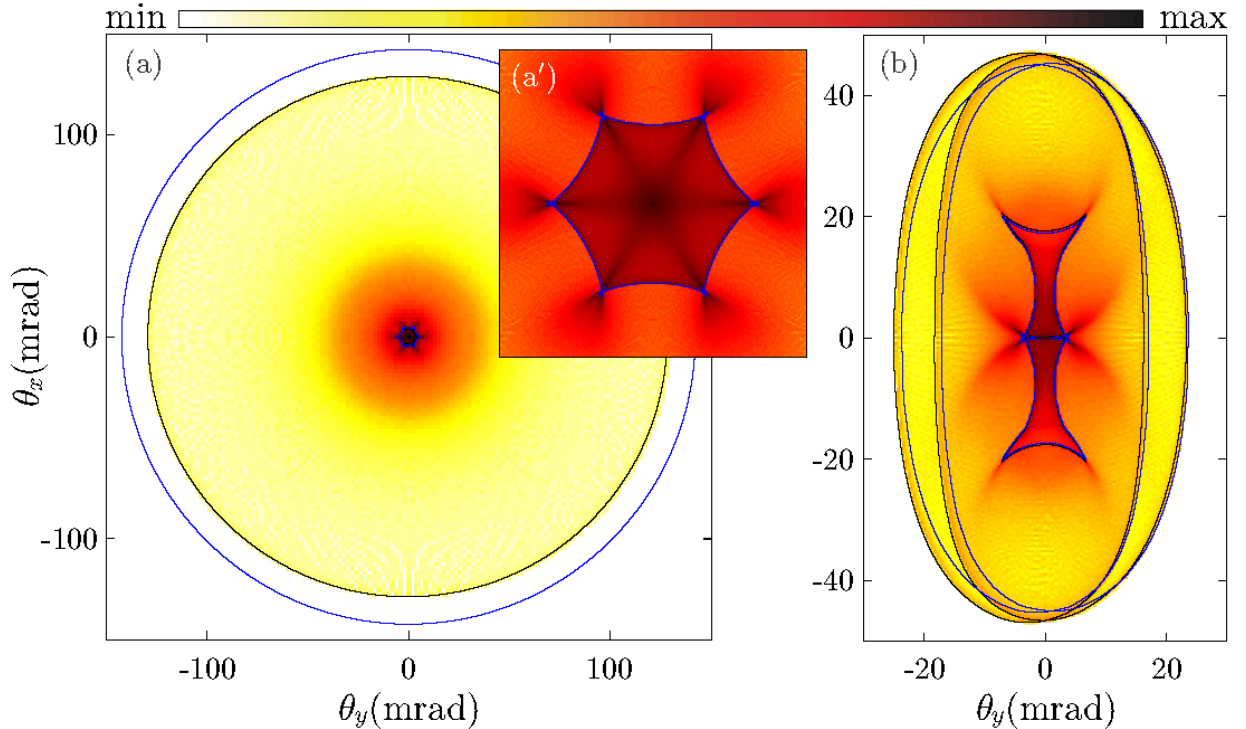


FIG. 1. Angular distributions in the exit plane for graphene tilted by (a) $\theta = 0$, and (b) $\theta = 600$ mrad. (a') An enlarged view of the central part of the distribution. Black and blue lines show rainbows obtained by solving Eqs. (5) and (8), respectively.

of a hexagonal line elongated vertically. Four out of six of its butterflies were transformed into cusps. The outer rainbow pattern consists of two elliptical lines. It is evident that exact and impulse approximation rainbows completely determine the shape of the angular distributions. For simplicity, we will study the metamorphoses of the rainbow pattern using the momentum approximation.

The black lines in Fig. 2(a) show the rainbow pattern in the scattering angle plane for $\theta = 0$ mrad. The inner pattern consists of the hexagonal line \bar{I} while the outer pattern consists of the circular line \bar{O} . The upper inset gives an enlarged view of butterflies $F_5^{(1)}, \dots, F_5^{(6)}$ belonging to line \bar{I} . The lower inset shows the enlarged view of the line \bar{I} in the vicinity of the butterfly $F_5^{(6)}$. Rainbows partition the scattering angle plane into regions colored according to the relative multiplicity of its points. Multiplicities, ranging from zero up to eight, are indicated with a different tone of the red color. Note that rainbows are boundaries at which multiplicity changes locally by two. The exterior of the curve \bar{O} has the lowest multiplicity of 0, while points in its interior have a multiplicity of 4. This indicates that rainbow \bar{O} is most probably composed of two overlapped lines. Most points inside the line \bar{I} have multiplicity six. The lower inset reveals that points inside the middle cusp have multiplicity 8. This explains why butterflies are the most prominent features of angular distribution.

The black lines in Fig. 2(a') show the corresponding rainbow pattern in the impact parameter plane. Each unit cell contains one copy of the rainbow pattern that consists of the line I and two lines O and O' enclosing atoms. The scattering law (6) maps line I to \bar{I} while both lines O and O' are mapped to \bar{O} , thus proving its double degeneracy. Lines in Fig. 2(a') separate areas of positive and negative potential curvature colored blue and red, respectively. Interiors of rainbows must contain extremum point of the potential φ .

Vertices of rainbows in Fig. 2(a') are shown by white dots. Irreducible vertices of the I are a, c, d and e . Points a , and d , are minima of the curvature, while points c and e are maxima. Between each max-min pair, the curvature has an inflection point. Four inflection points, vital for our analysis, are by the yellow points and labeled $b, b', -b$, and $-b'$. Note that minima a , and d of the line I are mapped to the butterfly cusps of the line \bar{I} (points \bar{a} and \bar{d}), while maxima c and e are mapped to the curvature minima of the line \bar{I} at centers of hexagon sides (points \bar{c} and \bar{e}). The inflection points $\pm b$, are mapped to the two side cusps of the butterfly $F_5^{(1)}$.

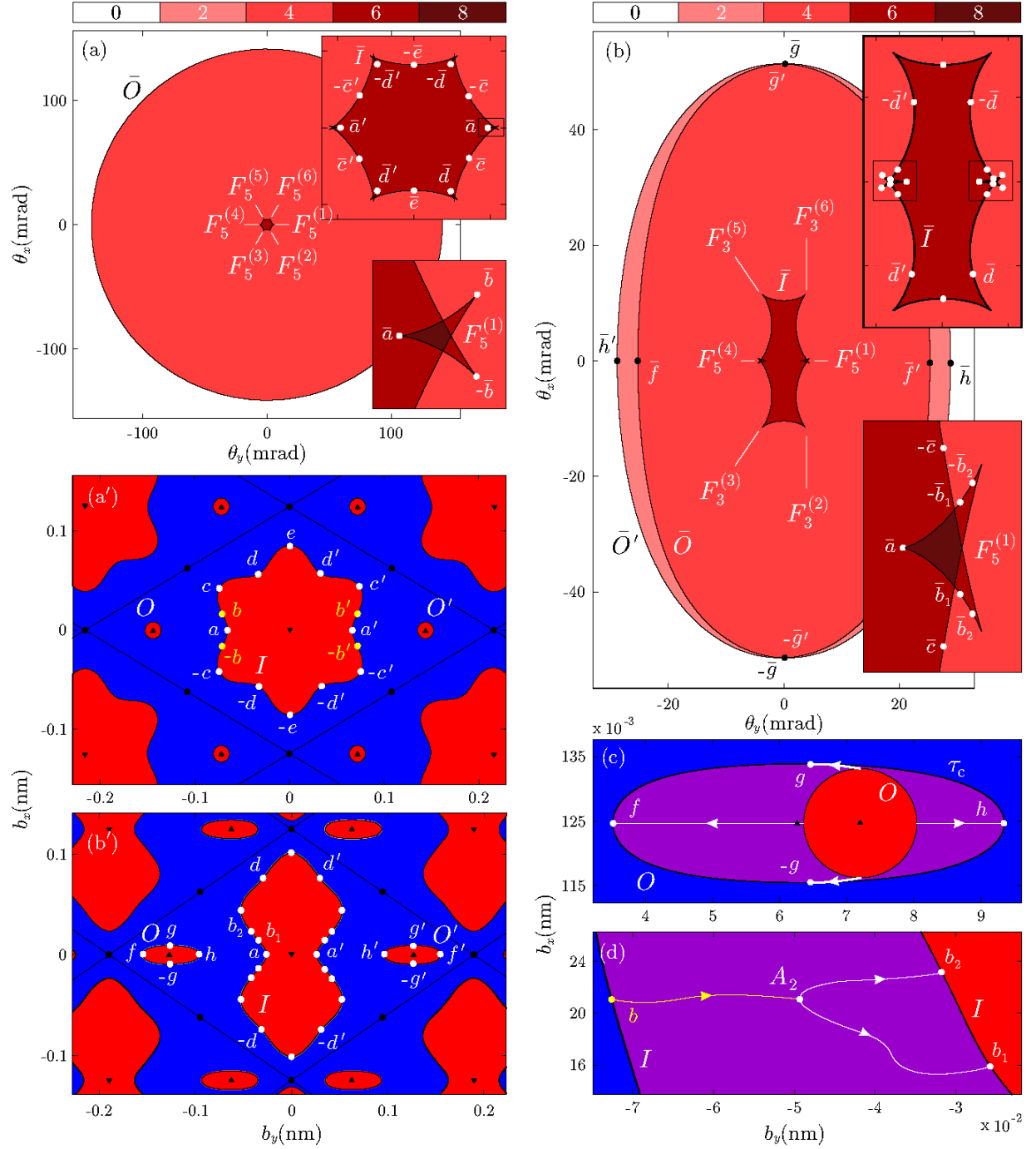


FIG. 2. (a), (b) Rainbows in the exit plane for $\theta = 0$, and $\theta = 500$ mrad. Multiplicities of points are coded according to shown colorbar. (a'), (b') The corresponding rainbow patterns in the impact parameter plane. Dashed black lines show the boundaries of the graphene unit cell. (c), (d) Bifurcations of vertices of rainbows O and I , respectively. Symbols \blacktriangle , \blacktriangledown , and \bullet mark maxima, minima, and saddles of the reduced potential.

For $\theta = 500$ mrad circular rainbow \bar{O} transforms into two elliptical lines \bar{O} and \bar{O}' each having four vertex points. The irreducible vertices are labeled f , g , and h . Their trajectories obtained for different values of the tilt angle θ are shown in Fig. 2(c). This Fig. reveals that these vertices are created simultaneously for infinitesimal change of the tilt angle $\theta = 0$ mrad. This process can be understood as a bifurcation of the conic section that transforms a circle into an ellipse.

The inner rainbow \bar{I} undergoes a more elaborate transformation. Its butterflies $F_5^{(2)}$, $F_5^{(3)}$, $F_5^{(5)}$, and $F_5^{(6)}$ are transformed into the cusps labeled $F_3^{(2)}$, $F_3^{(3)}$, $F_3^{(5)}$, and $F_3^{(6)}$. The increase of the tilt angle moves the central cusp and the nearest side cusp of each butterfly to approach each other. For $\theta = 234.6$ mrad, they undergo a saddle-node bifurcation that annihilates them, leaving one cusp in the place of the original three. The described unfolding occurs without alteration of the corresponding vertex structure in the vicinity of point d and its symmetrical equivalents. For $\theta = 0$ mrad, this point was associated with the central cusp of the pattern $F_5^{(2)}$. For $\theta = 234.6$ mrad, it is mapped to the double degenerate singular point created by the annihilation of two cusp singularities. After unfolding, vertex d is mapped to the point \bar{d} located to the right of the remaining cusp of the pattern $F_3^{(2)}$. Note that this behavior is characteristic of the unfolding of the defective catastrophe F_5 into F_3 .

Figure 2(b') show two vertex points b_1 , and b_2 at the place of the original point b . The evolution of point b in detail and obtained trajectory is displayed in Fig. 2(d). It shows that for $\theta = 444.9$ mrad, inflection point b becomes the degenerate critical point and bifurcates into critical point pair. The lower inset in Fig. 2(b) shows that points b_1 , and b_2 are mapped to points \bar{b}_1 , and \bar{b}_2 located near the vertex and cusp singular point of the butterfly pattern $F_5^{(1)}$.

REFERENCES

- [1] P. Doyle and P. Turner, Acta Cryst. A24, 390 (1968).
- [2] M. Ćosić, M. Hadžijojić, S. Petrović, R. Rymzhanov, and S. Bellucci, Carbon 145, 161 (2019).
- [3] V. I. Arnold, Catastrophe Theory (Springer-Verlag, 1986).
- [4] J. Callahan, The American Mathematical Monthly 84, 765 (1977).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СИГНАЛОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ПИКОВ
УПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
DETERMINATION OF SIGNAL INTENSITIES IN THE ELASTIC PEAK ELECTRON
SPECTROSCOPY

В.П. Афанасьев¹, Д.С. Ефременко², Л.Г. Лобанова¹
V.P. Afanas'ev¹, D.S. Efremenko², L.G. Lobanova¹

¹ НИУ «МЭИ», ул. Красноказарменная 14, Москва, Россия, v.af@mail.ru
² Германский центр авиации и космонавтики, Оберпфaffenхофен, Германия

Abstract: Quantitative method of elastic peak electron spectroscopy (EPES) signal processing is constructed. On a base of boundary problem solving by means of invariant imbedding method in small-angle approximation EPES signal intensities are determined. Analytical results are verified on a base on comparison with numerical simulation results obtained by discrete ordinates method (DOM).

Углеродные покрытия используются с целью упрочнения инструментов, в инфракрасной технике и т. д. Анализ подобных покрытий представляет интерес для решения тритиевой проблемы в установках управляемого термоядерного синтеза.

Традиционными методами определения содержания изотопов водорода в приповерхностных слоях являются: метод быстрых атомов отдачи – ERD (Elastic Recoil Detection), метод ядерных реакций – NRA (Nuclear Reaction Analysis) и вторично ионная масс спектроскопия – ВИМС [1].

Альтернативой указанным методам является Спектроскопия Пиков Упруго Отраженных Электронов – СПУОЭ [2–10]. Важными преимуществами СПУОЭ является возможность ее реализации на серийно выпускаемом оборудовании и возможность построения количественной методики. В [8] для анализа содержания водорода и дейтерия в H₂O и D₂O использовалось оборудование, обладающее далеко не рекордными характеристиками по энергетическому разрешению. СПУОЭ анализ легкой компоненты соединения обладает тем преимуществом, что энергетический сдвиг такого пика максимален. Потеря энергии электрона массой m , падающего на исследуемую мишень с энергией E_0 и отраженного от ядра массой M в направлении θ , следующая из классических законов сохранения энергии и импульса, имеет вид:

$$\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos \theta). \quad (1)$$

Как следует из (1) ΔE максимальна для минимальных масс ядер – M .

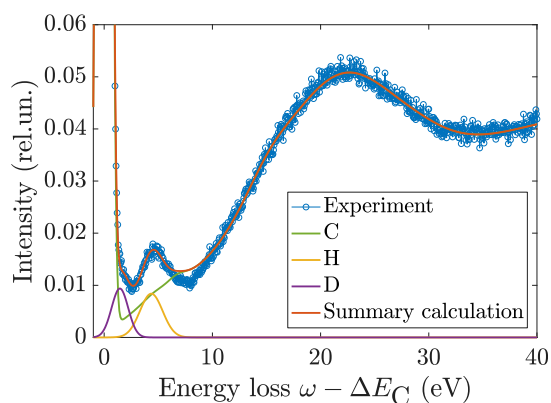


Рис. 1. Спектр REELS углеводородной пленки, содержащей протоны и дейтоны. $E_0 = 3$ кэВ. Угол падения $\theta_0 = 60^\circ$, угол отражения $\theta = 51^\circ$, азимутальный угол $\varphi = 120^\circ$.

На рис. 1 представлен энергетический спектр электронов, отраженных от углеводородной мишени, содержащей протоны и дейтроны. Для проведения процесса вычитания фона электронов, потерявших энергию только в процессах неупругого рассеяния, необходима регистрация спектра в области потерь энергии до 100 эВ. Регистрация более широкой области потерь энергии позволяет повысить точность процедуры вычитания фона.

На рис. 1 не полностью представлен пик электронов, упруго отраженных от ядер углерода. Интенсивность пика пропорциональна сечению упругого рассеяния, которое для С примерно в 36 раз больше чем для Н и D. Спектральная регистрация пика углерода необходима для вычисления относительной интенсивности пиков водорода и углерода, а, следовательно, и их относительных концентраций.

Цель данной работы заключается в развитии количественных методов расчета концентраций компонент исследуемого образца с последовательным учетом процессов многократного упругого рассеяния электронов, формирующих пики. Граничная задача для уравнения переноса решается методом инвариантного погружения. В отличие от подходов, используемых в работах Амбарцумяна и Чандрасекара [11–13], для функции отражения $R_j(s, \mu_0, \mu)$ получаем интегро-дифференциальное уравнение типа Ляпунова:

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} + 1\right) \left(\frac{1}{\mu_0} + \frac{1}{\mu}\right) R_j(s, \mu_0, \mu) = \beta_j x_j(\mu_0, \mu) + \int_{-1}^0 R_j(s, \mu_0, \mu') x(\mu', \mu) \frac{d\mu'}{\mu'} + \int_0^1 x(\mu_0, \mu') R_j(s, \mu', \mu) \frac{d\mu'}{\mu'}, \quad (2)$$

где μ_0, μ – косинус угла падения и отражения соответственно; s – пробег электрона в мишени; $x(\mu_0, \mu)$ – нормированное на единицу дифференциальное сечение упругого

рассеяния; $\beta_j = \frac{n_j \sigma_{elj}}{\sum_k n_k \sigma_{elk}}$; n_j – концентрация j -го компонента мишени; σ_{elj} – интегральное сечение упругого рассеяния j -ой компоненте; $\sum_j \beta_j = 1$.

Особенностью уравнения (2) является отсутствие в нем нелинейного слагаемого, так как трехкратное рассеяние на большой угол приведет в соответствии с (1) к потере энергии, кратно превышающей ту, что соответствует положению j -ого упругого пика в энергетическом спектре. Таким образом, точное решение задачи об определении интенсивности пика упруго отраженных электронов базируется на решении относительно простого, линейного, интегро-дифференциального уравнения. Отметим, что это не первая ситуация, когда метод инвариантного погружения приводит к линейному уравнению. Примером здесь является решение граничной задачи для уравнения Ландау [14].

Подчеркнем, что (2) это уравнение, описывающее чисто упругое рассеяние. Решение уравнения (2) будем искать на основе двух подходов: первый развит в [15], второй или ОКГ метод представлен в [16,17]. Цель указанных подходов заключается в определении метода аналитического продолжения интегральных слагаемых (2) на область $-1 \leq \mu' \leq 1$, где определены полиномы Лежандра.

Далее рассмотрим решения в ситуации азимутально симметричного рассеяния. Решение уравнения (2) на основе подхода [15] имеет вид:

$$R_1(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0) P_l(\mu) \left[(x^l - 1) e^{-\frac{s}{\alpha}(1-x^l)} + e^{-\frac{s}{\alpha}} \right]. \quad (3)$$

Решение того же уравнения методом ОКГ [16,17], практически точно описывающее Pass Length Distribution Function, имеет вид:

$$R_2(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \frac{1}{s} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0) P_l(\mu) \left[e^{-(1-x^l)s} - e^{-s} \right]. \quad (4)$$

Подчеркнем, что с помощью формулы (4) можно описывать только суммарный по компонентам соединения поток электронов, вышедших в вакуум без неупругих потерь энергии.

Последовательное решение (2) на основе метода [15] соответствует $\alpha = 1$ в уравнении (3). Вариация подгоночного параметра α позволит добиться наиболее адекватного совпадения расчетов на основе (3) как с расчетами на основе (4), так и с результатами численного решения уравнения (2) методом дискретных ординат (Discrete Ordinate Method – DOM). Указанное совпадение наблюдается при $\alpha = 2$. Важно, что параметр α не зависит от геометрии рассеяния, энергии и вида атома, на котором происходит рассеяние.

В настоящей работе определяется погрешность расчетов, выполненных с использованием формулы (3), на основе сравнения с численным решением (2) с помощью DOM. Представлены угловые распределения упруго отраженных электронов, позволяющие установить геометрию, при которой погрешность расчетов минимальна.

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете «МЭИ» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0016.

- [1] T.Schwarz-Selinger, A. von Keudell, W.Jacob, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3988.
- [2] M.Vos, G.P.Cornish, E.Weigold, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 3831.
- [3] M.Vos, M.R.Went, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 205407.
- [4] M.R.Went, M.Vos, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 072104.
- [5] B.Lesiak, A.Jablonski, Z.Prussak, P.Mrozek, *Surf. Sci.* 223 (1989) 213.
- [6] W.Werner, C.Tomastik, T.Cabela, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 113 (2001) 127.
- [7] I.A.Kostanovskiy, V.P.Afanas'ev, D.Naujoks, M.Mayer, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 202 (2015) 22.
- [8] F.Yubero, K.Tokesi, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 084101.
- [9] M.Vos, *Ultramicroscopy* 92 (2002) 143.
- [10] G.Orosz, G.Gergely, M.Menyhard, J.Tóth, D.Varga, B.Lesiak, A.Jablonski, *Surf. Sci.* 544 (2004) 566.
- [11] В.А.Амбарцумян, *Изв. АН СССР. Серия геогр. и геофиз.* 97 (1942) 3.
- [12] В.А.Амбарцумян, *ЖЭТФ* 13 (1943).
- [13] С.Чандрасекар, *Перенос лучистой энергии*, М: ИЛ, 1953.
- [14] V.P.Afanas'ev, *Z. Phys. B* 92 (1993) 199.
- [15] V.P.Afanas'ev, D.Naujoks, *Z. Phys. B. Cond. Mat.* 84 (1991) 397.
- [16] V.P.Afanas'ev, P.S.Kaplya, E.D.Lisitsyna, *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 10 (2016) 326.
- [17] V.P.Afanas'ev, D.S.Efremenko, P.S.Kaplya, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 210 (2016) 16.

ОТРАЖЕНИЕ ЛЕГКИХ ИОНОВ ОТ ТВЕРДЫХ ТЕЛ LIGHT IONS REFLECTION FROM SOLIDS

В.П. Афанасьев¹, Л.Г. Лобанова¹, В.И. Шульга²
V.P. Afanas'ev¹, L.G. Lobanova¹, V.I. Shulga²

¹ НИУ «МЭИ», ул. Красноказарменная 14, Москва, Россия, lidialobanova3@gmail.com

² НИИЯФ МГУ, Ленинские горы 1, Москва, Россия

Abstract: An analytical method for describing the interaction of light ions with a solid is constructed. A critical review of existing analytical theories is carried out. The obtained results are compared with the results of numerical modeling and experimental data.

Методы, основанные на расшифровке энергетических спектров легких ионов, отраженных от исследуемых образцов, широко используются для определения компонентного и послойного состава поверхности твердых тел: Rutherford Back Scattering – RBS; методы, основанные на анализе спектров ионов кэВных энергий – Low Energy Ion Spectroscopy – LEIS; Ion Scattering Spectroscopy – ISS. Решение задач, с удовлетворительной точностью описывающее отражение легких ионов от конструкционных материалов, представляет интерес для решения проблем первой стенки термоядерных реакторов.

Интенсивное экспериментальное и теоретическое исследование процессов взаимодействия легких ионов с твердыми телами велось в 70-ые и 80-ые годы XX века. Результат этих исследований представлен в монографиях Курнаева, Машковой и Молчанова [1,2]. В [1,2] представлен подробный обзор экспериментальных методов исследования, теоретические модели и численные коды, используемые для описания процессов рассеяния ионов от твердых тел.

В настоящей работе стоит теоретическая модель отражения легких ионов от твердых тел. В основе модели лежит аналогия процессов упругого рассеяния электронов и легких ионов, что позволяет использовать в задачах ионного рассеяния эффективную количественную ОКГ модель [3], прекрасно зарекомендовавшую себя в задачах электронного рассеяния [4]. Запишем распределение отраженных ионов по длине пробега в мишени:

$$R(s, \mu_0, \mu, \varphi) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \frac{1}{s} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \mu + \sqrt{1 - \mu_0^2} \sqrt{1 - \mu^2} \cos \varphi) \left[e^{-(1-x^l)s} - e^{-s} \right], \quad (1)$$

где μ_0 и μ – косинусы полярных углов влета и вылета иона из мишени, отсчитываемые от нормали к поверхности, направленной вглубь мишени; φ – азимутальный угол; x^l – коэффициенты разложения нормированного на единицу дифференциального сечения

упругого рассеяния в ряд по полиномам Лежандра P_l ; s – пробег иона в мишени, измеренный в длинах свободного пробега между упругими соударениями.

Для описания процессов неупругого рассеяния ионов кэВных энергий, следуя традиции, будем использовать приближение Фоккера-Планка, которое позволяет записать формулу для функции отражения легких ионов, дифференциальную по углам рассеяния и энергии, с учетом зависимости сечений от энергии:

$$R(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \frac{(1-\Delta)^2}{\zeta \Delta \bar{\varepsilon}} e^{-\frac{A}{\sqrt{1-\Delta}}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \mu + \sqrt{1-\mu_0^2} \sqrt{1-\mu^2} \cos \varphi) \left[e^{\frac{(1-x^l)\zeta\Delta}{(1-\Delta)^{5/2}}} - e^{-\frac{\zeta\Delta}{(1-\Delta)^{5/2}}} \right], \quad (2)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – средние потери энергии ионов на единице длины (stopping power); $\Delta = \frac{E_0 - E}{E_0}$ – безразмерная потеря энергии; $\zeta = \frac{E_0}{\bar{\varepsilon} \cdot l_{el}}$ – безразмерный параметр, являющийся отношением величины $\frac{E_0}{\bar{\varepsilon}}$, имеющей смысл длины полного торможения иона в мишени, к l_{el} – длине свободного пробега между упругими соударениями; $e^{-\frac{A}{\sqrt{1-\Delta}}}$ – множитель, учитывающий перезарядку ионов при отрыве от поверхности мишени.

Используя формулу (1), найдем дифференциальную по углу вылета функцию отражения ионов:

$$R(\mu_0, \mu, \varphi) = \int_0^{R_0} R\left(\frac{x}{l_{el}}, \mu_0, \mu, \varphi\right) dx, \quad (3)$$

где R_0 – остаточный пробег иона. В рассматриваемой задаче $R_0 = \int_0^{E_0} dE / \bar{\varepsilon}(E) = 2E_0 / \bar{\varepsilon}(E_0)$.

Выполнив интегрирование (3) с учетом (1), получаем:

$$R(\mu_0, \mu, \varphi) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} e^{-\frac{A}{|\mu|}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \mu + \sqrt{1-\mu_0^2} \sqrt{1-\mu^2} \cos \varphi) \left\{ [C + \ln(2\zeta) - \text{Ei}(-2\zeta)] \delta_{l0} + \left[-\ln(1-x^l) - \text{Ei}(-2\zeta) + \text{Ei}(-2\zeta(1-x^l)) \right] \delta_{l \neq 0} \right\}, \quad (4)$$

где C – постоянная Эйлера; Ei – интегральная экспонента; множитель $e^{-\frac{A}{|\mu|}}$ учитывает зависимость интенсивности процесса перезарядки иона от угла вылета из мишени. Перезарядка ионов учитывается, если измеряется поток отраженных положительных ионов, если же измеряется суммарный по зарядовым фракциям поток отраженных ионов, то перезарядка не учитывается.

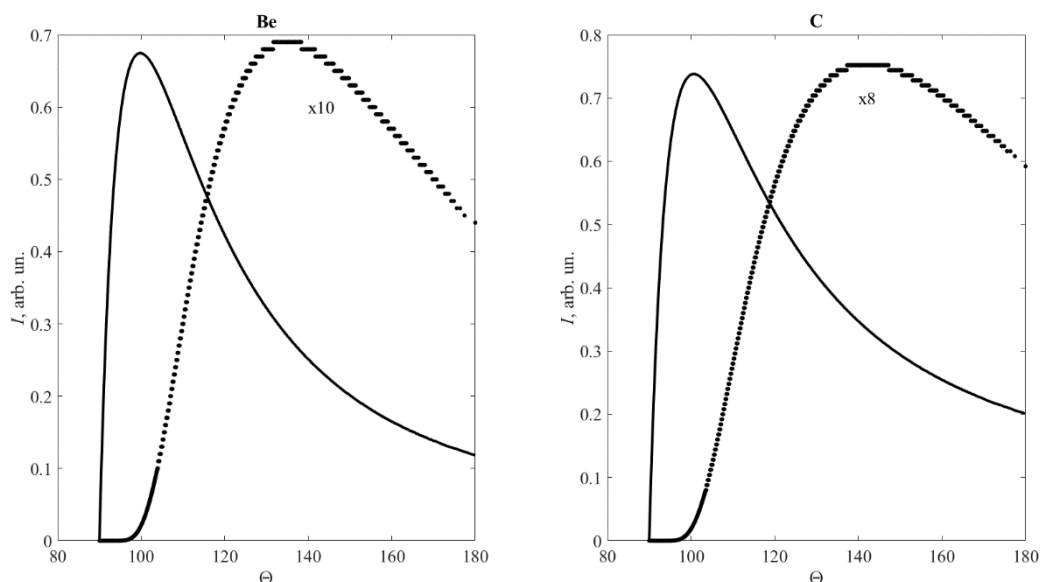


Рис. 1. Дифференциальные по углу рассеяния функции отражения протонов от бериллия ($E_0 = 1$ кэВ) и углерода ($E_0 = 500$ эВ). Сплошная линия – расчет без учета перезарядки, пунктир – расчет с учетом перезарядки. $\theta_0 = 70^\circ$. Расчет на основе (4).

Рис. 1 иллюстрирует различие в угловых распределениях для случаев наблюдения различных по зарядовому составу потоков отраженных протонов. По оси абсцисс отложены углы, отсчитываемые от нормали, направленной вглубь мишени.

Основными величинами, используемыми для расчёта как дифференциальных по углам, так и дифференциальных по углам и энергии спектров (формулы (2) и (4)), являются сечения упругого рассеяния и коэффициенты их разложений в ряд по полиномам Лежандра – x^l и параметр торможения ионов – R_0 . Величина R_0 определена на сайте NIST [5] и в таблицах Андерсена и Циглера [6]. На сайте NIST [5] величины R_0 и $\bar{\epsilon}$ приведены для энергий, начиная с 1 кэВ, в таблицах [6] – начиная с 10 кэВ. Для аналитического описания сечений упругого рассеяния авторы пользовались формулой Резерфорда, полученной в первом Борновском приближении для экранированного кулоновского потенциала; сечением, полученным в первом Борновском приближении для потенциала Kr-C и дифференциальным сечением, полученным на основе экранированного обратно квадратичного потенциала. Отметим, что в литературе отсутствуют рекомендации по выбору сечений, оптимальных для описания процесса упругого рассеяния с заданной энергией для заданной пары ион-атом. Отметим, что для уточнения параметра экранирования – $\eta = \left(\frac{\lambda_{ДБ}}{r_D}\right)^2$ в формуле Резерфорда, определяемого физически обоснованными величинами – длиной волны де Бройля налетающего иона $\lambda_{ДБ}$ и радиусом Дебая r_D , определяемым параметром $a = 0.8853 \cdot a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$ ($a_0 = 0.0529$ нм – первый Борковский радиус), в [7] утверждается, что точное решение уравнения

Шредингера для рассеяния (не первое Борновское приближение) указывает на необходимость использования параметра экранирования:

$$\eta_M = \eta \left(1.13 + 3.76 \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar c} \cdot \frac{c}{v} \right]^2 \right), \quad (5)$$

где c/v – отношение скорости света к скорости электрона.

Использование параметра η_M , превосходящего на порядки традиционный η , не приводит к удовлетворительному описанию процесса ионного рассеяния.

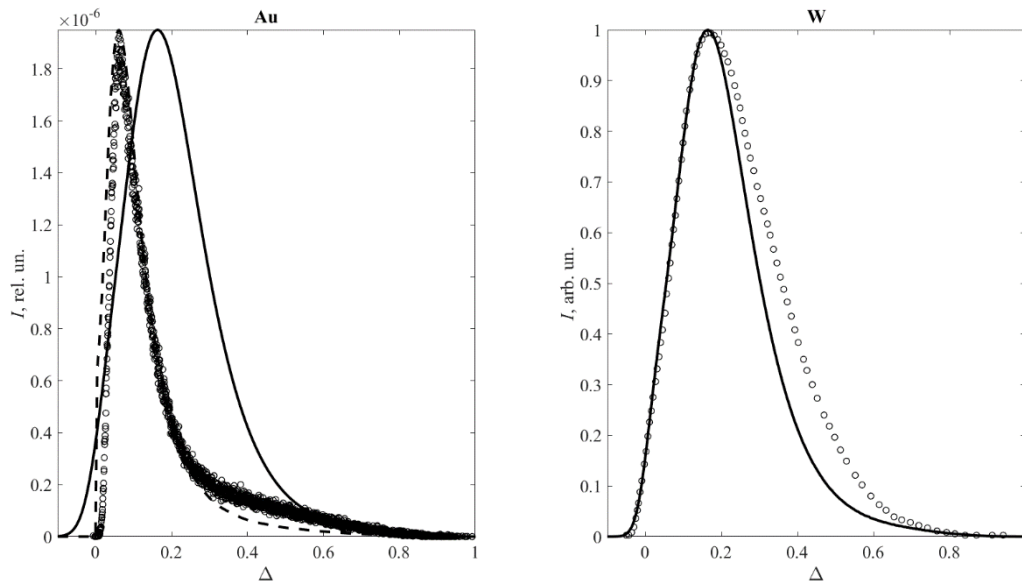


Рис. 2. Энергетические спектры протонов, отраженных от золотой (слева) и вольфрамовой мишени (справа). Начальная энергия $E_0 = 25$ кэВ, угол падения 71° , угол отражения 109° .

Сплошная линия – расчет на основе (2), значки – эксперимент [8,9]. Сплошные линии – расчет на основе данных [5], пунктирная линия – подгонка: значение stopping power уменьшено в 3.4 раза по сравнению с табличными данными [5,6].

При аналитической интерпретации энергетических спектров отраженных протонов, представленных на рис. 2, использовалась функция отражения (2), в которой при расчете коэффициентов x^l параметр экранирования соответствовал классической формуле $\eta = \left(\frac{\lambda_{ДБ}}{r_D} \right)^2$, сечения упругого рассеяния выбирались так, чтобы $\sigma_{el}(1 - x^l) = \sigma_{tr}$. Величина σ_{tr} определялась на основе формул, представленных в [10].

В настоящей работе на основе сравнения расчетов на основе (1), (2) и (4) с экспериментальными данными и результатами МК моделирования проводится критический анализ данных по сечениям упругого и неупругого рассеяния, представленных в литературе. Указываются модели рассеяния, использование которых ведет к значительным ошибкам при выполнении количественных оценок результатов многократного рассеяния.

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете «МЭИ» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0016.

- [1] В.А.Курнаев, Е.С.Машкова, В.А.Молчанов, Отражение легких ионов от поверхности твердого тела, М.: Энергоатомиздат, 1985.
- [2] E.S.Mashkova, V.A.Molchanov, Medium energy ion reflection from solids, A: North-Holland, 1985.
- [3] V.P.Afanas'ev, D.S.Efremenko, P.S.Kaplya, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 210 (2016) 16.
- [4] F.Salvat-Pujol, W.S.M.Werner, Phys. Rev. B 83 (2011) 195416.
- [5] <https://www.nist.gov/>
- [6] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The stopping and range of ions in solids, N. Y.: Pergamon Press, 1985.
- [7] H.A.Bethe, Phys. Rev. 89 (1953) 1256.
- [8] D.G.Bulgadaryan, D.N.Sinel'nikov, N.E.Efimov, V.A.Kurnaev, Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 84 (2020) 742.
- [9] D.Bulgadaryan, D.Sinelnikov, V.Kurnaev, N.Efimov, P.Borisyuk, Y.Lebedinskii, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 438 (2019) 54.
- [10] O.B.Firsov, Sov. Phys. JETP 34 (1958) 308.

ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ И АТОМОВ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ

INTERACTION POTENTIALS OF PROTONS AND HYDROGEN ATOMS WITH METALS

А.Н. Зиновьев, П.Ю. Бабенко, В.С. Михайлов,
A.N. Zinoviev, P.Yu. Babenko, V.S. Mikhailov,

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021, ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: zinoviev@inprof.ioffe.ru*

It is shown that taking into account the screening of the charge of an incident particle in a metal allows to explain the difference between the interatomic interaction potentials obtained in the framework of the density functional theory for the gas phase and the potentials obtained by the authors when processing the experimental data on the backscattering of atomic particles from the gold surface. The effect of screening in the potential on the angular distributions of atomic particles after passing through thin films of matter and on nuclear stopping power is shown.

При движении ионов в плазме твердого тела их электрическое поле дополнительно экранируется, поэтому эффективность взаимодействия с атомами мишени должна уменьшаться. В [1] были выведены также формулы для флуктуаций плотности окружающего ион индуцированного заряда. В обзоре Дедкова [2] получены общие выражения для короткодействующей части экранированного потенциала (с учетом собственных электронов).

Запишем потенциальную энергию в виде:

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} - Z_1 N_2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} r^2 dr \cdot \sin\theta d\theta d\varphi \quad (1)$$

где второй член - энергия взаимодействия между зарядом Z_1 и электронами второй частицы, N_2 - число электронов. Запишем $\rho(r)$ в виде [2]:

$$\rho(r) = \frac{N_2}{4\pi a^2 r} \sum_{i=1}^3 A_i B_i^2 \exp\left(-B_i \frac{r}{a}\right)$$

где A_i и B_i - коэффициенты разложения в потенциале Мольера [3], a - константа экранирования.

Подставляя $\rho(r)$, записывая $|\vec{R} - \vec{r}| = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\theta}$ и интегрируя по θ и φ имеем:

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} - \frac{Z_1 N_2}{2R a^2} \sum_{i=1}^3 A_i B_i^2 \int_0^\infty dr \exp\left(-B_i \frac{r}{a}\right) (R + r - |R - r|)$$

Разбивая интеграл на две части $r < R$ и $r > R$ получаем:

$$U(R) = \frac{Z_1(Z_2 - N_2)}{R} + \frac{Z_1 N_2}{R} \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-B_i \frac{R}{a}\right) \quad (2)$$

В итоге нами получена формула, аналогичная предложенной в [4].

На рис. 1 представлены потенциалы для системы H-Au полученные в рамках DFT приближения для газовой фазы и потенциал, описанный формулой (1). Как видно они неплохо согласуются. На рис. 1 представлены также потенциалы атомная частица-твердое тело, полученные нами из экспериментальных данных об энергетических спектрах и угловых зависимостях обратно рассеянных частиц [5], а также из анализа угловых распределений частиц, прошедших тонкую пленку золота [6]. Как видно, потенциал взаимодействия ион - твердое тело заметно отличается от потенциала, описывающего столкновения в газовой фазе.

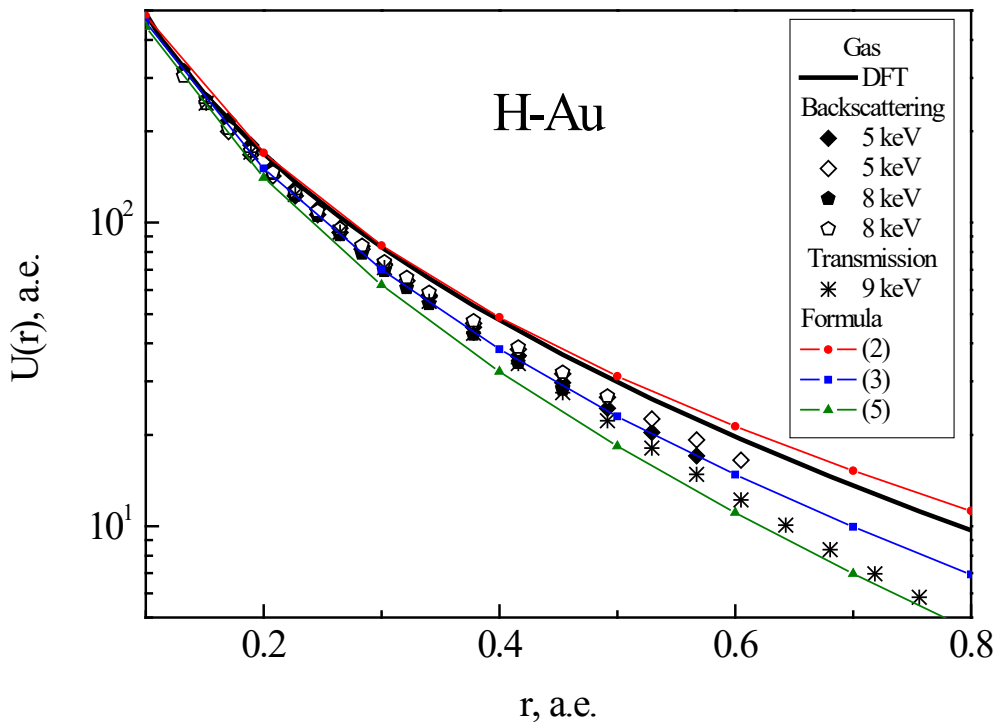


Рис. 1. Потенциал межатомного взаимодействия в зависимости от расстояния. Система H-Au. Приведен потенциал DFT для газовой фазы. Точками показаны данные из работ [5,6]. Линии с точками расчет по формулам (2,3,5).

В случае взаимодействия иона в твердом теле кулоновский заряд иона экранирован электронами проводимости и потенциал иона может быть записан в виде:

$$U_1(R) = \frac{Z_1}{R} \exp\left(-\frac{R}{R_D}\right)$$

где R_D - длина экранирования Дебая [7]. Для золота $R_D=1.358$ а.е. Заменяя в формуле (1) кулоновский потенциал на потенциал экранированного кулоновского заряда и проводя аналогичное интегрирование получаем потенциал взаимодействия иона, экранированного электронами проводимости, с решеткой металла (см. рис. 1):

$$U(R) = \frac{Z_1(Z_2 - N_2)}{R} \exp\left(-\frac{R}{R_D}\right) + \frac{Z_1 N_2}{R} \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-B_i \frac{R}{a}\right) \exp\left(-\frac{R}{R_D}\right) \quad (3)$$

В случае атома водорода заряд ядра протона экранируется связанным электроном. В книге [8] для потенциала атома водорода получено выражение:

$$U_2(R) = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{a_B}\right) \exp\left(-\frac{2R}{a_B}\right) \quad (4)$$

здесь радиус Бора $a_B=1$ в атомных единицах. Заменяя в формуле (2) член Z_1/R во втором слагаемом на $U_2(R)$ и учитывая, что $Z_2 = N_2$, получаем выражение для потенциала взаимодействия нейтрального атома с решеткой твердого тела:

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-B_i \frac{R}{a}\right) \exp\left(-\frac{2R}{a_B}\right) \left(1 + \frac{R}{a_B}\right) \quad (5)$$

Как видно из рис. 1, потенциалы, учитывающие экранировку, неплохо описывают экспериментальные данные.

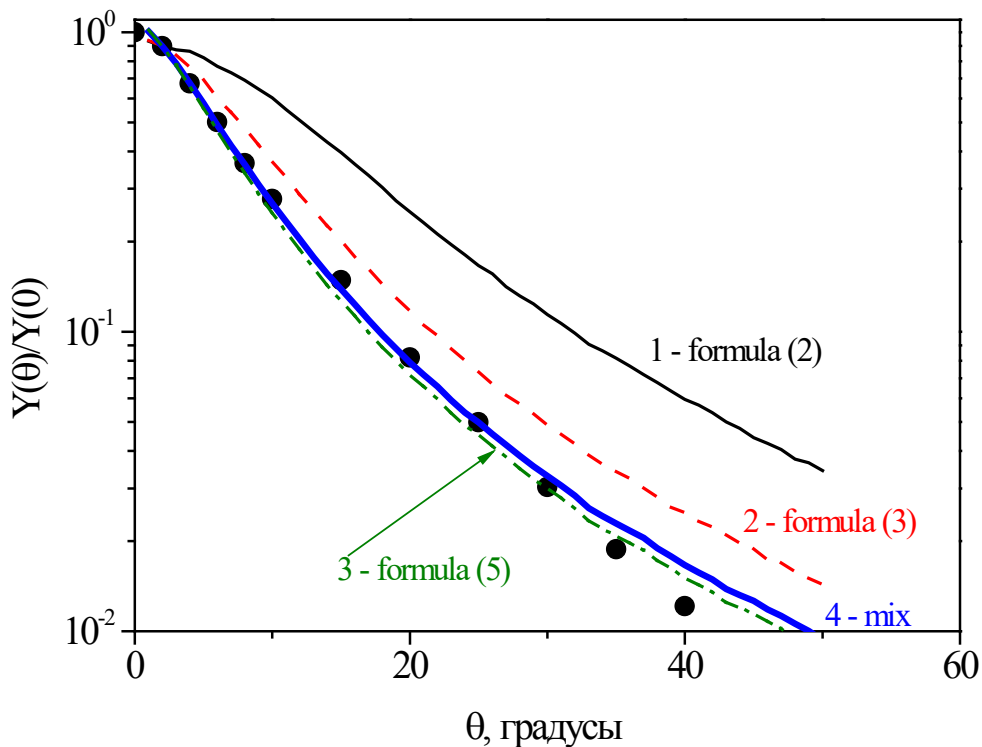


Рис. 2. Угловое распределение частиц, прошедших тонкую пленку золота. Точки - эксперимент [9]. Линии - наш расчет для потенциалов (2,3,5). Жирная линия - расчет для композитного пучка с содержанием нейтральных атомов 87.5%.

Для проверки полученных результатов мы провели моделирование угловых зависимостей частиц, прошедших тонкую пленку золота толщиной 143 \AA с начальной энергией 9 кэВ, используя потенциалы (2,3,5). Результаты моделирования приведены на рис. 2. Согласно работе [10] доля вышедших нейтральных атомов при начальной энергии 9 кэВ составляет 87.5%. Расчет для композитного пучка представлен на рис. 2 жирной линией и хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Показано, что учет эффектов экранирования заряда налетающей частицы позволяет объяснить различие потенциалов межатомного взаимодействия, полученных в рамках теории функционала плотности для газовой фазы и потенциалов, полученных авторами при обработке экспериментальных данных обратного рассеяния атомных частиц от поверхности твердого тела.

Показано влияние экранировки в потенциале на угловые распределения атомных частиц после прохождения тонких пленок вещества.

Учет экранировки в потенциале влияет также на расчет ядерных тормозных способностей при торможении частиц в материалах.

1. P.M. Echenique, F. Flores, R.H. Ritchie, *Solid State Phys.* 43 (1990) 229.
2. Г.В. Дедков, *УФН* 165 (1995) 919.
3. В. Экштайн, Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. Москва: Мир, 1995.
4. K. Saitoh, *Rad. Eff.* 82 (1984) 205.
5. П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, В.С. Михайлов, Д.С. Тенсин, А.П. Шергин, *ПЖТФ* 48 (2022) 10.
6. П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, Д.С. Тенсин, *ЖТФ* 92 (2022) 1643.
7. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела. Москва: Наука, 1978.
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. т.3. Москва: Физматлит, 2004.
9. M. Fama, G.H. Lantschner, J.C. Eckardt, C.D. Denton, N.R. Arista, *NIMB* 164-165 (2000) 241.
10. R. Blume, W. Eckstein, H. Verbeek, *NIM* 168 (1980) 57.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE TEMPERATURE DRIVEN CHROMIUM SEGREGATION IN W-Cr-Y ALLOY BY LOW ENERGY ION SCATTERING SPECTROSCOPY

N.E. Efimov¹, D.N. Sinelnikov¹, Y. Wang¹, Z.R. Harutyunyan¹, Y.M. Gasparyan¹, M.V. Grishaev¹, I.A. Nikitin¹, X. Tan²

¹ *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Kashirskoe shosse 31, Moscow, Russia, NEEfimov@mephi.ru*

² *School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, 230009 Hefei, China*

One of the challenging problems which arise in the controlled nuclear fusion is related to the design and material choice of plasma facing components for the future reactors. Tungsten is considered to be one of the most suitable candidates due to its high melting point, thermal conductivity and relatively low erosion rate, and, therefore, it is planned to be used in nextgen facilities like ITER and DEMO. However, under high neutron fluxes its stable isotopes may form radioactive ones. Being not so hazardous while it is inside the reactor, in case of a loss of coolant accident (LOCA) a volatile oxide of W and of its transmutation products may appear, which is undesirable. A possible solution to avoid the release of the radioactive oxides is the use of self-passivating W-Cr-Y alloys [1], which under LOCA scenarios forms on the surface a chromium oxide, preventing the formation of tungsten oxide. Such alloys are of the great interest now, especially when it comes to analyzing the dynamics of the chromium release to the outermost layers [2,3]. In this work, capabilities of low energy ion scattering spectroscopy (LEIS) with small angle scattering to the characterization the surface morphology of W-11,4Cr-0,6Y after pre-annealing at different temperatures are revealed.

The samples of the W-11,4Cr-0,6Y alloy with the nominal bulk atomic chromium concentration of 32% were manufactured by mechanical alloying, densified by field assisted sintering technology and then polished to a mirror-like surface. The experiments were proceeded in two stages. Firstly, pre-annealing was made at the specific temperature in a high-vacuum chamber. Then, *post mortem* LEIS and energy dispersive spectroscopy (EDS) analyses were made. The process was repeated for temperatures in the range of 1000-1500 K. LEIS was conducted on the “Large Mass-Monochromator “MEPhI” facility, which utilizes ion scattering spectroscopy by hydrogen and noble gas ions with energy in the range of 1-25 keV. The apparatus is described in detail in [4,5]. The scattering angle is fixed to 32°, which allows to obtain higher sensitivity and depth resolution compared with the backscattering analysis, although reduces mass resolution. Ne ions were chosen for the analysis as it forms

sharper peaks compared with He for the low angle scattering case. An optimal energy for the analysis was found to be 11 keV. Prior to the measurements the surface was precleaned by Ar gun sputtering, as the samples interact with atmospheric gases during transportation.

The typical spectra for several pre-annealing temperatures are shown in figure 1. The curves contain peaks, corresponding to single scattering of Ne^+ on surface elements, in which negative slope is associated with plural scattering and long positive slope is formed by diffusion scattering. There are three clearly distinguished peaks, corresponding to elastic scattering of Ne^+ on W (10,6 keV), Cr (9,7 keV) and O (7,1 keV). The peak of scattering on yttrium (10,3 keV) is not distinguished, which can be due to its low concentration. To determine the relative element concentrations, the diffusion scattering component of more energetic peaks was subtracted from the less one and the resulting intensity was divided by the corresponding differential cross-section, calculated using Kr-C screened interaction potential.

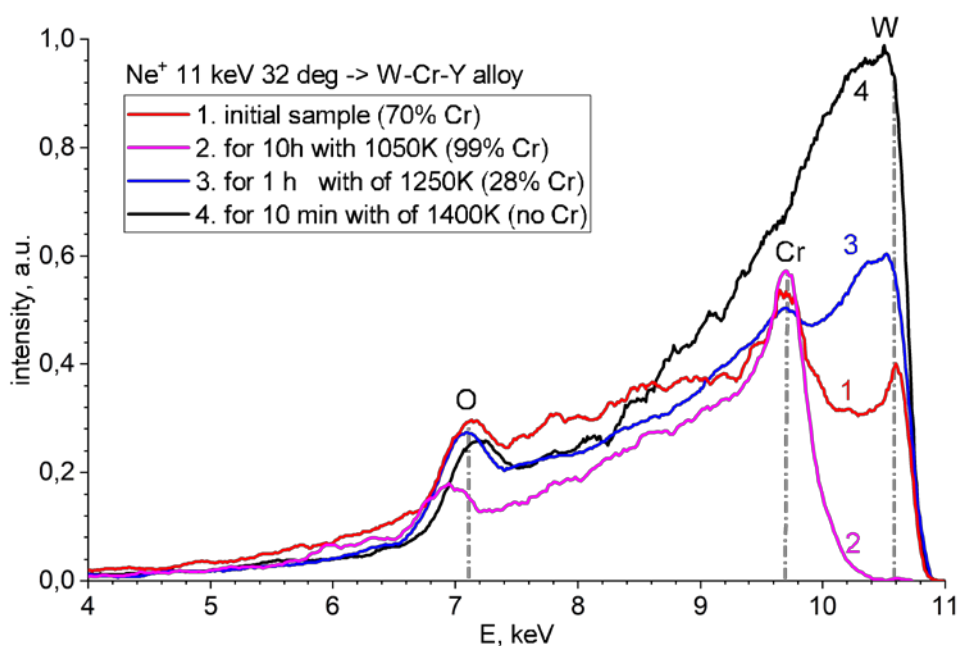


Fig. 1. Typical LEIS spectra for W-11,4Cr-0,6Y samples after pre-annealing at different temperatures.

The Cr peak dominates already for the initial sample (red curve, 1) indicating a higher surface Cr concentration than the average bulk value. During annealing at 1050 K, the ratio of the chromium peak to the tungsten peak on the corresponding spectra increases up to a maximum that only chromium oxide on the surface is detected. A further temperature increase leads to chromium depletion, which is caused by the predominance of the sublimation process over segregation. Thus, after annealing at 1400 K we can see the spectrum of oxidized tungsten with no chromium. The LEIS data changes with increasing chromium concentration

were compared with the results of Monte-Carlo simulations in the SDTrimSP 6.03 code. Good agreement is obtained. Based on the simulated spectra, the relative error in the determination of the chromium concentration was estimated, which turned out to be less than 10%. Figure 2 shows the dependence of the chromium concentration according to LEIS and EDS on pre-annealing temperature for samples. While the dynamics of dependencies is similar, the absolute values are different, which can be explained by sufficiently higher depth of analysis for EDS compared to LEIS. Thus, the effect of chromium segregation to the top surface layer is more pronounced in LEIS data.

To sum up, low angle LEIS analysis is a very sensitive tool to provide data on element relative concentrations for W-based alloys and can be used for quantitative analysis of Cr segregation and other surface phenomena.

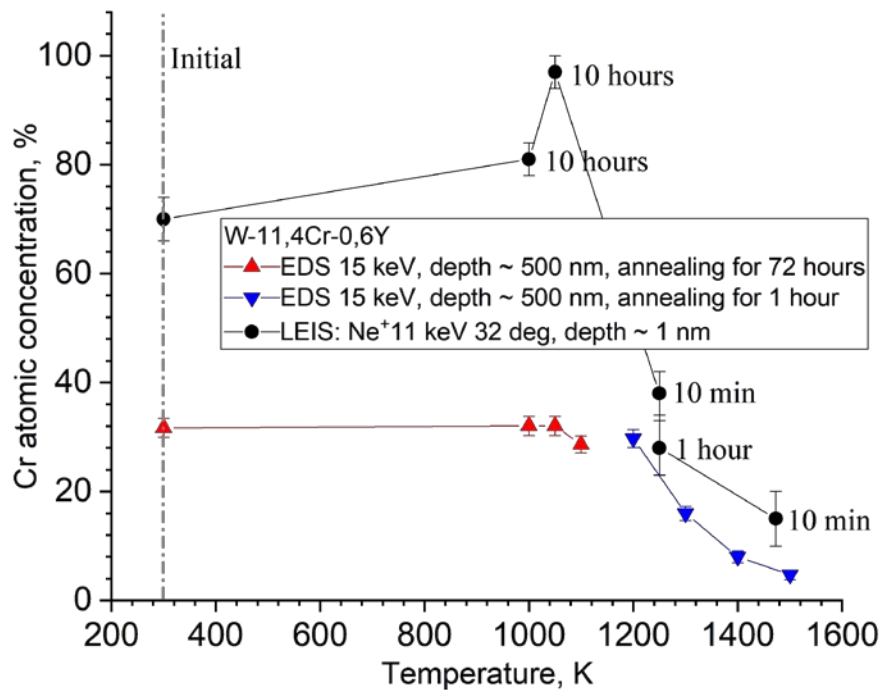


Fig. 2. Chromium atomic concentration after pre-annealing at different temperatures, measured by EDS and LEIS.

1. Litnovsky A., Wegener T., Klein F., Linsmeier C., Rasinski M., Kreter A., Tan X., Schmitz J., Coenen J.W., Mao Y., Gonzalez-Julian J., Bram M. New oxidation-resistant tungsten alloys for use in the nuclear fusion reactors // *Phys. Scr.* 2017. Vol. T170. P. 014012.
2. Koslowski H.R., Schmitz J., Linsmeier C. Segregation and preferential sputtering of Cr in WCrY smart alloy // *Nucl. Mater. Energy.* 2020. Vol. 22. P. 100736.
3. Koslowski H.R., Schmitz J., Linsmeier Ch. Temporally resolved LEIS measurements of Cr segregation after preferential sputtering of WCrY alloy // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 2020. Vol. 479. P. 42–46.
4. Bulgadyan D., Kolodko D., Kurnaev V., Sinelnikov D. Facility and the method for MEIS analysis of layers redeposited in plasma devices // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 748, № 1.
5. Bulgadyan D.G., Sinelnikov D.N., Efimov N.E., Kurnaev V.A. Using the Scattering Spectroscopy of keV-Energy Protons to Analyze the Deposition of Lithium on Tungsten // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. Pleiades Publishing*, 2020. Vol. 84, № 6. P. 742–746.

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОСТИ СОУДАРЕНИЙ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОННЫХ ТОРМОЗНЫХ ПОТЕРЬ

THE EFFECT OF MULTIPLE COLLISIONS ON THE ELECTRONIC STOPPING

П.Ю. Бабенко, В.С. Михайлов, А.Н. Зиновьев
P.Yu. Babenko, V.S. Mikhailov, A.N. Zinoviev

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021, ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: babenko@npd.ioffe.ru*

It is shown that the difference between the data of measurements of electronic stopping by the method of backscattering and the method of thin films transmission is due to the influence of multiple collisions on the length of the particle trajectory in a solid. At low energies (0.7 keV), the trajectory length can exceed the film thickness by more than 2.5 times, so the traditional definition of stopping power as the ratio of energy loss per unit length of the projective range is inapplicable.

В области малых энергий имеет место существенное различие в величинах экспериментально определенных электронных потерь энергии, полученных различными методами - с использованием времяпролетной техники при анализе энергетических спектров обратно отраженных частиц и анализа спектров частиц, прошедших сквозь тонкие пленки. Как было показано в работе Моро [1] при энергиях свыше 10 кэВ, данные, полученные обоими методами, согласуются в пределах экспериментальных ошибок. Однако при меньших энергиях для многих комбинаций при бомбардировке протонами Si, Ni, Cu, Zn, Ag, Au [2] разница в результатах измерений превышает 2-3 раза.

Общепринятым способом определения потерь энергии на прострел [3] является следующий алгоритм: измеряется энергетический спектр частиц, прошедших пленку толщиной d . Из энергетического спектра находят среднюю энергию частиц E_1 , прошедших пленку. Далее разницу начальной энергии частиц E_0 и средней энергии частиц после пленки E_1 делят на толщину пленки d и получают значение тормозной способности dE/dx . Для достаточно больших энергий частиц этот алгоритм дает правильные результаты.

При использовании обратного рассеяния (см. Маркин [4]) значения тормозной способности определялись из энергетических спектров обратно рассеянных частиц, измеренных с помощью времяпролетной методики. Измеренный спектр описывался с помощью программы TRBS [5], и при этом варьировалось значение тормозной

способности для рассматриваемой энергии соударения и ее зависимость от энергии налетающей частицы. В качестве итогового результата фиксировалось значение, которое позволяло максимально точно описать экспериментальный энергетический спектр.

Мы предположили, что различие в значениях тормозной способности, получаемой различными методами, объясняется различной трактовкой измеряемых величин. С помощью разработанного нами кода [6] мы провели компьютерное моделирование энергетических спектров частиц после прохождения и отражения от тонких пленок из меди, серебра и золота. Получена величина среднего пробега частиц L в зависимости от энергии налетающих протонов.

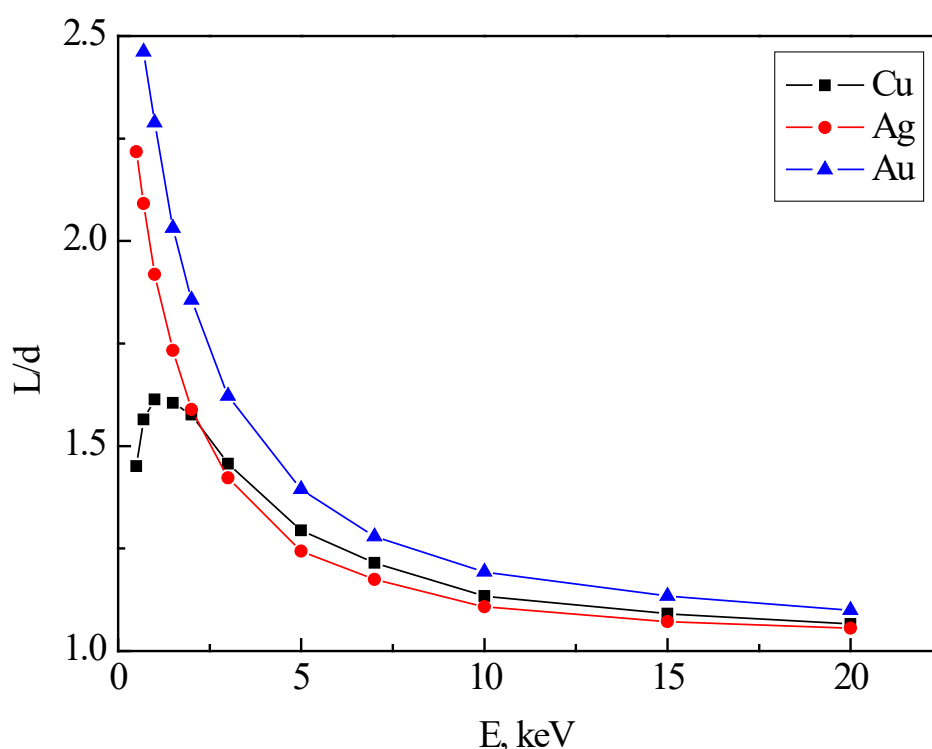


Рис. 1. Отношение средней длины траектории частицы L к толщине пленки d в зависимости от энергии бомбардирующих протонов для пленок меди, серебра и золота толщиной $d=200 \text{ \AA}$.

Из рис. 1 видно, отношение L/d изменяется от 1.05 для 40 кэВ до 1.7-2.5 для 0.7 кэВ. То есть если использовать стандартный алгоритм определения потерь, ошибка в величине тормозной способности будет составлять 1.7-2.5 раза для энергии 0.7 кэВ.

Как видно из рис. 2а величины электронной тормозной способности, полученные методом обратного рассеяния (Маркин [4]), значительно отличаются от данных, измеренных на прострел. При коррекции данных на прострел на отношение L/d (см. рис. 2б) имеется согласие результатов, полученных различными методами. Важно

отметить, что данные Маркина и скорректированные данные описываются зависимостью $dE/dx \sim E^{0.86}$ в отличие от общепринятой зависимости $dE/dx \sim E^{0.5}$ (SRIM [7]). Аналогичные результаты получены нами и для систем H-Ag и H-Cu.

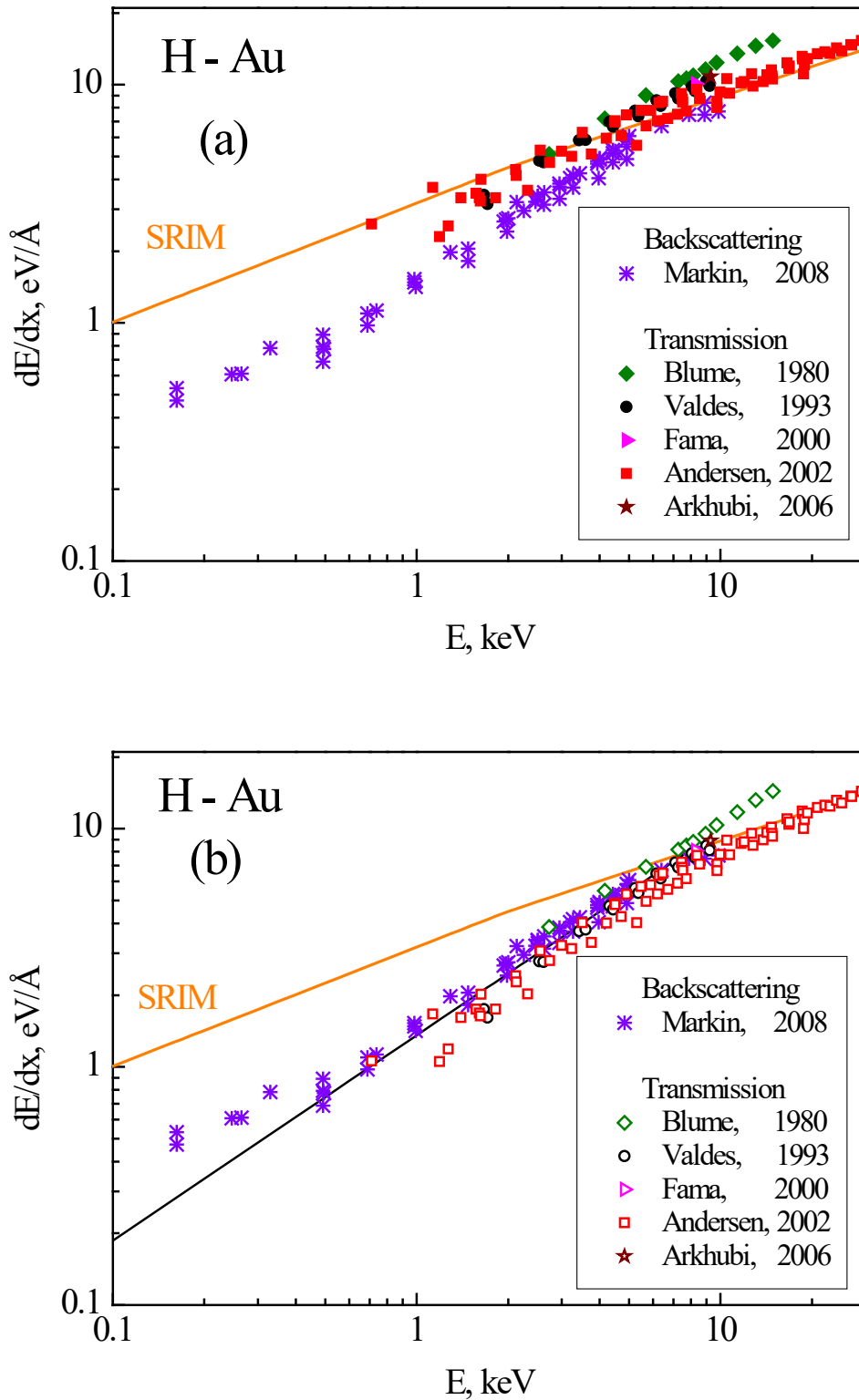


Рис. 2. Электронная тормозная способность dE/dx в зависимости от энергии частицы для системы H-Au. На рис. 2а данные из базы данных [2], а на рис. 2б потери поправлены на

отношение L/d . Сплошная оранжевая линия – расчет программой SRIM [7]. Сплошная черная линия – зависимость $dE/dx \sim E^{0.86}$.

Показано, что определение неупругих потерь энергии dE/dx как отношения средней потери энергии ΔE к толщине пленки d при использовании в эксперименте геометрии на "прохождение" некорректно. Из-за многократности соударений необходимо вводить поправку на отношение средней длины траектории L к толщине пленки d . Для случая H-Au и энергии 0.7 кэВ средняя длина траектории L превышает проективный пробег в 2.5 раза. При энергии соударения 10 кэВ они отличаются на 10% и далее это различие становится несущественным. Таким образом, при измерениях методом на прострел требуется учет поправки на многократное рассеяние, а классическое понятие тормозной потери энергии как отношения средней потери энергии и проективного пробега требует ревизии. В случае методики обратного рассеяния следует трактовать получаемые данные как потерю энергии на единицу длины траектории.

Следует отметить, что влияние длины траектории на получаемые результаты ранее не рассматривалось. Гибкость нашего кода позволила рассчитать этот параметр. Таким образом устраняется неопределенность в выборе экспериментальных данных о тормозных потерях для моделирования столкновений атомов и ионов с твердым телом. При энергиях менее 10 кэВ рекомендуется использовать понятие тормозной способности на единицу длины траектории и данные полученные времяпролетным методом при регистрации энергетических спектров обратно отраженных частиц. При больших энергиях данные, полученные различными методами, не отличаются в пределах экспериментальных ошибок.

Важно также отметить, что для энергий бомбардирующих частиц меньше 10 кэВ зависимость величины dE/dx от энергии соударения E отличается от общепринятой модели: $dE/dx \sim E^\alpha$, где степень $\alpha=0.7-0.9$, а не $\alpha=0.5$, как это принято считать и используется в базе данных SRIM [7].

1. M.V. Moro, P.M. Wolf, B. Bruckner, F. Munnik, R. Heller, P. Bauer, D. Primetzhofer, NIMB 498 (2021) 1.
2. NDS – data base. <https://www-nds.iaea.org>
3. H.H. Andersen, A. Csete, T. Ichioka, H. Knudsen, S.P. Moller, U.I. Uggerhoj, NIMB 194 (2002) 217.
4. S.N. Markin, D. Primetzhofer, S. Prusa, M. Brunmayr, G. Kowarik, F. Aumayr, P. Bauer, Phys. Rev. B 78 (2008) 195122.
5. J.P. Biersack, E. Steinbauer, P. Bauer, NIMB 61 (1991) 77.
6. D.S. Meluzova, P.Yu. Babenko, A.P. Shergin, A.N. Zinoviev, J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 13 (2019) 335.
7. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter – code. <http://srim.org>

ON SURFACE COMPOSITION ANALYSIS WITH LOW ENERGY ALKALI METAL IONS SCATTERING

I.K. Gainullin

*Faculty of Physics, Moscow State University; Leninskie gory 1 # 2, Moscow, 119992, Russia,
e-mail: Ivan.Gainullin@physics.msu.ru.*

Nowadays low-energy ion scattering (LEIS) is known as a technique with the best surface sensitivity. In this paper we consider the surface composition analysis of metallic samples by means of LEIS with alkali metal ions. We review several LEIS experiments and show that widely used method of the elemental sensitivity factors calibration against reference samples does not correctly account ions neutralization, which leads to wrong results. Further, we discuss two ways to improve the accuracy of LEIS by accounting/calculating alkali metal ion neutralization. The first one is the correction of the reference samples method results, which accounts ion neutralization. Such correction can be done by using available experimental data or by calculating the neutralization probability. The second option is the direct calculation of the elemental sensitivity factors, which consists of calculation of scattering cross section by means of the binary collision model and calculation of the neutralization probability. To calculate the neutralization probability of alkali metal ion we use theoretical method, developed in previous studies. Despite the scope of the direct calculation of the elemental sensitivity factors is limited to relatively simple surfaces nowadays, in some cases, e.g. for metallic compounds, this method allows to reduce the number of experimental measurements by at least three times.

The ion beams are widely used for surface diagnostics and modification. Nowadays LEIS is known as a technique with the best surface sensitivity. In contrast to other techniques of surface investigation, like X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low-energy electron diffraction (LEED) and secondary ion mass spectrometry (SIMS), LEIS is sensitive to the outermost atomic layer. Two groups of elements are usually used in LEIS as primary ions – rare gases and alkali metals. Despite rare gas ions are used more often, LEIS with alkali metal ions has its certain advantages. The main advantage is that typical neutralization probability of alkali metal ions is about 10%, while for rare gas ions it is about 90%. Therefore, LEIS with alkali metal ions provides greater signal-to-noise ratio and significantly less ion doses are required for surface analysis. I.e. LEIS with alkali metal ions is less destructive than LEIS

with rare gas ions. Thus, alkali metal ions are frequently used for crystallographic structure analysis, where angular scanning is necessary.

Quantification of surface composition with LEIS, i.e. determination of elements surface concentration by spectra of scattered ions, in general requires solution of the inverse problem. One has to construct surface structure and elemental composition, which gives wanted angular and energy spectra of scattered ions. Modeling of scattered ions spectra involves two parts: i) calculation of scattering cross section (ion trajectories and energies); ii) calculation of charge exchange (ion neutralization probability). The first problem is rather well understood theoretically; the developed pairwise interaction potentials between target atom and projectile reasonably well reproduce the experimental data on ions scattering cross section. Whereas charge exchange processes are less investigated and quantitative theoretical/numerical models are available only for relatively simple systems. Neutralization effect in LEIS is well known factor. In principle, charge exchange can be excluded from quantification of the LEIS results if not only ions are registered, but full charge fraction, including ions and neutrals. Time-of-flight (TOF) analyzers were designed for this purposes. However their usage is limited by several factors: i) TOF analyzers are more expensive than electrostatic analyzers (ESA) and they are rather bulky (e.g. for angular scanning); ii) TOF sensitivity to charged and neutral particles has to be carefully calibrated, that is non-trivial procedure; iii) extreme LEIS surface sensitivity is stipulated by greater neutralization of ions, scattered from deeper layers. Thus, the actual situation is that in the most of LEIS setups ESAs are used, which register only the positive ions. For example widely used Qtac100 setup, produced by ION-TOF Company, is not equipped with TOF analyzer. Hence, neutralization effect is important for practical LEIS usage.

Powerful reference samples method has been developed for quantification of the LEIS results. The core of this method is the calibration of the relative elemental sensitivity factors against reference samples (pure substances or materials with known composition). Since experimental conditions and geometry in auxiliary measurements on reference samples are identical to those for the investigated sample, this method is believed to account both scattering cross sections and neutralization probability. In this article, we show that neutralization probability of alkali metal ions can differ significantly for reference and investigated metallic samples due to the difference in work function of the samples. Hence, the reference samples method can lead to substantial error in surface composition if not to account ions neutralization.

There are three main mechanisms of charge exchange between the ion and the surface: i) one-electron resonant charge transfer (RCT); ii) two-electron Auger processes; iii) quasi-resonant collision-induced charge transfer during ion close collision with target atom. Two last mechanisms are responsible for neutralization of rare gas ions, while RCT dominates in alkali metal ions neutralization on metallic surfaces. RCT is rather complicated process. In general, even for single elastic scattering event, alkali metal ion neutralization probability depends not only on ion energy and scattering angle, but also on ion trajectory and local electronic structure of the surface. The most common example are adsorbate-covered surfaces, where adsorbate atoms change local electrostatic potential. The neutralization probability is quite different on the substrate's and adsorbate's sites and also depends on ion's azimuthal direction. Another example are ionic crystals, e.g. LiF, where neutralization probability depends on scattering site as well as on azimuthal direction. Also RCT depends on ion's azimuthal trajectory in the case of "non-flat" surfaces, e.g. reconstructed surfaces, surfaces with atomic steps or vicinal surfaces. The presence of nanostructures can significantly influence the RCT, e.g. neutralization probability of alkali metal ions on Au nanoclusters is several times greater than on flat Au surface.

However, RCT with flat metallic surfaces has relatively simple regularities. The neutralization probability of low energy alkali metal ions on metallic surfaces was shown to be almost independent of ion trajectory and collision site, so these metallic surfaces are homogenous for RCT. Note, that many of metallic surfaces can be considered as homogenous, e.g. widely-used pseudopotentials for electron-metal interaction depend only on distance to the surface, but not on lateral coordinates. Another interesting experimental result is so called "memory loss" effect, when the final charge state of scattered atomic particle doesn't depend on the primary ion beam charge state (negative or positive ions) and incidence angle. Formation of the final charge state of scattered atomic particle occurs on outgoing trajectory at distance $\sim 5-10$ a.u.. The neutralization probability of alkali metal ions strongly depends on ion energy level position relative to Fermi level of the metal. Thus, RCT is relatively well understood for homogenous metallic surfaces and existing theoretical models provide reasonable agreement with experimental data.

We consider the surface composition analysis of metallic samples by means of LEIS with alkali metal ions. Note that due to lower neutralization probability, LEIS with alkali metal ions is less destructive comparing to LEIS with rare gas ions. We've shown that widely

used method of the elemental sensitivity factors calibration against reference samples doesn't correctly account neutralization of alkali metal ions, which can lead to wrong results.

The most robust way to account ion neutralization is to detect all scattered particles, including ions and neutrals. However, this is not a universal recipe, because: i) TOF analyzers are more expensive than ESAs and they are rather bulky (for instance for angular scanning); ii) TOF sensitivity to charged and neutral particles has to be carefully calibrated, that is non-trivial procedure; iii) LEIS surface sensitivity will suffer from neutrals detection, due to the scattering signal from deeper layers. Therefore, in practice, the most of LEIS setups register positive ions by means of ESAs. The neutralization effect can be neglected if ion energy level is located above Fermi level of both investigated and reference samples. Heavy alkali metal ions, like K or Cs, with low ionization energies fulfil this condition, but the disadvantage of LEIS with heavy ions is its poor sensitivity to light elements. Thus, the neutralization effect should be accounted in many experiments. Neutralization of alkali metal ions near metallic surfaces occurs resonantly. In previous works we've developed numerical method for calculation of neutralization probability of alkali metal ions on homogeneous metallic surfaces. It gives reasonable results for backscattered ions of 1-2 keV energy.

We discuss two ways to improve the accuracy of LEIS by accounting/calculating alkali metal ion neutralization. The first one is the correction of the reference samples method results, which accounts ion neutralization. Such correction can be done by using available experimental data or by calculating the neutralization probability. The second option is the direct calculation of the elemental sensitivity factors, which consists of calculation of scattering cross section by means of binary collision model and calculation of the neutralization probability. Despite the scope of direct calculation of the elemental sensitivity factors is limited to relatively simple surfaces nowadays, in some cases, e.g. for metallic compounds, this method allows to reduce the number of experimental measurements by at least three times. As the next step we are going to extend our theoretical method to calculate the neutralization probability and the elemental sensitivity factors of alkali metal ions on metallic surfaces with adsorbates.

1. H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer, *Surf. Sci.* 62 (2007) 63-109.
2. I.K. Gainullin, *Surf. Sci.* 677 (2018) 324.

N₂ PLASMA INTERACTION WITH 2D MoS₂: EXPERIMENT AND MODELING

D.E. Melezhenko^{*,#}, S.A. Khlebnikov^{*,#}, A.A. Solovykh^{*,#}, A.A. Sycheva^{*},
Yu.A. Mankelevich^{*}, D.V. Lopaev^{*}, A.I. Zotovich^{*}, and E.N. Voronina^{*,#}

^{*} *Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 1(2), Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia; e-mail: voroninaen@nsrd.sinp.msu.ru;*

[#] *Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

This work presents the results of experimental and theoretical study of direct and remote N₂ plasma interaction with MoS₂ films. Experimental data obtained with the use of the spectroscopic ellipsometry, Raman, EDS/XRF and XPS spectroscopy methods are analyzed and compared with DFT-based static and dynamic simulations of the N and N₂⁺ interactions with MoS₂ monolayers. Direct plasma treatment even at low ion energy induces the removal of the uppermost layer of MoS₂, while remote N₂ plasma causes the appearance of a modified surface layer with Mo–N bonding. Our static and dynamic DFT simulation reveal that incident thermal N(⁴S) atoms are scattered by the chemically inert MoS₂ surface without defects. Ground state and electronically excited thermal N atoms are readily absorbed within S-vacancies. Such N adatoms could recombine with incident atoms producing a volatile N₂ molecule in highly excited vibrational states. The calculated trajectories of the incident N₂⁺ ions of low translational energy (< 15 eV) show preferential scattering with only minor structural changes in MoS₂ monolayer.

Quasi-2D (two-dimensional) transition metal dichalcogenides (TMD) are currently considered as the most promising semiconductors for next-generation nanoelectronic elements owing their unique and fascinating properties, including high charge carrier mobility and tunable electronic properties, critically important for electronics industry. Among 2D TMD materials ultrathin semiconducting MoS₂ films attract special attentions because of optimal and tunable band gap which depends on the number of layers varying from 1.2 eV for thick MoS₂ films to 1.9 eV for a monolayer [1]. Intriguing pseudospin-related properties of MoS₂ monolayers give rise to special effects like valley polarization allowing to design and develop valleytronic devices. In addition to MoS₂-based field effect transistors and photovoltaic devices, rapid progress is expected in assembled Van der Waals heterostructures with sharp interfaces and specific band alignment properties [2].

Low-temperature plasma is used at various stages of the modern technological processes, such as etching, surface functionalization, surface cleaning etc. Active plasma species can easily induce various damages to ultrathin and fragile MoS₂ films, causing undesirable changes not only in their structure, but also in their properties (electrical conductivity, refractive index, etc. [2,3]). However, it implies that under special conditions plasma may be applied for a directional modification of these materials and further development of novel

nanoelectronics elements. Therefore, to create a reliable and controllable technology for plasma processing of 2D materials, a detailed analysis of effects induced by ions, radicals, and VUV (separately or simultaneously) is required.

However, available experimental data depend strongly on plasma reactors, plasma composition, discharge parameters, exposure regimes, etc., so in many cases their interpretation may be ambiguous. Advanced modeling technique like *ab initio* density functional theory (DFT) can give a valuable insight into mechanisms of plasma species interaction with the materials under study and explain experimentally obtained results. For instance, accurate experimental measurements combined with DFT-based simulations allow us to study in detail the interaction of remote H₂ plasma with 2D MoS₂/WS₂ samples ([3, 4]).

Here we use the similar approach and present the results of experimental and theoretical study of the response of ultrathin (<5 nm) MoS₂ samples to nitrogen plasma at two regimes (direct exposure and downstream treatment). Ultrathin disulfide films grown by the PECVD method on a substrate Si/SiO₂/Al₂O₃ were used. The 13.56 MHz ICP plasma source exploiting the 25%N₂/Ar mixture at 200 W rf power, gas pressure of 0.1 and 2.5 Torr and total flow rate of 400 sccm in a water-cooled quartz tube was used as a remote source of N atoms. Argon dilution is used to increase the fluxes of N atoms on a sample and to apply an actinometry method for measurements of the N atom concentrations. N atoms produced by electron impact dissociation of N₂ molecules in the ICP discharge zone are transported by flow to the downstream reactor tube where the samples were located. A stainless steel mesh with a cell ~ 70 μm was used to exclude the plasma penetration into the reactor tube. To study the effects of the direct plasma treatment, an additional low-power surface wave discharge SWD (10W 81 MHz) was ignited in the downstream reactor tube. The ion energy spectrum measured by RFEA was peaked at energy corresponding to plasma potential (~20–22 eV for N₂⁺ ions). Owing to SWD plasma the method of differential actinometry was applied to estimate the concentrations of N atoms and to calculate the N atom flux on the surface of the samples.

The pristine and exposed samples were investigated *ex situ* by methods of spectroscopic ellipsometry, Raman, EDS/XRF and XPS spectroscopy. The Raman spectra were measured with laboratory Raman spectrometer developed on Horiba Triax 550 spectrometer and solid-state laser ATC-53-1000 (wavelength of 532 nm, resolution of ~2.5 Å) and Raman spectrometer R532 (power 30 mW, wavelength of 532 nm, resolution of ~2 Å). Thickness and optical properties of the samples were analyzed by spectroscopic ellipsometer SENTECH 800, and the EDS/XRF (Oxford Instrument X-act, via 5 keV electron irradiation) and XPS

(Kratos Axis Ultra DLD) methods were used to study elemental composition.

The measured Raman spectrum of pristine samples (Fig. 1a) possesses two prominent narrow peaks corresponding to two normal modes E_{2g}^1 and A_{1g} , thereby confirming the high quality of samples under study. After the plasma treatment Raman spectra remains almost the same, but with increasing the exposure dose we observe a gradual weakening of peak intensities, which proceeds much faster for direct plasma (a dash line in Fig. 1a and a filled triangle in Fig. 1b) than for treatment only by N atoms (empty triangles in Fig. 1b). These tendencies are observed both at low (0.1 Torr) and high (2.5 Torr) N_2 gas pressure.

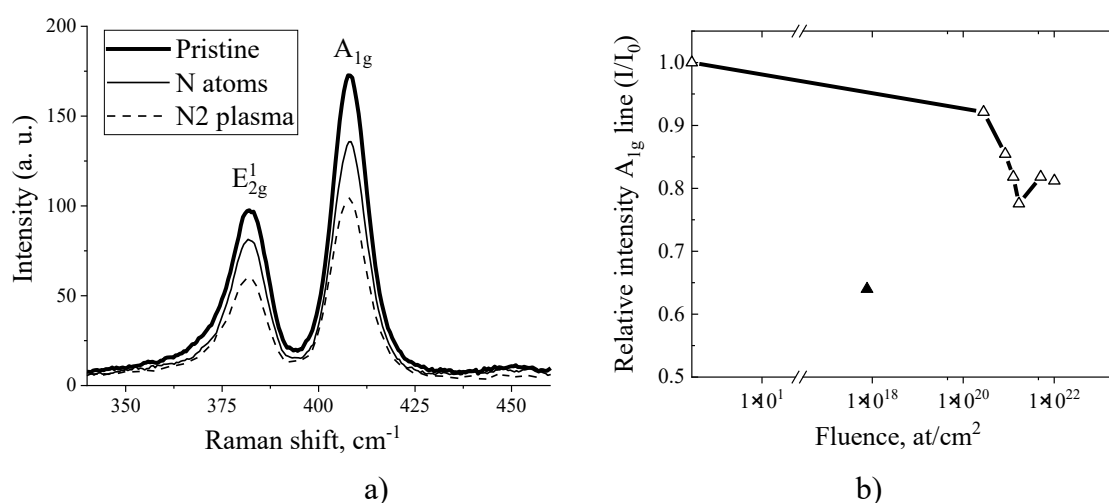


Fig. 1. a) Raman spectra of pristine and treated MoS₂ films; b) and A_{1g} peak intensity vs. fluences of ions (a filled triangle) and atoms (empty triangles) [5]

The observed changes in Raman spectra are related to modification of the uppermost surface layers of treated MoS₂ films. The analysis of ellipsometric data indicates that after the direct plasma treatment the overall thickness of the MoS₂ films decreases by 10–15%, implying a partial removal of the material. Under remote plasma (treatment with thermal N atoms), the film thickness remains almost the same, and a thin (less than 0.5 nm) modified surface layer is formed. The measured EDX/XRF and XPS spectra confirm a partial removal of sulfur accompanied by nitrogen incorporation into S vacancies.

Thus, the experimental data show that direct plasma treatment even at low ion energy and short exposure times induces substantial damage of the MoS₂ films resulted in the removal of the film's uppermost layer. Thermal N atoms (remote N₂ plasma) cause the appearance of a modified surface layer consisting of Mo–N/Mo–O bonding (the presence of oxygen is caused by air exposure at the *ex situ* measurements [3]).

To study elementary physical and chemical processes during the interaction of thermal N atoms and low-energy N₂⁺ ions with a MoS₂ monolayer, we apply *ab initio* density functional theory (DFT) method implemented in VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) code

[6, 7]. Static and dynamic DFT calculations are carried out with PBE exchange-correlation functional within GGA approximation and with Hubbard correction for strongly correlated systems (GGA + U approach) on the equipment of the shared research facilities of High Performance Computing resources at Lomonosov Moscow State University [8].

It was shown that the preferential site for N atom adsorption is a top position above a surface S atom (e.g. [9]). However, our static and dynamic DFT simulations reveal that incident thermal N atoms in the ground (4S) state are scattered by the chemically inert MoS₂ surface without defects, so the nitrogen adsorption of a defectless monolayer can happen due to the additional energy of N atoms (kinetic energy or energy of electronically excited atoms). In contrast, both ground state and electronically excited thermal N atoms are readily absorbed within S-vacancies formed as result of S atom elimination. Such absorption leads to the appearance of strong covalent Mo–N bonding. A N adatom at the top position may recombine with incident N atom producing a volatile N₂ molecule in a highly excited vibrational state (practically all the energy released in the recombination process is taken away by the molecule). Such a process is not barrierless: its activation energy for ground-state N(4S) atoms is estimated as 0.1–0.3 eV. Therefore, under remote plasma the nitrogen coverage cannot be high, which is consistent with XPS analysis. It is worth also noting that N₂ molecules could be formed even due to the interaction of incident atoms and adatoms in S-vacancies.

The calculated trajectories of the incident N₂⁺ ions of low translational energy (< 15 eV) show the preferential scattering with only minor structural changes in MoS₂ monolayer. For higher energies of 20–25 eV, an incident ion dissociates, and one of two forming N atoms is scattered, while the interaction of another one with the surface atoms leads to the appearance of some N-containing groups, or to sulfur removal (e.g. by forming a volatile SN radical).

This work is supported by the Russian Science Foundation (Grant No 22-22-00178).

- [1] Zhiming M. Wang, MoS₂. Materials, Physics, and Devices, Springer, 2014.
- [2] X. Li, L. Tao, Z. Chen, et al., Appl. Phys. Rev. 4 (2017) 021306.
- [3] D. Marinov, J.F. de Marneffe, Q. Smets, et al., npj 2D Mat.&Appl. 5, 1 (2021) 17.
- [4] E.N. Voronina, Yu.A. Mankelevich, L.S. Novikov, et al., J. Phys. Cond. Matt. 32 (2020) 445003.
- [5] D.E. Melezhenko, D.V. Lopaev, A.I. Zotovich, E.N. Voronina, Techn. Phys. Lett. 48(11) (2022) 65.
- [6] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [7] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, (1999) 1758.
- [8] V. Voevodin, A. Antonov, D. Nikitenko, et al., Supercomputing Frontiers and Innovations 6 (2019) 4.
- [9] J. He, K. Wu, R. Sa, Q. Li and Y. Wei et al., Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 082504.

**ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЫХОДА
ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ЭЛЕКТРОНАМИ КЭВ-
НЫХ ЭНЕРГИЙ В ЭСД**

**STUDY OF THE ANGULAR DEPENDENCES OF THE YIELD OF EXCITED
MOLECULES DURING ELECTRON BOMBARDING OF KEV ENERGIES IN ESD**

Ш.Дж. Ахунов*, Ш.М. Ахмедов, А.Ш. Раджабов, Б.Ш. Касимов, Д.Т. Усманов
Sh.Dj. Akhunov*, Sh.M. Akhmedov, A.Sh. Radjabov, 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*

In this paper, we report a study of the yields of excited CN, CO, and OH molecules desorbed from the surface of cesized tungsten W as a function of the angle of incidence of electrons with an energy of 200–900 eV.

An ultra-high-vacuum setup with an oil-free pumping system described in [6] and upgraded to study the angular dependences of excited CN, CO, and OH molecules was used.

Известно, что для большинства вторичных эмиссий зависимости выходов $Y(\alpha)$ соответствующих продуктов от угла падения α бомбардирующих частиц описываются законом косинуса: $Y \propto (\cos\alpha)^{-1}$, поскольку вероятность выхода вторичных частиц зависит от глубины их образования в мишени, и возрастает с увеличением угла α . Однако в литературе отсутствуют данные о зависимостях $Y(\alpha)$ для электронно-стимулированной десорбции (ЭСД), когда эмиссия молекул происходит непосредственно с поверхности мишени. В этом случае $Y(\alpha)$ зависимости должны содержать информацию об особенностях взаимодействия первичных и вторичных электронов с адсорбированными молекулами и их исследование представляет интерес для понимания механизма ЭСД. В меньшей степени изучена ЭСД возбужденных атомов, и особенно, молекул [1-5]. К настоящему времени установлены закономерности ЭСД возбужденных молекул, один из них: - в случае бомбардировки щелочно-галоидных кристаллов наблюдается ЭСД молекул $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi_i; 306 \text{ нм})$ при напуске водорода в камеру столкновений.

Экспериментальная методика

В настоящей работе сообщается исследование выходов возбужденных молекул CN, CO и OH, десорбированных с поверхности цезированного вольфрама W в зависимости от угла падения электронов с энергией 200 – 900 эВ.

Была использована сверхвысоковакуумная установка с безмаслянной системой откачки описанная в [6] и модернизированная для исследования угловых зависимостей возбужденных молекул CN, CO и OH.

С помощью дозирующего вентиля напускались исследуемые газы (воздух - для образования OH, чистый CO (99,1%) - для образования CO и табачный дым – для CN. Обнаружено, что молекулы газов CN, CO и OH при адсорбции на поверхности цезированного вольфрама испускают излучение соответствующей длины волны при бомбардировке электронами.

Результаты

На рисунке 1 приведен график зависимости интенсивность свечения, приходящаяся на единицу электронного тока, увеличивается при уменьшении E_p от 600 эВ до 200 эВ. При этом интенсивность свечения не зависит от изменения E_p в пределах 590-600-610эВ; 390-400-410 эВ. Интенсивность свечения зависит от потенциала, прикладываемого к мишени ± 10 эВ, причем наибольший сигнал при +10 эВ и наименьший при -10 эВ. Эти изменения зависят от типа десорбируемых молекул и составляют:

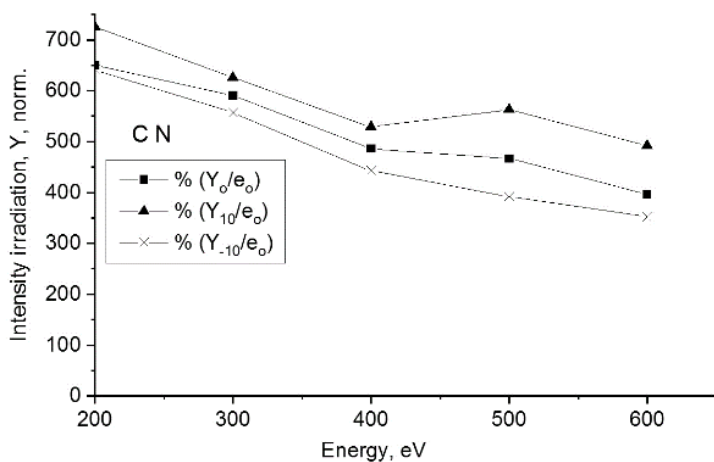


Рис.1. График зависимости интенсивности свечения для молекул CN от энергии бомбардирующих электронов, нормированные на электронный ток.

- 20% для молекул CN и 7,5% для OH и CO при энергии 900эВ, (рис. 2.а.);
- 25% для CN, 8% для OH и CO при энергии 600эВ;
- 38% для CN, 13% для CO при энергии 400эВ

Эти изменения связаны с влиянием вторичных электронов, эмитируемых из мишени. При потенциале +10эВ низкоэнергетическая часть вторичных электронов с $E_p \leq 10$ эВ,

покинув мишень, замедляются до полной остановки, а затем возвращаются обратно на мишень, что подтверждается измерениями величины электронного тока в цепи мишени. Изменения интенсивности свечения при этом связано с дополнительной возможностью образования возбужденных молекул в процессе рекомбинации вторичных электронов и положительных ионов (вне мишени) вблизи точки поворота (когда электроны наиболее медленные).

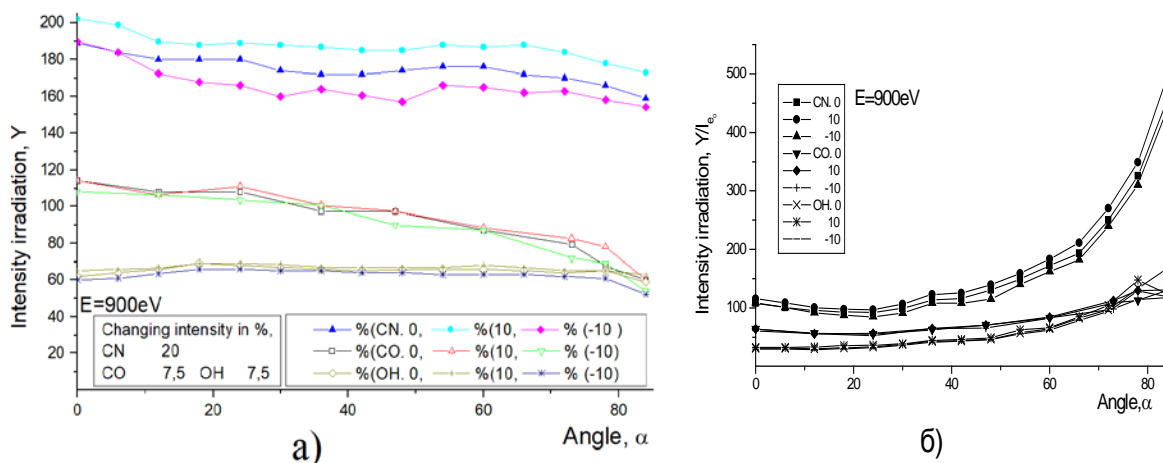


Рис.2. Графики зависимости интенсивности свечения при приложении задерживающих потенциалов: а) для молекул CN, CO и OH от угла бомбардировки электронов с энергией 900 эВ, б) для молекул CN, CO и OH от угла бомбардирующих электронов, нормированные на электронный ток.

Этот эффект является дополнительным к исследуемому явлению и его эффективность зависит от типа молекулярного иона, участвующего в процессе рекомбинации. В связи с действием указанного дополнительного эффекта рекомбинации эмитированных электронов с десорбированными молекулярными ионами представляет самостоятельный интерес изучение возможности взаимодействия вторичных электронов с адсорбированными на поверхности мишени молекулами, в процессе перехода электронов из объема металла в вакуум. Проверить такую возможность можно путем исследования зависимостей интенсивности свечения десорбированных молекул от угла падения α бомбардирующих электронов на поверхность мишени. На рис. 2.б. представлен график зависимости излучения молекул CN, CO, OH нормированные на электронный ток, видно, что выходы возбужденных молекул зависят от угла падения электронов на мишень по закону обратного косинуса.

Выводы

-интенсивность излучения в случае цезированной поверхности W на несколько порядков величины больше, чем для чистой, за счет резкого уменьшения вероятности безызлучательного возбуждения,

-обнаружено наличие свечения для молекул CN, CO и OH,
-угловая зависимость хорошо проявляется с уменьшением энергии электронов,
-выход электронов растет с уменьшением энергии,
-зависимости выходов возбужденных молекул от угла падения α соответствуют по закону обратного косинуса,

-приложение потенциалов к мишени сопровождается как изменением тока электронов, но самое главное изменением свечения: большим для CN, и очень малым для OH и CO.

- [1] Поп С.С., Белых С.Ф. Дробнич В.Г. Ферлегер В.Х. Ионно-фотонная эмиссия металлов. Ташкент: Фан, 1989. 200 с.
- [2] V.N. Ageev. Prog. Surf. Sci. 47, 55 (1994).
- [3] T.E. Madey. Surf. Sci. 299/300, 824 (1994).
- [4] Ageev В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю.А.// УФН. 1989. Т.158. N3. С.389 .
- [5] Ramsier R.D., Yates J.T. // Surface Sci. Rep. 1991. V.12. 6-8 P.243.
- [6] Ш.Д. Ахунов, С.Ф. Белых, У.Х. Расулев, И.В. Редина, В.Х. Ферлегер., Изв. РАН сер.физ. (1998) Т. 62, № 4, 813-820.

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГИИ РАССЕЯННЫХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ $\text{SiO}_2(001)\langle 110 \rangle$ В ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТОЧКИ ПРИЦЕЛИВАНИЯ

STUDIES OF THE ENERGY OF SCATTERED IONS WITH THE SURFACE $\text{SiO}_2(001)\langle 110 \rangle$ DEPENDING ON THE AIMING POINT

А.С.Аширов, М.У.Отабоев, У.О.Кутлиев
A.S.Ashirov, M.U.Otaboev, U.O.Kutliev

Ургенчский Государственный Университет, Ургенч, ushkunk@mail.ru

The dependence of the scattered ion energy on the ion aiming point is discussed in this paper. It has been established that the energy of scattered ions decreases near the atomic chain. Also, an increase in the initial energy of incident particles leads to a decrease in energy only near the semichannels. This indicates that multiple ion scattering is observed from semichannels.

Введение

Отражение первичных ионов, падающих на поверхность твердого тела, результат взаимодействия их с атомами решетки. Для установления точной природы такого процесса следует построить квантово-механические волновые функции падающего иона и атомов кристаллической решетки и определить закона рассеяния решением волновых уравнений. Однако, как уже было отмечено в предыдущих главах, такие методы чрезвычайно затруднительны. Применение процесса рассеяния ионов для практических целей, показывает, что рассеяние лёгких ионов, рассматриваемое в рамках парных упругих столкновений, может быть использовано при изучении многокомпонентных материалов или адсорбции чужеродных атомов на поверхности твёрдого тела. Однако вопрос, связанный с энергией сохраняемых рассеянных ионов с поверхностью сложного состава и с его практическим использованием, остаётся мало изученным. В связи с этим в данном параграфе обсуждаются результаты теоретических исследований рассеяния ионов и их траектории с поверхностью двухкомпонентного плёнка состоящих из SiO_2 и выясняется возможность их использования в прикладных аспектах.

Нами была смоделирована процесс малоугловое рассеяние ионов Ne^+ и Ar^+ с поверхностью монокристалла $\text{SiO}_2(001)\langle 110 \rangle$ с начальной энергией 1и 5 кэВ.

Метод исследования и результаты

Известно, что ионно-рассеивательная спектроскопия даёт важную информацию о поверхности твёрдого тела. Обсуждается применимость метода парных столкновений

к столкновениям на поверхности кристалла. При малых значениях энергий ионно-атомные столкновения на поверхности твердого тела можно рассматривать как изолированные парные столкновения и их последовательности. Этот вывод основывается на рассмотрении времени взаимодействия падающего иона и атома кристалла, а также энергий, характерных для таких столкновений.

Приводятся основные соотношения элементарного акта взаимодействия двух частиц с помощью метода парных столкновений. Если частица массы M_1 с атомным номером Z_1 , обладающая скоростью v_0 (и кинетической энергией E_0), упруго сталкивается с покоящимся атомом мишени массой M_2 и атомным номером Z_2 , то несложно показать, что налетающая частица рассеивается в лабораторной системе координат на угол θ_1 по отношению к направлению ее первоначального движения. При этом атом мишени в результате столкновения начинает двигаться в направлении, составляющем угол θ_2 с первоначальным направлением налетающей частицы. В приближении парных столкновений основаны две базовые программы, при помощи которых моделируют широкий круг процессов, вызываемых бомбардировкой твердых тел ускоренными частицами - программа MARLOWE и программа TRIM. В основе обеих программ лежит практически один и тот же формализм. Различие между этими программами состоит в том, что первая исходно оперирует с кристаллическими мишенями, тогда как вторая - с аморфными. В программе MARLOWE [1] угол рассеяния определяют путем численного расчета классического интеграла рассеяния или с помощью предварительно рассчитанных и табулированных значений этих интегралов для потенциала Мольера [2].

На рис.1а представлена зависимость $E_i(L)$ рассеянных ионов с поверхности $\text{SiO}_2(001)\langle 110 \rangle$ при $E_0=1$ кэВ и углов падения $\psi = 1^0, 3^0, 5^0, 7^0, 9^0$ и 11^0 . Видно, что при $\psi=10$ наблюдается потеря энергии вблизи атомной цепочки и дно полуканала. Это свидетельствует, что падающая частица взаимодействует только с этими атомами. С увеличением угла скольжения энергия рассеянного иона уменьшается, особенно на стенке полуканала между атомами Si-O и O-Si. И при $\psi=11^0$ до и после атома O ион проникает глубже монокристалла и энергия рассеянного иона становится малым.

При энергиях $E_0=5$ кэВ (рис.1б) уменьшения энергии рассеянного иона наблюдается вблизи атомов полуканала, так как в этой области происходит многократное рассеяние ионов. А в области между атомами энергия рассеянного иона всегда имеет большое значение. Это связано с тем, что в этой области из-за малой энергии связи потеря энергии будет незначительным.

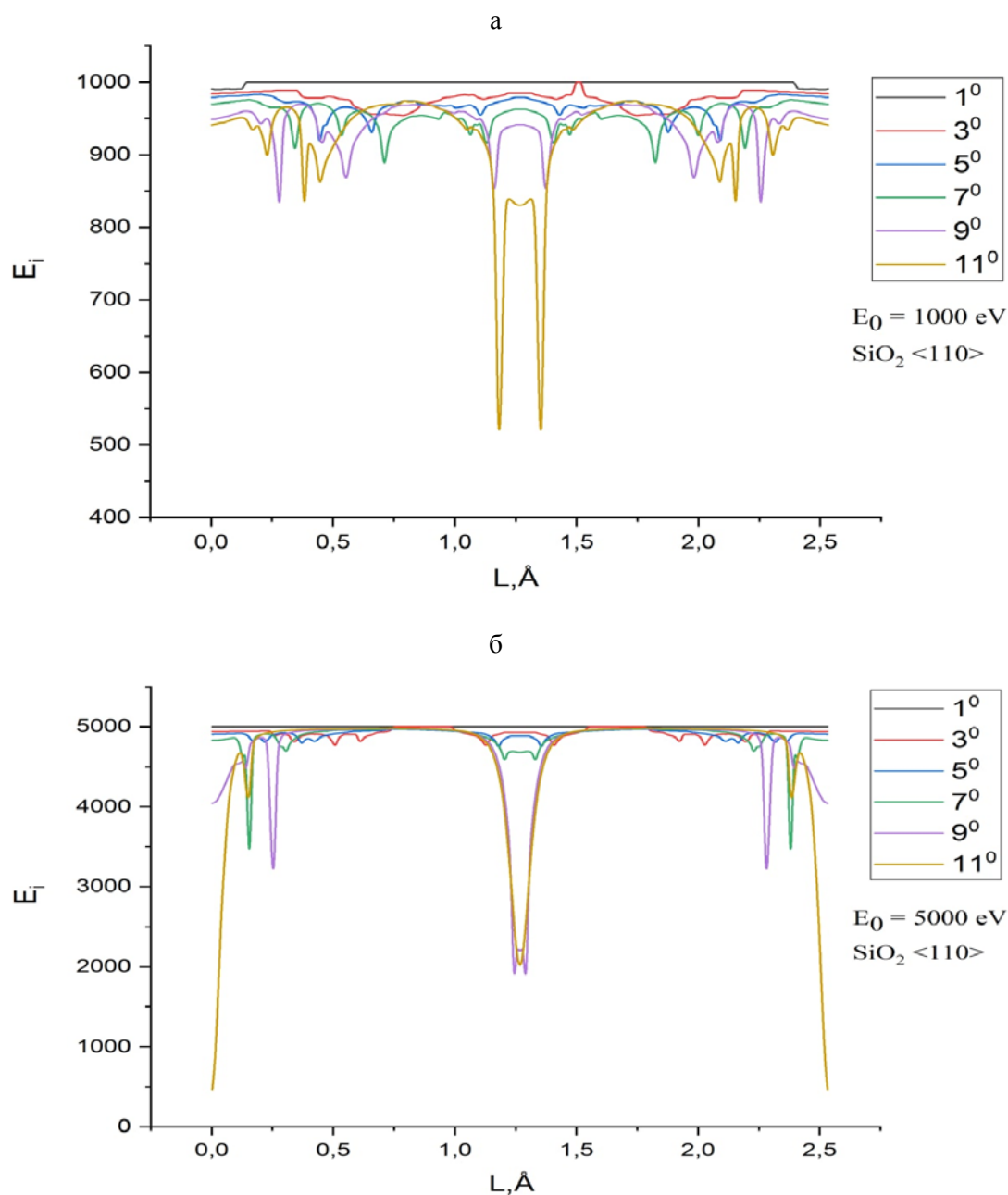


Рис.1. Зависимость Энергии рассеянного иона от точки прицеливания на поверхности $\text{SiO}_2(001)\langle 110 \rangle$ при бомбардировке ионами Ne^+ с $E_0=1$ (а) и 5(б) кэВ и углов падения $\psi=1^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 7^\circ, 9^\circ$ и 11°

Теперь рассмотрим зависимость $E_i(L)$ рассеянных ионов Ar^+ с поверхности $\text{SiO}_2(001)\langle 110 \rangle$ при $E_0=1$ и 5 кэВ и углов падения $\psi=1^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 7^\circ, 9^\circ$ и 11° . Эти зависимости приведены на рис.1а и рис.1б. Из зависимостей можно наблюдать вышеуказанную картину. Следует отметить, что в случае ионов Ar^+ происходит уменьшения энергии рассеянных ионов так, как масса иона увеличилась. А увеличения масс падающих частиц приводит к более глубокому проникновению и уменьшению энергии рассеянного иона. При малых значениях начальной энергии энергия

рассеянных ионов при малых углах ($\psi = 7^\circ$) уменьшается до 150 эВ, а больших углах около 400 эВ. Увеличения энергии падающих частиц приводит к уменьшению энергии только вблизи атомов полуканала. Это свидетельствует о том, что многократное рассеяния ионов наблюдается от атомов полуканала.

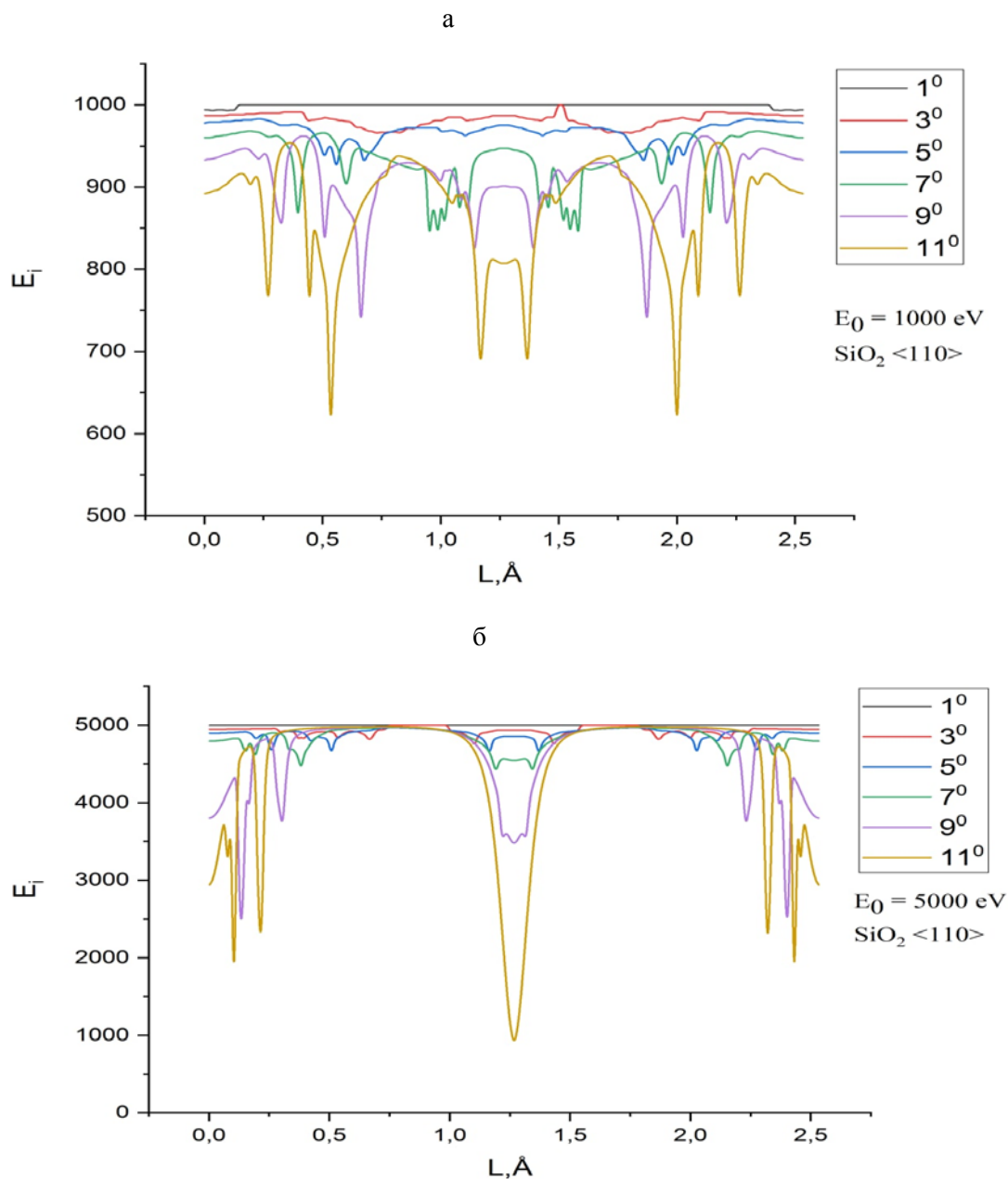


Рис.2. Зависимость Энергии рассеянного иона от точки прицеливания на поверхности $\text{SiO}_2(001)\langle 110 \rangle$ при бомбардировке ионами Ar^+ с $E_0=1$ (а) и 5 (б) кэВ и углов падения $\psi=1^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 7^\circ, 9^\circ$ и 11° .

1. Robinson M. T. "MARLOWE Binary Collision Cascade Simulation Program, Version 15b, A Guide for Users" –London, 2002. 231p.
2. Robinson M. T. Computer Simulation Studies of High-Energy Collision Cascades// Phys. Rev. - Amsterdam, 1992. -В 67.–P.396-400.

**ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕКОВ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В
ПОЛИЭТИЛЕНЕ
SWIFT HEAVY ION ION TRACK FORMATION IN POLYETHYLENE**

П.А.Бабаев¹, Ф. О. Ахметов², С.А. Горбунов¹, Н.А. Медведев^{3,4}, Р.А. Рымжанов^{5,6}, Р.А.
Воронков¹, А.Е. Волков^{1,5,7}
P. Babaev¹, F. Akhmetov², S. Gorbunov¹, N. Medvedev^{3,4}, R. Rymzhanov^{5,6}, R. Voronkov¹
A.E. Volkov^{1,7}

¹ ЛЭЧ ОЯФА, ФИАН им. П.Н. Лебедева, Ленинский просп., 53, Москва, Россия

² Университет Твенте, Просп. Дринерло, 5, Энсхеде, Нидерланды

³ Институт физики, Академия наук Чехии, Национальный просп., 1009/5, Прага, Чехия

⁴ Институт физики плазмы, Академия наук Чехии, Национальный просп., 1009/5,
Прага, Чехия

⁵ Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ, ул. Жолио-Кюри, 13, Дубна,
Россия

⁶ Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова, 1, Алма-ата, Казахстан

⁷ НИЦ Курчатовский институт, Пл. Курчатова 1, Москва, Россия

The combination of the Monte Carlo code TREKIS-3 with the molecular dynamics code LAMMPS allowed us to simulate, without a posteriori parameter fitting, structural changes in polyethylene (PE) irradiated with swift heavy ions (SHI). In amorphous polyethylene, bond breaks form an approximately circular track, whereas in a crystal an oval trajectory is elongated along the polymer chains. The calculated spatial distributions of low mass fragments and broken bonds allow us to build a model for the chemical activation of SHI-irradiated PE.

Быстрые тяжелые ионы (БТИ, $E > 1$ МэВ/а.е.м., $M > 20$ а.е.м.) в материале теряют большую часть своей энергии за счет экстремального возбуждения его электронной подсистемы. В нанометрической окрестности траектории иона на единицу длины пробега выделяется энергия до ~ 15 кэВ/нм (полиэтилен). Дальнейшая релаксация возбуждения приводит к образованию структурно изменённых и химически активированных треков ионов с экстремальным отношением длины повреждённой области к её радиусу (~ 100 мкм/10 нм).

Эти свойства делают облучение БТИ уникальным инструментом для наноструктурирования различных материалов. БТИ-облучение биологических тканей также является эффективным инструментом для лечения опухолевых образований [1].

В представленной работе мы представляем результаты применения мультимасштабной модели к описанию формирования треков БТИ в аморфном и кристаллическом полиэтилене (ПЭ). Органические полимеры обладают высокой чувствительностью к облучению пучками БТИ и используется в различных технологиях на основе БТИ-облучения (например, полимерные фильтры) [2].

Модель основывается на возможности разделения электронной и атомной динамики в треке БТИ [3,4] ввиду очень быстрого остывания электронной подсистемы (~50-100 фс). Она объединяет (а) Монте-Карло код TREKIS-3 [5,6], который описывает возбуждение и релаксацию электронного ансамбля и вычисляет энергию, передаваемую атомной подсистеме в окрестности траектории иона, формируя начальное условие для её последующей релаксации, и (б) молекулярно-динамическое (МД) моделирование реакции атомной системы на вносимое возбуждение. Особенностью TREKIS-3 является использование сечений рассеяния заряженных частиц, учитывающих в рамках формализма динамического структурного фактора коллективную реакцию электронной и ионной подсистем на вносимое возмущение. Для классического МД моделирования релаксации атомной подсистемы использовался пакет LAMMPS [7]. Взаимодействия между атомами в ПЭ рассчитывалось с использованием потенциального поля AIREBO-M [8], которое протестировано для высоких давлений в образце и учитывает процессы разрыва и образования химических связей. Моделирование проводилось для построенных сверхячеек аморфного и кристаллического ПЭ (рис.1).

На рис.2 представлены рассчитанные распределения изменения относительной атомной плотности мишени и пространственного распределения атомов углерода с оборванными связями в (а) аморфном и (б) кристаллическом образце ПЭ после пролета иона Хе с энергией 1470 МэВ. Видно, что область, содержащая атомы углерода с оборванными связями, совпадает с областью пониженной плотности. Размер этой области совпадает с размерами окрашенных с помощью химически активного красителя областей повреждений БТИ, обнаруженных в эксперименте [9].

Повреждённая область в аморфном образце имеет круглую форму диаметром 60 Å (рис. 2а). Основные повреждения в кристаллическом образце локализуются в овале,

вытянутом вдоль направления углеродных цепочек, имеющем ширину 40-60 Å. Как и в эксперименте [9], наличие длинных цепочек приводит к распространению повреждения на большие расстояния: в нашем случае до границ ячейки моделирования, а в эксперименте до краев кристаллической ламели (рис. 2б).

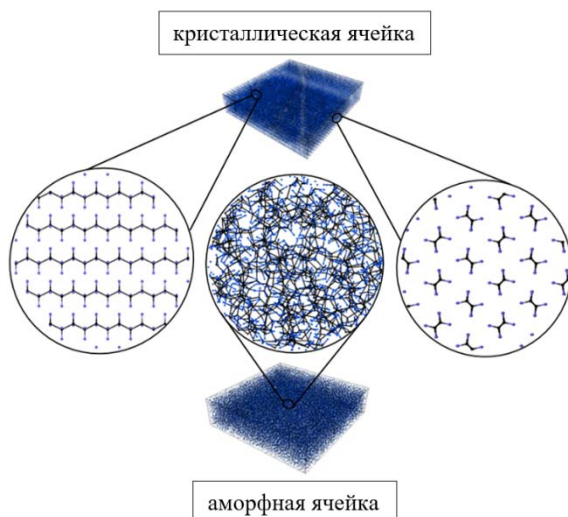


Рисунок 1. Кристаллическая (вверху) и аморфная (внизу) ячейки. Черным показаны атомы углерода, синим - атомы водорода.

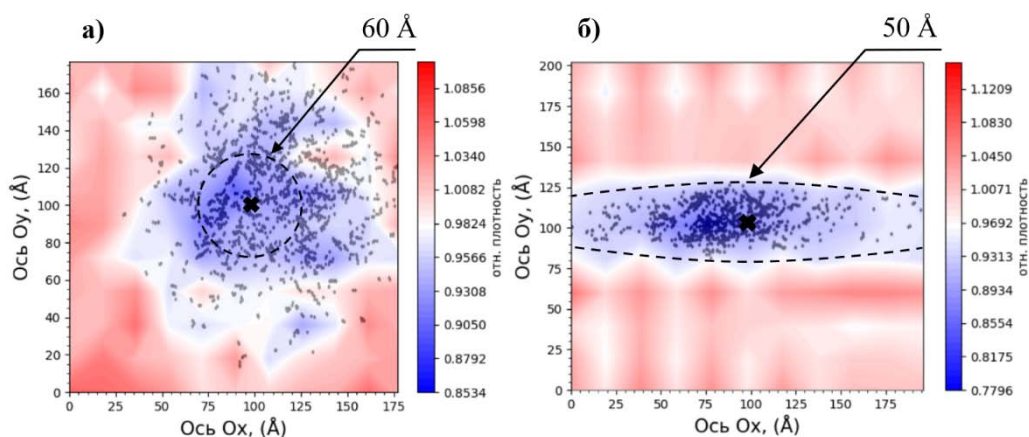


Рисунок 2. Пространственные распределения атомов углерода с оборванными связями в (а) аморфном и (б) кристаллическом ПЭ после пролета Хе с энергией 1470 МэВ. Пунктиром обозначены экспериментальные размеры повреждений: круг с диаметром 60 Å в аморфном ПЭ и овал до краев ячейки с шириной 40-60 Å (показано среднее значение — 50 Å).

На рис.3 представлены рассчитанные пространственные распределения малых фрагментов разорванных молекул, схожие с распределениями разрывов связей.

Полученные результаты и методика могут быть использованы для определения параметров, регулирующих формирование треков БТИ в ПЭ. Пространственные распределения оборванных связей и малых фрагментов являются основой для последующего моделирования химической активации треков БТИ в ПЭ.

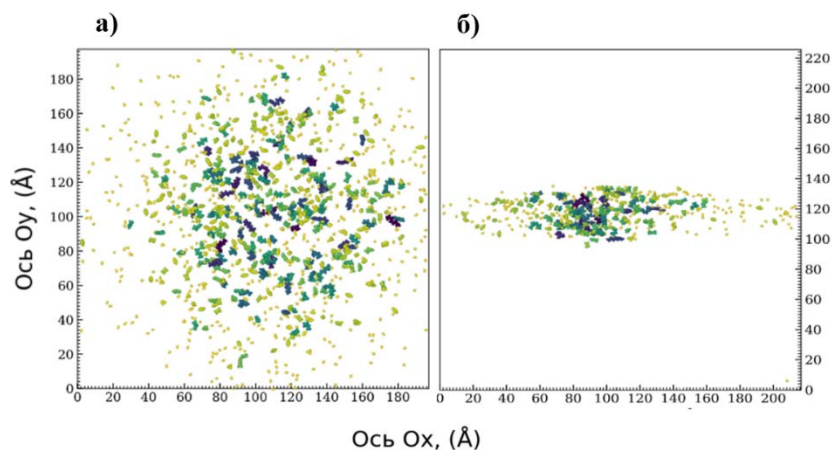


Рисунок 3. Распределение фрагментов молекул в в треке иона 1470 МэВ Хе (а) аморфном (масса $m < 1000$ а.е.м) и (б) кристаллическом ПЭ (масса $m < 270$ а.е.м). Более темный цвет обозначает более тяжелые фрагменты.

- [1] A. V. Solov'yov, Nanoscale insights into ion-beam cancer therapy, *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy*. (2016) 1–498. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43030-0>.
- [2] T. Apostolova et al., Tools for investigating electronic excitation: experiment and multi-scale modelling, 2021. <https://doi.org/10.20868/UPM.book.69109>.
- [3] R.A. Rymzhanov, S.A. Gorbunov, N. Medvedev, A.E. Volkov, Damage along swift heavy ion trajectory, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 440 (2019) 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.11.034>.
- [4] R. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, Damage threshold and structure of swift heavy ion tracks in Al₂O₃, *J Phys D Appl Phys*. 50 (2017) 475301. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8ff5>.
- [5] N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids, *J Phys D Appl Phys*. 48 (2015) 355303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/35/355303>.
- [6] R.A. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, Effects of model approximations for electron, hole, and photon transport in swift heavy ion tracks, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 388 (2016) 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.11.002>.
- [7] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Soft Matter*. 14 (2018) 2152–2162. <https://doi.org/10.1039/c7sm02429k>.
- [8] T.C. O'Connor, J. Andzelm, M.O. Robbins, AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures, *Journal of Chemical Physics*. 142 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4905549>.
- [9] J. Vetter, G.H. Michler, I. Naumann, TEM observation of latent tracks of heavy ions in semi-crystalline polymers, *Radiation Effects and Defects in Solids*. 143 (1998) 273–286. <https://doi.org/10.1080/10420159808214032>.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ СТРУКТУРНЫХ
ИЗМЕНЕНИЙ В ТРЕКАХ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В КАРБИДЕ
КРЕМНИЯ**

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE KINETICS OF STRUCTURAL
CHANGES IN SWIFT HEAVY ION TRACKS IN SILICON CARBIDE**

Д.И. Зайнутдинов¹, Р.А. Воронков¹, С.А. Горбунов¹,
Н.А. Медведев^{2,3}, Р.А. Рымжанов^{4,5}, М.В. Сорокин⁶,
А.Е. Волков^{1,4,6}
D.I. Zaynutdinov¹, R.A. Voronkov¹, S.A. Gorbunov¹,
N.A. Medvedev^{2,3}, R.A. Rymzhanov^{4,5}, M.V. Sorokin⁶,
A.E. Volkov^{1,4,6}

¹Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект, д.53, 119991,
Москва, Россия, d.zaynutdinov@lebedev.ru

²Институт физики, Чешская академия наук, На Слоvané 2, 182 21 Прага 8, Чешская
Республика

³Институт физики плазмы, Чешская академия наук, За Слованку 3, 182 00 Прага 8,
Чешская Республика

⁴Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), ул. Жолио Кюри 6, 141980,
Дубна, Московская обл., Россия

⁵Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, 050032 Алматы, Казахстан

⁶Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Академика
Курчатова, дом 1, 123182, Москва, Россия

A hybrid multi-scale model was applied to describe structural changes in the nanometer proximity of the swift heavy ion trajectories (SHI track) in heated silicon carbide (6H-SiC phase). The model predicts formation of a damaged track of 710 MeV Bi followed by recrystallization recovering the damage on the picosecond timescale. Taking into account an energy release into the lattice initiated by the total band gap collapse, we observe pore formation along the ion trajectory at the highest lattice temperature of 1800 K.

Для описания кинетики структурных изменений в карбиде кремния (фаза 6H-SiC) в нанометрической окрестности траектории быстрого тяжелого иона (трек БТИ, 710 МэВ Bi), тормозящегося в режиме электронных потерь энергии, используется многомасштабная модель. Модель состоит из двух связанных модулей: Монте-Карло (МК) код TREKIS [1,2] моделирует возбуждение электронной подсистемы мишени, её релаксацию и передачу энергии от горячих электронов в ионную подсистему. Используемые в коде основанные на формализме динамического структурного фактора сечения рассеяния заряженных частиц учитывают коллективную реакцию электронной и ионной подсистем мишени на вносимое возбуждение. Последующая реакция ионной подсистемы на вносимое возбуждение моделируется с использованием кода

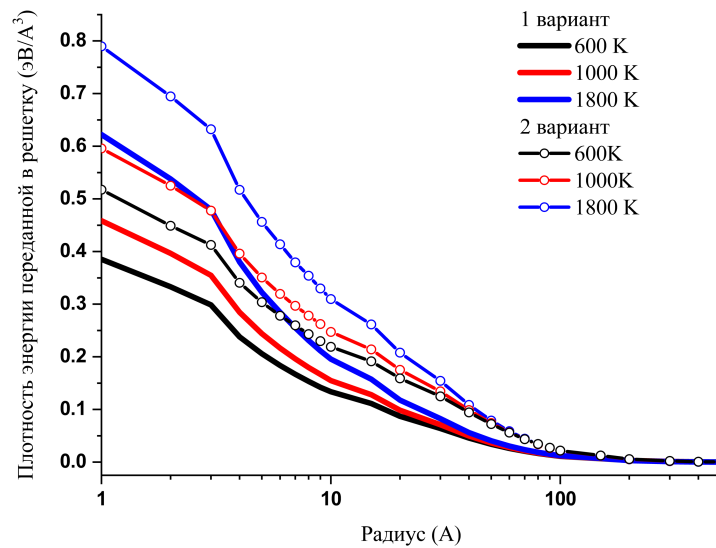


Рис. 1 Радиальная зависимость плотности энергии, переданной при разных температурах мишени в решетку SiC в треке Bi 710 МэВ к моменту остывания электронной подсистемы (100 фс после пролёта иона), в случае двух вариантов передачи энергии: 1- энергия передается только через рассеяние электронов/валентных дырок; 2- энергия передается через рассеяние электронов/валентных дырок и через аннигиляцию всех электронно-дырочных пар на 100 фс

классической молекулярной динамики (МД) LAMMPS [3]. Для описания межатомных взаимодействий был выбран потенциал Vashishta [4], так как он хорошо описывает поведение материала при больших давлениях, которые неизбежно возникают в центральной области трека.

На этапе МК моделирования учитываются два канала передачи энергии в решетку: прямой, связанный с рассеянием распространяющихся электронов на решётке, и адиабатический канал [5,6], связанный с ускорением атомов в результате изменения межатомного потенциала из-за возмущения электронной плотности. Энергия, передаваемая решётке по второму каналу, может учитываться преобразованием части потенциальной энергии электрон-дырочных пар в кинетическую энергию атомов [7]. Максимальное количество этой энергии передаётся при полном схлопывании запрещённой зоны в результате неустойчивости решётки, инициируемой экстремальным электронным возбуждением. Проведенный в рамках теории функционала плотности расчет с использованием пакета Quantum Espresso [8] показал, что в SiC полного схлопывания запрещённой зоны не происходит. Принимая это во внимание, в данной работе рассматриваются два предельных случая, когда: (а) энергия в решетку передается только по прямому каналу; (б) энергия в решетку передается по прямому каналу, а также посредством аннигиляции всех электронно-дырочных пар.

В представленной работе рассматривается влияние температуры решетки на процессы, происходящие в центральной области трека. Установлено, что частота рассеяния электронов/валентных дырок на решетке растет вместе с температурой мишени из-за изменения числа фононов в модах. Данный рост приводит к увеличению, энергии, переданной в решетку по прямому каналу, а также к локализации энергии, запасенной в электронно-дырочных парах, в центральной области трека (см. Рис.1).

МД моделирование выявило первичное плавление трековой области для всех рассматриваемых температур (300 – 1800 К) и для обоих предельных случаев передачи энергии. Размер первичной аморфной области возрастает с ростом температуры облучаемой мишени. Однако для температур мишени < 1800 К эта область быстро рекристаллизуется (см. Рис. 2) и ко времени $20 \div 100$ пс после пролета БТИ (это время зависит от размеров расплавленной области и увеличивается с ростом температуры мишени) остается только цепочка дефектных кластеров, которая не может быть обнаружена методами просвечивающей электронной микроскопии. Это соответствует имеющимся экспериментальными данными [9] при комнатной температуре.

Резкое изменение атомной кинетики происходит при достижении пороговых температур, в окрестности 1800 К, когда учитывается полное схлопывание запрещенной зоны. В этом случае несмотря на рекристаллизацию, движущуюся с краев расплавленной области к центру трека в течении ≥ 140 пс, вдоль траектории иона успевают сформироваться устойчивая дефектная область. Более того, моделирование показывает, что при температурах ≥ 1800 К эволюция дефектной структуры приводит к образованию пор диаметром ~ 3 нм (см. Рис. 3). То есть происходит качественный скачок в повреждаемости этого радиационно-стойкого при иных условиях материала.

Экспериментальные данные по облучению SiC в данном температурном режиме

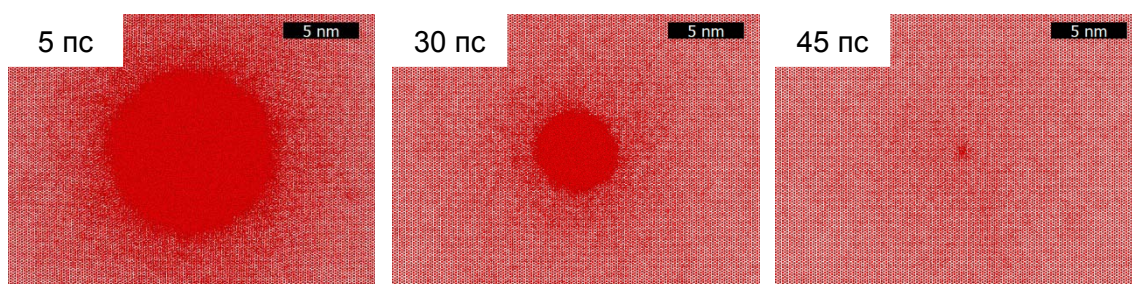


Рис. 2 Эволюция повреждённой области в окрестности траектории Bi 710 МэВ в SiC, формируемой при температуре облучаемой мишени $T=600$ К с учетом полной передачи энергии, запасенной в валентных дырках.

отсутствуют. Наблюдаемый в моделировании эффект образования пор может стимулировать дальнейшее экспериментальное исследование этого материала.

Таким образом учет температурной зависимости кинетики электронного возмущения в треке БТИ и температуры мишени позволил выявить эффект, критический для радиационной стойкости перспективного материала при экстремальных условиях облучения.

[1]Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids // J. Phys. D. Appl. Phys. 2015. Vol. 48, № 35.

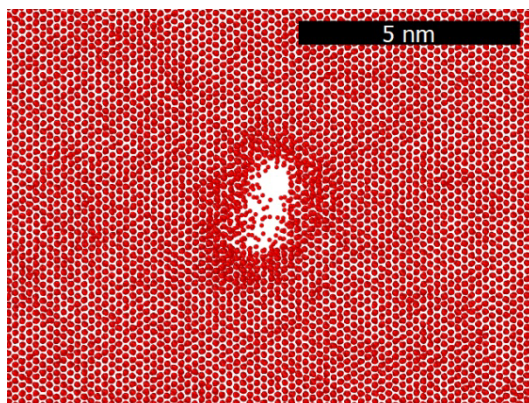


Рис. 3 Образование поры в окрестности траектории иона Bi 710 МэВ, после 200 пс моделирования при температуре 1800 К с учетом полной передаче энергии, запасенной в валентных дырках.

[2]Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effects of model approximations for electron, hole, and photon transport in swift heavy ion tracks // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V., 2016. Vol. 388. P. 41–52.

[3]Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J Comp Phys. 1995. Vol. 117. P. 1–19.

[4]Vashishta P. et al. Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 10.

[5]Medvedev N.A., Volkov A.E. Nonthermal acceleration of atoms as a mechanism of fast lattice heating in ion tracks // J. Appl. Phys. AIP Publishing LLC, 2022. Vol. 225903, № June. P. 131.

[6]Medvedev N., Volkov A. Reconciling anomalously fast heating rate in ion tracks with low electron- phonon coupling // arxiv.org. 2021. P. 1–12.

[7]Medvedev N., Volkov A.E. Nonthermal acceleration of atoms as a mechanism of fast lattice heating in ion tracks // J. Appl. Phys. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2022. Vol. 131, № 22. P. 225903.

[8]Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21, № 39.

[9]Zinkle S.J., Jones J.W., Skuratov V.A. Microstructure of swift heavy ion irradiated SiC, Si₃N₄ and AlN // Mater. Res. Soc. Symp. - Proc. 2001. Vol. 650, № MICROSTRUCTURE OF SWIFT HEAVY ION IRRADIATED SiC, Si₃N₄ AND AlN. P. 1–6.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЫ
УГЛЕРОДА В ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ
COMPUTER SIMULATION OF THE TOTAL ENERGY OF A CARBON MOLECULE IN
THE FIRST ORDER OF PERTURBATION THEORY**

В.П. Кошечев¹, Ю.Н. Штанов²

V.P. Koshcheev¹, Yu.N. Shtanov²

¹НИИ МАИ, филиал "Стрела", Жуковский, Моск. обл., Россия, koshcheev1@yandex.ru;

²ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», филиал ТИУ в г. Сургуте, г.

Сургут, Россия, yuran1987@mail.ru

Полная энергия молекулы углерода в первом порядке теории возмущений представлена в виде суммы полных энергий изолированных атомов и потенциальной энергии взаимодействия между ними. Показано, что при сближении атомов максимальное значение потенциальной энергии достигается для наименьшего по полной энергии состояния молекулы углерода.

The total energy of a carbon molecule in the first order of perturbation theory is represented as the sum of the total energies of isolated atoms and the potential energy of interaction between them. It is shown that when atoms approach, the maximum value of the potential energy is reached for the lowest state of the carbon molecule in terms of total energy.

Новый подход к вычислению полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений с учетом принципа Паули и коллективных (плазменных) колебаний атомных электронов был предложен в [1-2]. В настоящей публикации вычисляется полная энергия взаимодействия двух атомов углерода с помощью решения системы нелинейных уравнений.

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера

$$H\psi = E\psi. \quad (1)$$

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

$$H = H^0 + U, \quad (2)$$

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|},$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов; \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – координаты первого и второго атомного ядра; $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1}$ и $\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_{2j_2}$ – координаты j_1 -го и j_2 -го электронов первого и

второго атома, соответственно; $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} + \delta\mathbf{r}$; коллективные колебания атомных электронов и ядер описываются вектором $\delta\mathbf{r} = \delta\mathbf{r}_{\text{nucl.}} + \delta\mathbf{r}_{\text{el.}}$; $r = |\mathbf{r}|$ – расстояние между атомами в молекуле.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots$ и $E = E^0 + E^1 + \dots$. Гамильтониан H^0 представим в виде $H^0 = H_1^0 + H_2^0$, где H_i^0 – гамильтониан i -го атома; $i=1,2$. Известно [3], что все высшие порядки членов разложения полной энергии содержат поправки к волновой функции нулевого порядка, то есть описывают поляризацию изолированных атомов в молекуле.

Решение уравнения Шредингера $H^0\psi^0 = E^0\psi^0$, будем искать в виде $\psi^0 = \psi_1^0\psi_2^0$ и $E^0 = E_1^0 + E_2^0$, где уравнение Шредингера для i -го изолированного атома имеет вид

$$H_i^0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0,$$

где $\psi_i^0 = \psi_i^0(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{iz_i})$.

Известно, что волновая функция двухатомной молекулы должна быть антисимметричной относительно перестановки координат, определяющих местоположения электронов. Если волновая функция двухатомной молекулы выбрана в виде произведения волновых функций изолированных атомов $\psi^0 = \psi_1^0\psi_2^0$, то обменные силы будут учитываться отдельно для электронов изолированных атомов и отдельно для электронов, которые принадлежат первому и второму атомам. Потенциальную энергию (электронные термы) двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений [1-2]

$$E^1 = \int U(k, \sigma) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3},$$

$$U(k, \sigma) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right]^2 \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]^2 \exp[-k^2\sigma^2].$$

Фурье-компонента плотности распределения электронов атома углерода имеет вид

$$F(k) = \int n(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

где $n(\mathbf{r}) = 2|\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 + 2|\psi_{2s}(\mathbf{r})|^2 + 2|\psi_{2p}(\mathbf{r})|^2$ – электронная плотность изолированного атома углерода; σ^2 – средний квадрат амплитуды коллективных колебаний атомных электронов в расчете на одну степень свободы.

Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированных атомов и ионов углерода, и энергии E_i^0 представлены в [4]. Видно [1-2], что учет коллективных колебаний атомных электронов приводит к самосогласованной системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial E^1}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial \sigma^2} \left(E^1 + \sigma^2 \frac{\partial^2 E^1}{\partial r^2} \right) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Численное решение системы уравнений (3), которое определяют единственное решение для молекул C(1s)+C(1s) дает $\sigma = 0.382443 \text{ \AA}$; для C(3p)+C(3p) дает $\sigma = 0.364991 \text{ \AA}$; для C(1d)+C(1d) дает $\sigma = 0.371977 \text{ \AA}$; атома и иона углерода C(1s)+C⁺(2p) при $\sigma = 0.338631 \text{ \AA}$. График полной энергии взаимодействия двух атомов углерода в зависимости от их состояний, был вычислен с помощью [1,2] на рис.1

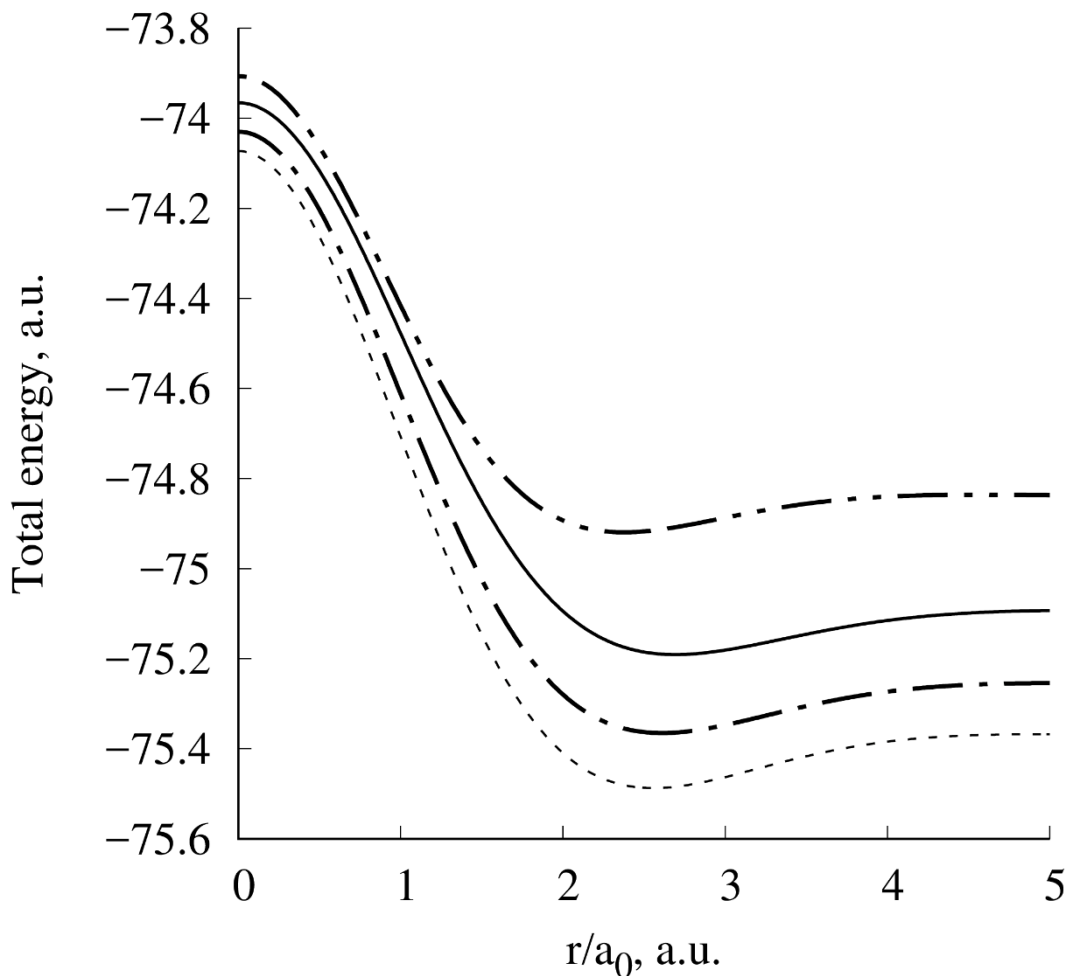


Рис.1. Полные энергии двух атомов C(1s)+C(1s) (сплошная линия), C(3p)+C(3p) (пунктирная линия), C(1d)+C(1d) (штрихпунктирная линия), атома и иона углерода C(1s)+C⁺(2p) (штрихпунктирная с двумя точками линия).

На рис. 2 представлено сравнение графика рис.1 с результатами работ [5-6].

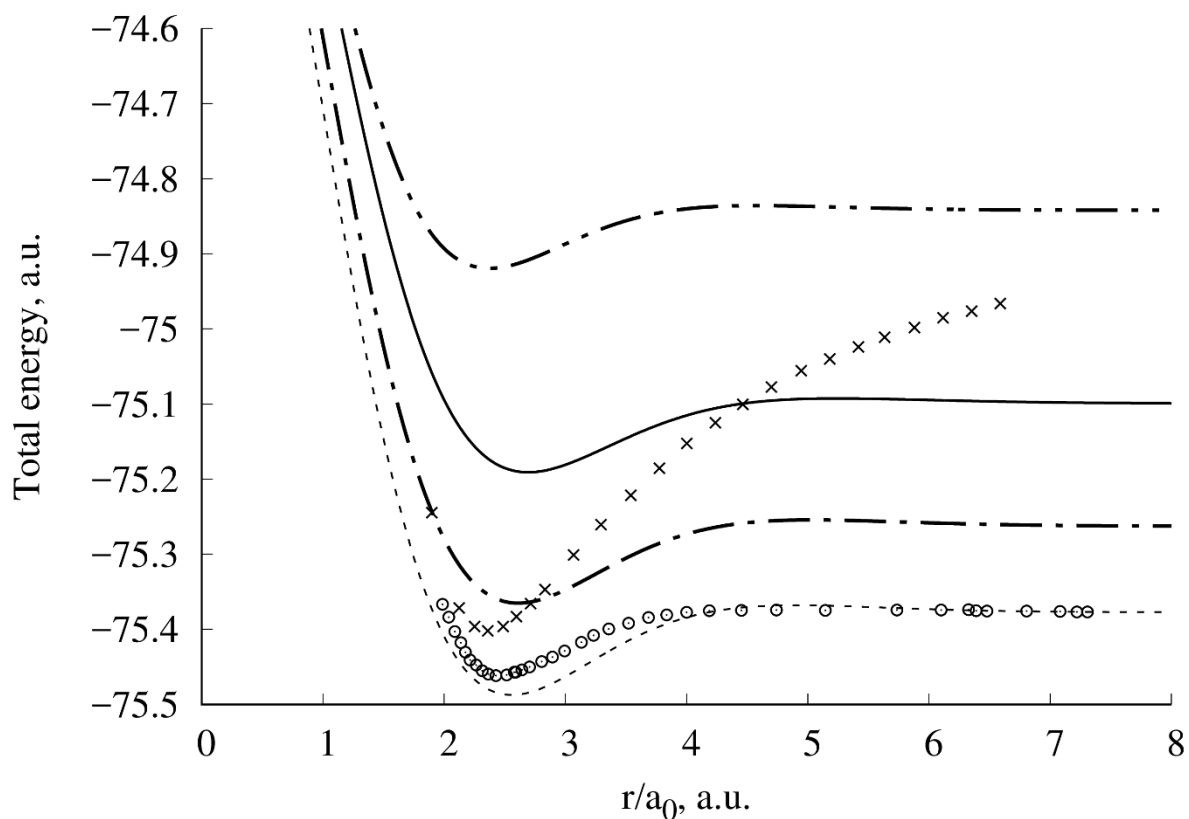


Рис.2. Полные энергии двух атомов C(1s)+C(1s) (сплошная линия), C(3p)+C(3p) (пунктирная линия), C(1d)+C(1d) (штрихпунктирная линия), атома и иона углерода C(1s)+C⁺(2p) (штрихпунктирная с двумя точками линия), а также расчеты из работ [5] – о, [6] – ×.

Дополнительные материалы к статье размещены в [7].

- [1] Коцеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2022. Т.48. В.10. С. 28. DOI: <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.10.52553.19148>
- [2] Коцеев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2023. № 3, С.69. DOI: <https://doi.org/10.31857/S1028096023020048>
- [3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1974. 752 с.
- [4] Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V.14. № 3, P.177. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0092-640X\(74\)80016-1](https://doi.org/10.1016/S0092-640X(74)80016-1)
- [5] Lie G. C., Clementi E. // J. Chem. Phys. 1974. V.60. P. 1288. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1681193>
- [6] Kelly T. P., Perera A., Bartlett R. J., Greer J. C. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 084114. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4866609>
- [7] Штанов Ю.Н., Коцеев В.П., Моргунов Д.А. Библиотека программ «JINRLIB». URL: <http://www.info.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html> [Электронный ресурс] (дата обращения: 11.03.2023)

КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТРАЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ БЕРИЛЛИЯ И ВОЛЬФРАМА РАЗЛИЧНЫМИ АТОМАМИ

PARTICLE REFLECTION COEFFICIENTS BY BOMBARDING BERYLLIUM AND TUNGSTEN WITH DIFFERENT ATOMS

В.С. Михайлов, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев
V.S. Mikhailov, P.Yu. Babenko, A.P. Shergin, A.N. Zinoviev

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021, ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: chiro@bk.ru*

Using computer simulation, the reflection coefficients of particles for Be and W targets are calculated in a wide range of energies of incident atoms 10-100000 eV. The following atoms were chosen as projectiles: H, D, T, He, Be, C, N, O, Ne, Ar, W.

На токамаке ИТЭР планируется работа с дейтериево-третиевой плазмой. Как известно, в качестве материала дивертора в токамаке-реакторе ИТЭР выбран вольфрам. Бериллий считается перспективным материалом для первой стенки реактора. Поэтому в качестве мишеней были выбраны бериллий и вольфрам. Отражение атомов от конструкционных материалов влияет на энергетический и материальный баланс плазмы.

Экспериментальные данные по коэффициентам отражения для Be отсутствуют, а для W крайне ограничены [1]. Компьютерное моделирование широко используется для изучения рассеяния атомных частиц на поверхности материалов [2,3]. Часто используемый код SRIM [4] основан на приближении парных столкновений (в дальнейшем именуемом ВСА – Binary Collision Approximation), которое было предложено в [5]. В ВСА рассматривается рассеяние падающей частицы от ближайшего атома мишени, и траектория частицы аппроксимируется ее асимптотами при сближении и разлете частиц. Критерии применимости приближения ВСА подробно рассмотрены в монографии [2]. Из других работ следует отметить расчеты коэффициентов отражения с использованием методов молекулярной динамики [6,7] и работу [8], где исследовалось влияние формы поверхности на коэффициенты отражения. В нашей работе [9] многократное рассеяние атомов водорода на поверхности металла использовалось для получения сведений о потенциале взаимодействия атом-поверхность. Знание коэффициентов отражения также важно при исследовании процессов ионной имплантации.

Наличие ямы в потенциале вызывает притяжение частиц на больших межъядерных расстояниях и влияет на коэффициенты отражения. В наших работах [10-13] рассчитывались коэффициенты отражения изотопов водорода и гелия в диапазоне энергий 100 эВ - 10 кэВ. Атомы гелия являются продуктами термоядерной реакции, поэтому были рассчитаны коэффициенты рассеяния атомов гелия на тех же мишенях. В данной работе диапазон энергий налетающих частиц был расширен до 10-100000 эВ. В расчетах использовались потенциалы, полученные в приближении функционала плотности (DFT) с коррекцией параметров потенциальной ямы на спектроскопические данные [14]. В задачу настоящей работы входило рассчитать коэффициенты отражения для изотопов водорода, а также получить данные для атомов Ne и различных атомов примесей, напуск которых может использоваться для охлаждения пристеночной плазмы.

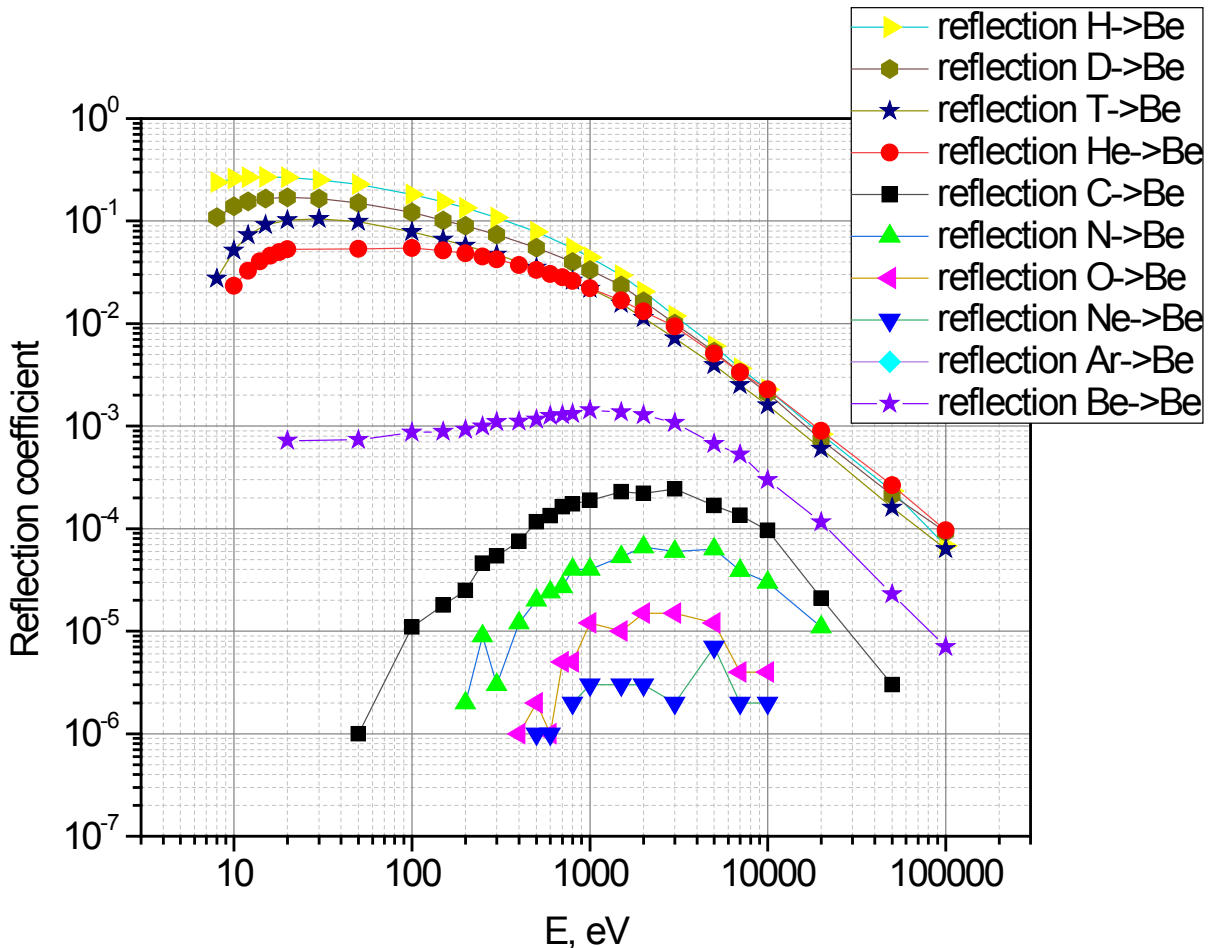


Рис. 1. Коэффициенты отражения частиц для мишени из бериллия в зависимости от энергии налетающих атомов. Частицы снаряды: H, D, T, He, C, N, O, Ne.

На рис. 1 представлены коэффициенты отражения H, D, T, He, C, N, O, Ne при многократном рассеянии на мишени из бериллия при энергиях налетающих частиц 10-100000 эВ. Обращает на себя внимание группировка данных для систем с $M_1 < M_2$ и $M_1 > M_2$, где M_1 и M_2 - массы сталкивающихся атомов. Это не удивительно так как в случае $M_1 > M_2$ однократное рассеяние на углы, большие 90° , не происходит и вклад в коэффициент отражение вносит только многократное рассеяние. Имеет место также уменьшение коэффициента отражения с ростом M_1 . Уменьшение коэффициента отражения для легких атомов (H, D, T) при малых энергиях соударения связано с наличием притягивающей ямы в потенциале.

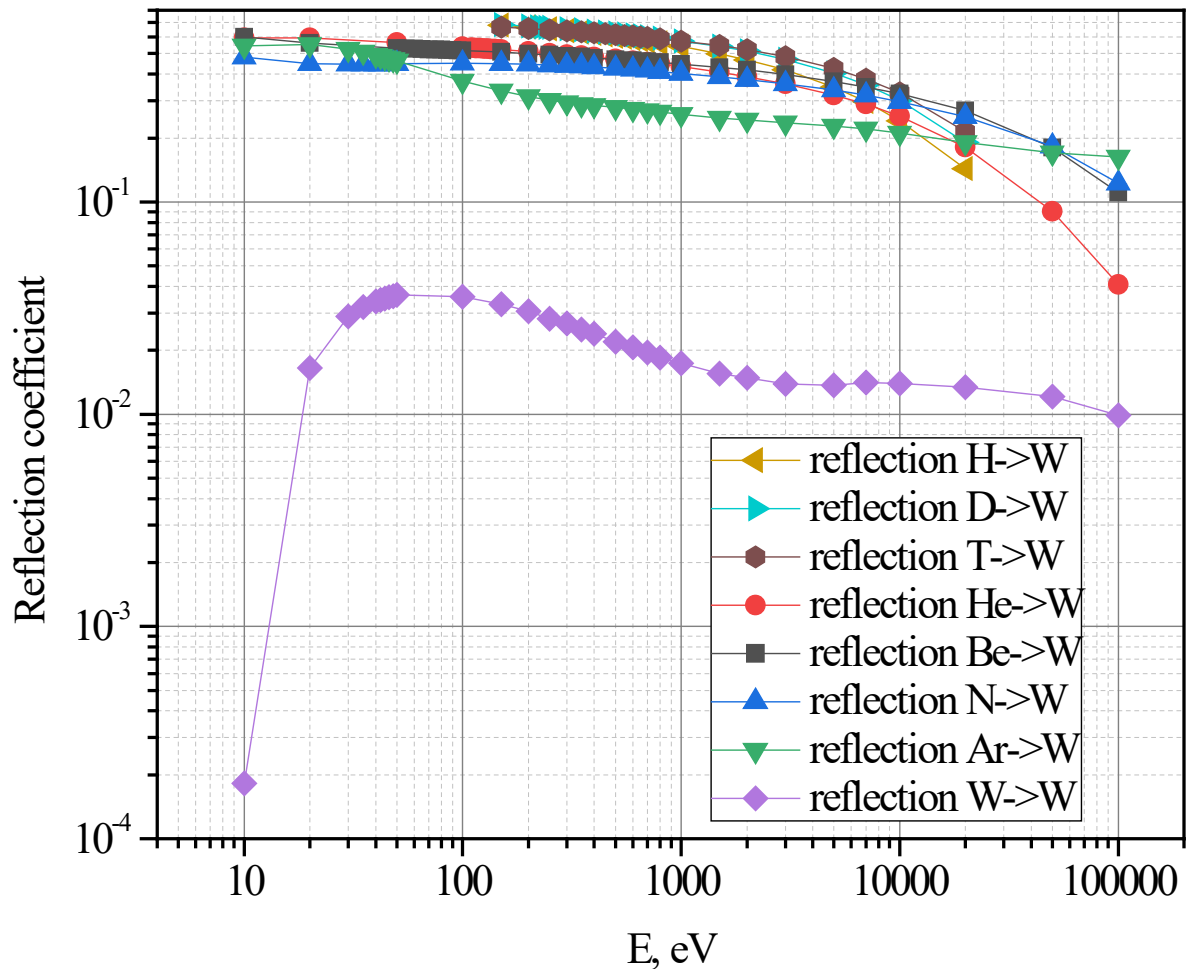


Рис. 2. Коэффициенты отражения частиц для мишени из вольфрама в зависимости от энергии налетающих атомов. Частицы снаряды: H, D, T, He, Be, N, Ar, W.

На рис. 2 представлен коэффициенты отражения атомов H, D, T, He, Be, N, Ar, W от поверхности вольфрама. В данном случае только для столкновений W-W не выполняется условие $M_1 < M_2$. Как видно из рис. 2, коэффициент отражения в этом случае резко падает из-за запрета однократного рассеяния на углы большие 90° .

1. V.V. Bandurko, N.N. Koborov, V.A. Kurnaev, V.M. Sotnikov, O.V. Zabeyda, J. Nucl. Mater. 176-177 (1990) 630.
2. W. Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Berlin: Springer, 1991.
3. В.А. Курнаев, Е.С. Машкова, В.А. Молчанов, Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М: Энергоатомиздат, 1985.
4. J.F. Ziegler, J.P. Biersack. SRIM - <http://www.srim.org>.
5. M.T. Robinson, I.M. Torrens, Phys. Rev. B. 9 (1974) 5008.
6. A. Lasa, C. Björkas, K. Vörtler, K. Nordlund, J. Nucl. Mat. 429 (2012) 284.
7. P.N. Maya, J. Nucl. Mater. 480 (2016) 411.
8. Д.К. Когут, Н.Н. Трифонов, В.А. Курнаев, Изв. РАН. Сер. физ. 72 (2008) 1024.
9. П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, В.С. Михайлов, Д.С. Тенсин, А.П. Шергин, ПЖТФ 48 (2022) 10.
10. Д.С. Мелузова, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев, Поверхность 7 (2020) 98.
11. П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, А.П. Шергин, Поверхность 8 (2019) 48.
12. D.S. Meluzova, P.Yu. Babenko, A.P. Shergin, K. Nordlund, A.N. Zinoviev, NIMB 460 (2019) 4.
13. P.Yu. Babenko, A.M. Deviatkov, D.S. Meluzova, A.P. Shergin, A.N. Zinoviev, NIMB 406 (2017) 538.
14. A.N. Zinoviev, P.Yu. Babenko, K. Nordlund, NIMB 508 (2021) 10.

УГЛОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПЫЛЕННЫХ АТОМОВ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ВОЛЬФРАМА ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА

ANGULAR AND ENERGY DISTRIBUTIONS OF SPUTTERED ATOMS BY BOMBARDING TUNGSTEN WITH HYDROGEN ISOTOPES

В.С. Михайлов, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев
V.S. Mikhailov, P.Yu. Babenko, A.P. Shergin, A.N. Zinoviev

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021, ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: chiro@bk.ru

The angular and energy distributions of sputtered tungsten atoms upon bombardment with hydrogen isotopes are calculated. The data obtained can be used to estimate the amount of tungsten impurity entering the plasma.

Угловые и энергетические распределения частиц при распылении вольфрама изотопами водорода необходимы при расчете поступлений примесей в плазму, так как именно они определяют вероятность прохождения слоя пристеночной плазмы или буферного объема слабо ионизованного газа при напуске газа вблизи дивертора.

Методика моделирования распыления вольфрама изотопами водорода и данные о коэффициентах распыления и их зависимости от угла падения пучка на мишень приведены в нашей работе [1] на данной конференции.

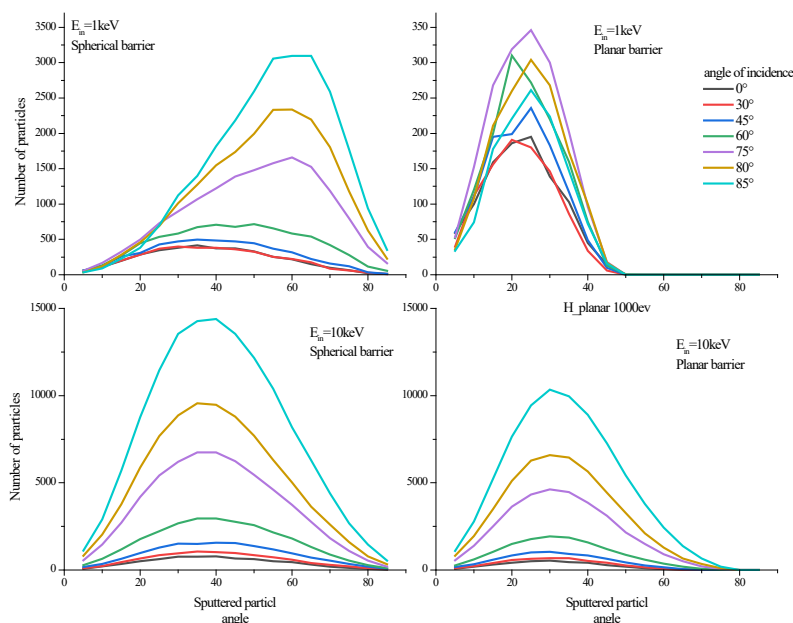


Рис. 1. Угловые распределения распыленных частиц. Представлен случай распыления вольфрама водородом. Верхние два графика отображают угловые спектры для энергии налетающих частиц 1 кэВ, нижние два графика для энергии 10 кэВ. Представлены случаи сферического барьера (графики слева) и планарного барьера (справа)

На рис. 1 представлены угловые спектры распыленного вольфрама для энергий 1 кэВ и 10 кэВ. В случае сферического потенциального барьера, характерного для поверхности, состоящей из острий, энергии распыленных частиц должны превышать энергию сублимации E_s . В случае планарного барьера, типичного для гладкой поверхности энергия частиц должна соответствовать условию $E > E_s \cos^2 \theta$, θ - угол вылета частицы.

Видно, что в случае сферического барьера при 1 кэВ и больших углах падения, угловые спектры распыленных частиц смещены в сторону больших углов, то есть перпендикулярная составляющая скорости вылета частицы мала. Из-за этого при выборе планарного барьера большая доля частиц не выполнит условие $E > E_s \cos^2 \theta$. Отсюда вытекает значительное уменьшение количества распыленных частиц. В случае планарного барьера число вылетевших частиц для угла падения 85° почти в 10 раз меньше, чем в случае сферического барьера (все расчеты проводились с одинаковым количеством налетающих частиц). Для планарного барьера имеет место смещение углового распределения в область малых углов, что связано с критерием отбора распыленных частиц.

Выбор барьера также существенно влияет на энергетические спектры распыленных частиц (рис. 2). При малых энергиях наблюдается сильное отличие в энергетических спектрах для случая сферического и планарного барьеров. Это объясняется тем, что при сферическом барьере все частицы, обладающие энергии выше энергии сублимации, вылетают с поверхности, однако для планарного барьера, именно «перпендикулярная составляющая энергии» должна превышать энергию сублимации. В работе Фальконе [2] приведены формулы для расчета энергетического спектра распыленных атомов для планарного барьера:

$$N(E) \sim \frac{E}{(E + E_s)^{\frac{5}{2}}} \ln \frac{\gamma(1 - \gamma)E_0}{E + E_s}, \gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

здесь E_0 - энергия налетающей частицы, M_1 и M_2 - массы сталкивающихся частиц. Имеется удовлетворительное согласие данных нашего моделирования с расчетом по формулам для случая планарного барьера.

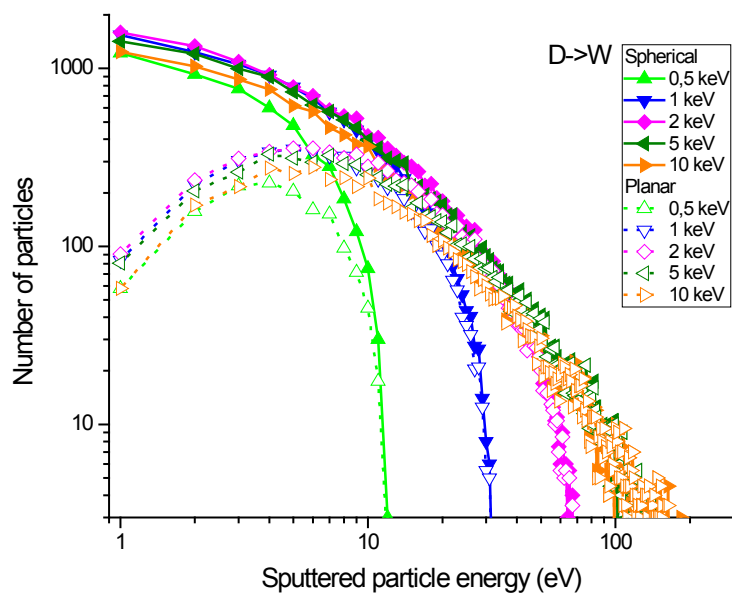
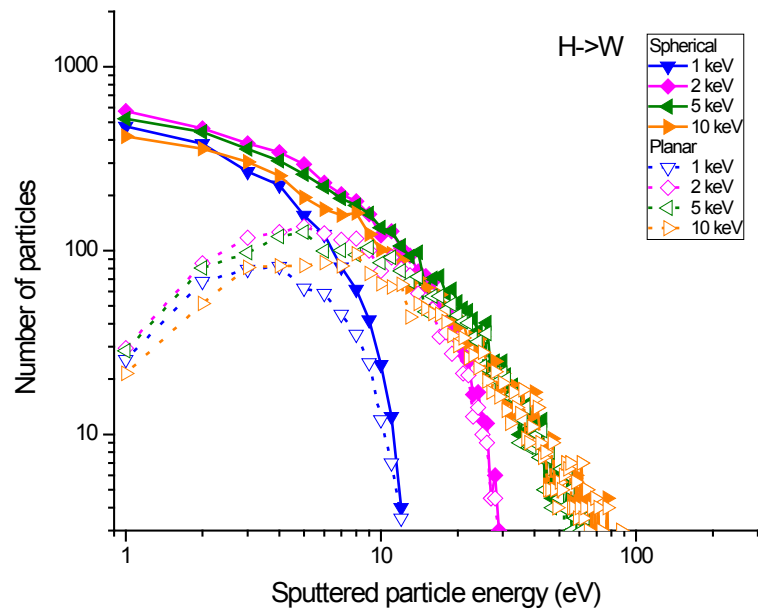


Рис. 2. Энергетические спектры распылённых частиц. Представлены случаи распыления вольфрама водородом и дейтерием. Расчет для сферического барьера обозначен сплошной линией, для планарного барьера – пунктиром.

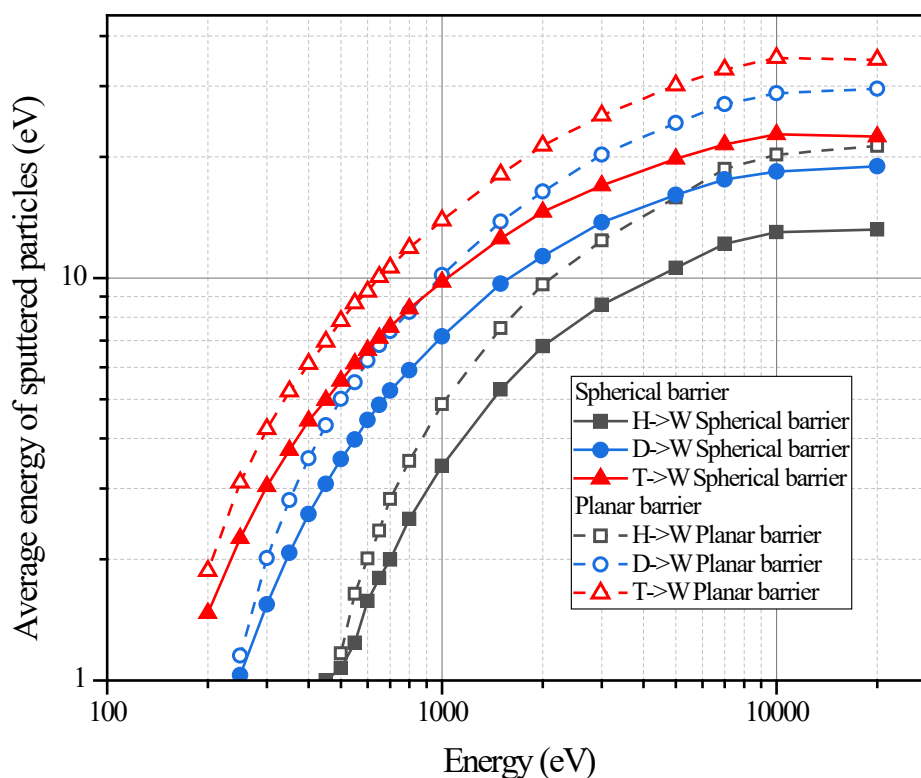


Рис. 3. Зависимость средних энергий распыленных частиц вольфрама от энергии налетающих частиц изотопа водорода. Случай расчета для сферического барьера обозначен сплошной линией, случай планарного барьера – пунктиром.

Как видно из рис. 3, средняя энергия распыленных частиц растет с увеличением энергии налетающих частиц. С ростом массы изотопа энергия, переданная распыленным частицам, также растет, что является следствием законов сохранения энергии и импульса при столкновении. В случае планарного барьера энергия распыленной частицы больше по сравнению со случаем сферического барьера из-за более строгого критерия отбора распыленных атомов по энергии.

1. В.С. Михайлов, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев, Влияние шероховатости поверхности на коэффициенты распыления вольфрама изотопами водорода. ВИП-2023.
2. Д. Фальконе, УФН 162 (1992) 71.

ОТРАЖЕНИЕ ПРОТОНОВ ОТ СЛОИСТО НЕОДНОРОДНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
PROTONS REFLECTION FROM LAYERED INHOMOGENEOUS SOLIDS

Л.Г. Лобанова¹, В.П. Афанасьев¹, М.В. Гришаев², Н.Е. Ефимов², И.А. Никитин², Д.Н. Синельников²

L.G. Lobanova¹, V.P. Afanas'ev¹, M.V. Grishaev², N.E. Efimov², I.A. Nikitin², D.N. Sinelnikov²

¹ НИУ «МЭИ», ул. Красноказарменная 14, Москва, Россия, lidialobanova3@gmail.com
² НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, Россия

Abstract: Calculation method of reflected from layered inhomogeneous solids light ions density fluxes is constructed. The method is based on analytically calculated and experimentally received reflection functions from homogeneous solids. Transmission function is calculated in Fokker-Plank approximation. Analytical results are verified on a base on comparison with experimental results.

Взаимодействие легких ионов с энергией от сотен эВ до нескольких кэВ с твердыми телами обладает целым рядом особенностей. Обладая относительно большими пробегами, ионы теряют заметную, а с уменьшением энергии, и основную часть энергии в результате упругих соударений. Это приводит к развитию радиационно стимулированной диффузии легкого компонента мишени. Неспособность создать развитый каскад соударений и выбить атом мишени в результате прямого удара приводит к доминированию процесса распыления мишени восходящим отраженным потоком ионов. Процессы рециклинга определяются отраженными от первой стенки ионами. Из вышеуказанного следует, что подробная информация о процессах отражения легких ионов от стратифицированных поверхностей проливает свет на целый ряд проблем, связанных с первой стенкой установок УТС.

В работе строится аналитическая модель процесса взаимодействия легких ионов со слоисто неоднородными поверхностями. Представлена простая качественная модель описания спектров отраженных протонов. Основой описания процессов отражения ионов является решение задачи для уравнения упругого переноса – описание функции отражения $R(s, \mu_0, \mu, \varphi)$, зависящей от длины пробега в мишени отраженного иона – s и геометрии рассеяния:

$$R(s, \mu_0, \mu, \varphi) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \frac{1}{s} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l \left(\mu_0 \mu + \sqrt{1 - \mu_0^2} \sqrt{1 - \mu^2} \cos \varphi \right) \left[e^{-(1-x^l)s} - e^{-s} \right], \quad (1)$$

где μ_0 и μ – косинусы полярных углов влета и вылета иона из мишени, отсчитываемые от нормали к поверхности, направленной вглубь мишени, φ – азимутальный угол, x^l – коэффициенты разложения нормированного на единицу дифференциального сечения упругого рассеяния в ряд по полиномам Лежандра P_l , s – пробег иона в мишени, измеренный в длинах свободного пробега между упругими соударениями.

Свертка решения (1) с функцией Ландау [1] определяет энергетический спектр отраженных протонов. В настоящей работе функция Ландау определяется в приближении Фоккера Планка [2]. Выполнив процедуру свертки, получаем:

$$R(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \frac{1}{\zeta \Delta \bar{\varepsilon}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \mu + \sqrt{1 - \mu_0^2} \sqrt{1 - \mu^2} \cos \varphi) \left[e^{-(1-x^l)\zeta \Delta} - e^{-\zeta \Delta} \right], \quad (2)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – средние потери энергии ионов на единице длины (stopping power), $\Delta = \frac{E_0 - E}{E_0}$ – безразмерная потеря энергии, $\zeta = \frac{E_0}{\bar{\varepsilon} \cdot l_{el}}$ – безразмерный параметр, являющийся отношением величины $\frac{E_0}{\bar{\varepsilon}}$, имеющей смысл длины полного торможения иона в мишени, к l_{el} – длине свободного пробега между упругими соударениями.

Рассмотрим слоисто неоднородные мишени.

Рассмотрим двухслойную мишень, схема которой представлена на рис. 1.

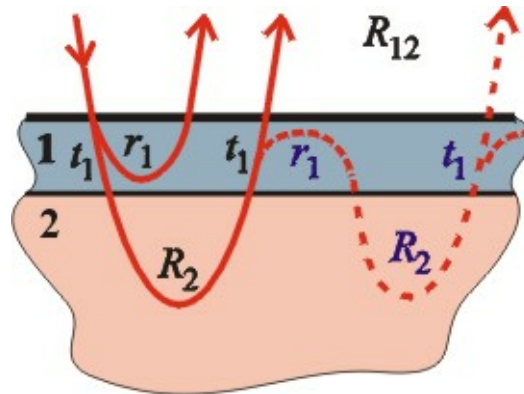


Рис. 1. $R_{12}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ дифференциальная по энергии и углам функция отражения ионов от двухслойной мишени. $r_1(d, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ – дифференциальная по энергии и углам функция отражения ионов от слоя из материала «1» толщиной d . $R_1(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $R_2(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ – дифференциальные по энергии и углам функции отражения ионов от полубесконечных слоев из материалов «1» и «2» соответственно.

Воспользовавшись матричной записью, запишем выражение для плотности потока $R_{12}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$:

$$R_{12} = r_1 + t_1 \otimes R_2 \otimes t_1 + t_1 \otimes R_2 \otimes r_1 \otimes R_2 \otimes t_1 + \dots \quad (3)$$

В первом приближении пренебрежем последними слагаемыми:

$$R_{12} = r_1 + t_1 \otimes R_2 \otimes t_1. \quad (4)$$

Рассмотрим ситуацию, когда толщина верхнего слоя намного меньше транспортного пробега протона в материале слоя:

$$d \ll l_{tr1}(E_0). \quad (5)$$

Допущение (5) позволяет упростить формулу (4), поскольку позволяет исключить влияние процессов многократного упругого рассеяния на движение протонов в относительно тонком слое.

Если известны расчетные или экспериментальные данные $R_1(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $R_2(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$, то можно определить $R_{12}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ с помощью формулы, полученной в односкоростном приближении с использованием допущения, называемого Straight Line Approximation (SLA), и в пренебрежении флуктуациями энергетических потерь:

$$R_{12}(\Delta) = R_1(\Delta) + t \left(d \left(\frac{1}{\cos \theta_0} + \frac{1}{\cos \theta} \right) \right) \left(R_2 \left(\Delta - \frac{\bar{\varepsilon}_1 d}{E_0} \left(\frac{1}{\cos \theta_0} + \frac{1}{\cos \theta} \right) \right) - R_1 \left(\Delta - \frac{\bar{\varepsilon}_1 d}{E_0} \left(\frac{1}{\cos \theta_0} + \frac{1}{\cos \theta} \right) \right) \right). \quad (6)$$

В формуле (6) коэффициент $t \left(d \left(\frac{1}{\cos \theta_0} + \frac{1}{\cos \theta} \right) \right)$ учитывает поглощение и перезарядку протонов в слое толщиной d .

Развитая теория использована для интерпретации экспериментов по отражению протонов от слоисто неоднородных мишеней, выполненных на Большом Масс-Монохроматоре МИФИ.

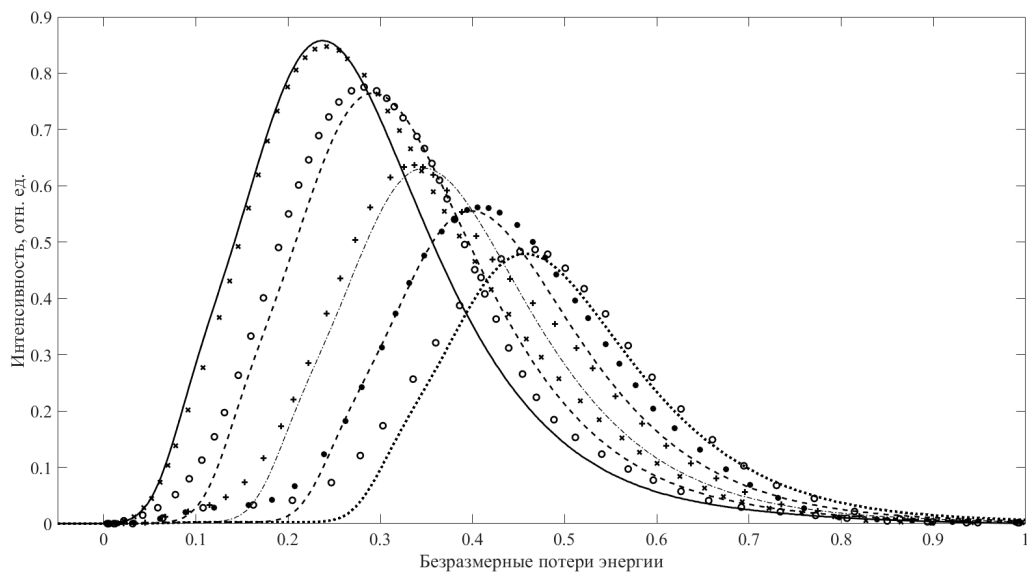


Рис. 2. Энергетические спектры протонов, отраженных от мишени из вольфрама, покрытого слоями лития разной толщины. Угол зондирования 71° , угол визирования 109° . Начальная

энергия протонов 25 кэВ. Линии на графике – расчет на основе формул (2) и (6) для толщин 10, 17.5, 25, 32, 40 нм (по убыванию интенсивности соответственно), значки – эксперимент [3].

Рис. 2 демонстрирует удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных результатов. Толщины слоя лития определены на основе данных по средним потерям энергии протонов на единице длины, взятыми из NIST [4].

В работе рассмотрены и проинтерпретированы экспериментальные данные по другим экспериментам со слоисто неоднородными мишенями. Проведен критический обзор полученных результатов.

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете «МЭИ» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0016.

[1] L.D.Landau, J. Physics-USSR 8 (1944) 201.

[2] Н.П.Калашников, В.С.Ремизович, М.И.Рязанов, Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах, М: Атомиздат, 1980.

[3] Д.Г.Булгадарян, Д.Н.Синельников, Н.Е.Ефимов, В.А.Курнаев, Изв. РАН. Сер. физ. 84 (2020) 903.

[4] <https://www.nist.gov/>

SURFACE HYDROGEN ISOTOPES DETECTION BY LOW ANGLE ION SCATTERING SPECTROSCOPY

D.N. Sinelnikov, Y. M. Gasparyan, M.V. Grishaev, N.E. Efimov, S.A. Krat, I.A. Nikitin

*National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe shosse, 31, Moscow, Russia
e-mail: DGSinelnikov@mephi.ru*

Hydrogen isotopes retention in thermonuclear fusion reactors is limited due to safety regulations and should be well controlled. Surface conditions can strongly affect accumulation rates of hydrogen isotopes in the bulk of plasma facing materials. Therefore, *in vacuo* methods of surface composition control may help to investigate mechanisms of this effects.

Low- and medium-energy ion scattering (LEIS/MEIS) and direct recoil spectroscopy (DRS) are widely used techniques for surface analysis [1–4]. These methods have extreme surface sensitivity and even can analyze only the first atomic layer of adsorbate without any signal from the background [5]. In addition, DRS is sensitive even for hydrogen isotopes adsorption [6]. Thus, capabilities of the LEIS+DRS combination for the estimation of hydrogen isotopes concentrations in the very first surface layers are discussed.

LEIS and DRS were conducted on the “Large Mass-Monochromator “MEPhI” facility, which utilizes ion scattering spectroscopy by hydrogen and noble gas ions with the energies in the range of 1-25 keV. The apparatus is described in details in [7,8]. The scattering angle is fixed to 32°, which allows to obtain higher sensitivity and depth resolution compared to the backscattering analysis, although reduces mass resolution. Ar⁺ ions were chosen for the analysis because it has higher scattering cross-section in comparison with neon. The optimal energy for the analysis was found to be 18 keV.

Initially only protium recoils were found in the energy spectrum on the polished tungsten surface. After that surface was precleaned by sputtering Ar gun, the recoil peak intensity decreased by 3 times. Then, deuterium gas was puffed into a vacuum chamber up to the pressure of 10⁻³ Torr and the sample was exposed in these conditions for 10 minutes. However, subsequent LEIS has not detected any deuterium recoils and protium recoils could be mostly result of water vapor than D₂ or H₂ adsorption. The reasons for that can be understood from a further specially designed experiment with heavy water (D₂O) adsorption. A thermal decomposition of Ca(OD)₂→CaO+D₂O was utilized as a heavy water vapor source. Similar vapor source, but with Ca(OH)₂ was used in work [9].

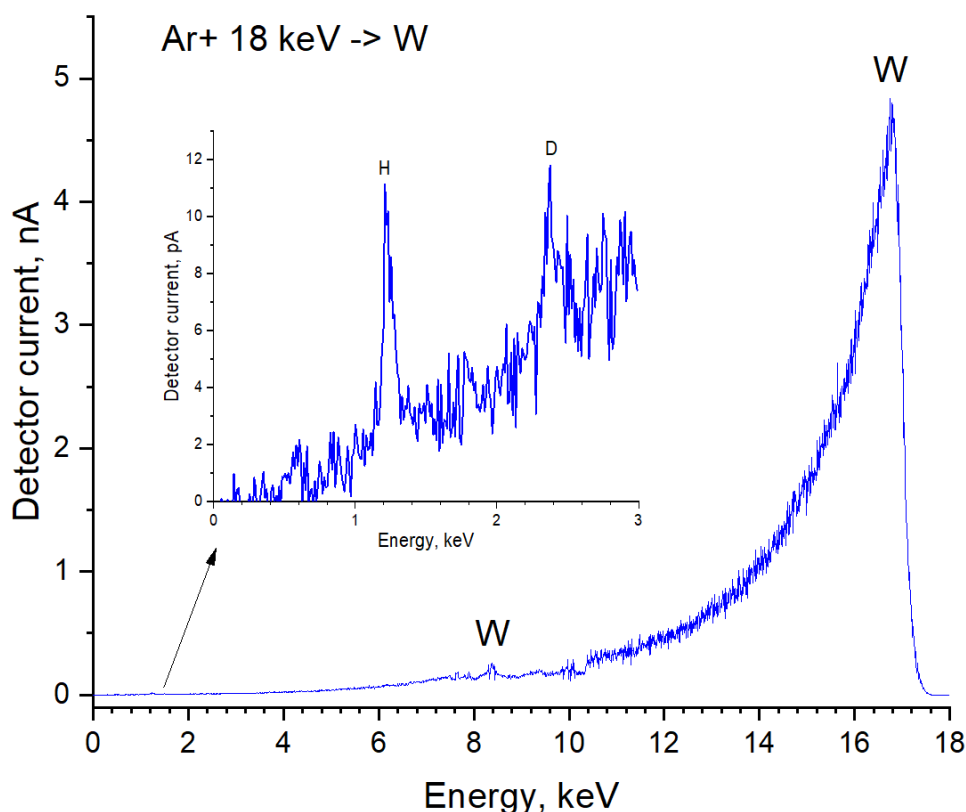


Fig.1 Typical LEIS spectrum for tungsten surface with D₂O vapor injection.

LEIS energy spectrum for tungsten surface during heavy water injection is given in fig. 1. Two tungsten peaks in the spectrum corresponds to Ar⁺ and Ar⁺⁺ scattering from tungsten as scattered ions separated by energy to charge ratio. Energies of two peaks in low-energy part are in good agreement with calculated energies for knock out H⁺ and D⁺(recoils). Recoils intensity is three orders of magnitude smaller than for Ar⁺ ions, but scattering cross-section, that is 7.7 times less for H⁺ recoil and 17 times less for D⁺ should be taken into account for estimation hydrogen isotope consternation on the surface.

The dynamics of H⁺ and D⁺ peak depending on partial water pressure roughly estimated from residual gas analyzer is shown in fig. 2. For maximum D₂O pressure of 6·10⁻⁶ Torr, the concentration of deuterium on the surface is 1.3 time higher than for protium. Some deuterium still remains on the surface for 5 minutes after turning off D₂O source. Thus, the technique is indeed sensitive to the presence of the hydrogen isotopes on the surface. On the other hand, one can conclude that the origin of H isotopes at the surface in our conditions is a water vapor, and it dominates even in the case of much higher H₂ gas pressure.

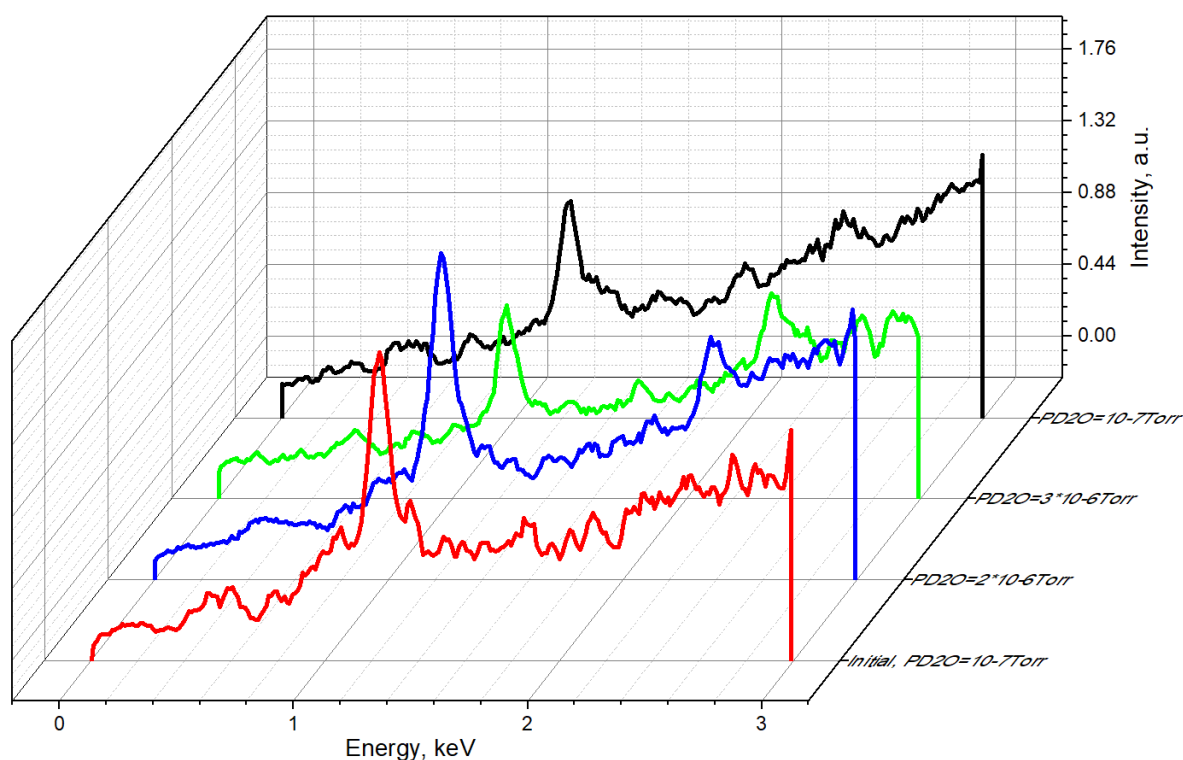


Fig. 2 Dynamic of protium and deuterium recoils during D₂O vapor generation.

- [1] C.V. Cushman, P. Brüner, J. Zakel, G.H. Major, B.M. Lunt, N.J. Smith, T. Grehl, M.R. Linford, Low energy ion scattering (LEIS). A practical introduction to its theory, instrumentation, and applications, *Anal Methods*. 8 (2016) 3419–3439. doi:10.1039/C6AY00765A.
- [2] K. Dittmar, D.H. Triyoso, E. Erben, J. Metzger, R. Binder, H.H. Brongersma, M. Weisheit, H.J. Engelmann, The application of low energy ion scattering spectroscopy (LEIS) in sub 28-nm CMOS technology, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 1175–1186. doi:10.1002/sia.6312.
- [3] P. Bailey, T.C.Q. Noakes, C.J. Baddeley, S.P. Tear, D.P. Woodruff, Monolayer resolution in medium energy ion scattering, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 183 (2001) 62–72. doi:10.1016/S0168-583X(01)00384-6.
- [4] D.R. Baer, M.H. Engelhard, G.E. Johnson, J. Laskin, J. Lai, K. Mueller, P. Munusamy, S. Thevuthasan, H. Wang, N. Washton, A. Elder, B.L. Baisch, A. Karakoti, S.V.N.T. Kuchibhatla, D. Moon, Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*. 31 (2013) 050820. doi:10.1116/1.4818423.
- [5] H.H. Brongersma, P.M. Mul, *Chem. Phys. Lett.* 19 (1973) 217 doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.12.002
- [6] Bastasz, J.W. Medlin, J.A. Whaley, R. Beikler, E. Taglauer, Deuterium adsorption on W(100) studied by LEIS and DRS, *Surface Science*, Vol.571, Issues 1–3, 2004, Pages 31-40, doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.214
- [7] Bulgadaryan D., Kolodko D., Kurnaev V., Sinelnikov D. Facility and the method for MEIS analysis of layers redeposited in plasma devices // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 748, № 1, doi.org/10.1088/1742-6596/748/1/012016.
- [8] Bulgadaryan D.G., Sinelnikov D.N., Efimov N.E., Kurnaev V.A. Using the Scattering Spectroscopy of keV-Energy Protons to Analyze the Deposition of Lithium on Tungsten // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. Pleiades Publishing*, 2020. Vol. 84, № 6. P. 742–746, doi.org/10.3103/S1062873820060064.
- [9] N.V. Mamedov, D.N. Sinelnikov, V.A. Kurnaev, D.V. Kolodko, I.A. Sorokin, LEIS analysis of the W surface during water vapor adsorption, *Vacuum*, Vol. 148, 2018, P. 248-253, https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.11.026.

PATH LENGTH DISTRIBUTION OF CHARGED PARTICLES FOR THE TARGET OF FINITE DEPTH

L. Forlano¹ and A. I. Tolmachev²

¹University of Calabria, Cosenza, Italy

²Russian New University, Moscow, Russia

Introduction. Experimental determination of the electronic stopping power represents now an important problem in the physics of atomic collisions. Data on stopping powers are necessary for understanding the processes of interaction between ions and solids. The traditional definition of the stopping power is the energy loss per unit length of the projectile path [1]. In ref. [2] the authors demonstrated that effect of multiple collisions between ions and target atoms increases essentially the average path length of ions. That leads to the difference of electron energy losses measured by backscattering technique and measured by transmission method for ions in thin films. Using their computer simulation code, the authors [2] showed that in the case of hydrogen ions passed through a golden film, the average length of the ion trajectory L may be 2.5 times larger than the film thickness D . In the present work we investigate the dependence of the ratio L/D on the ion energy and the ion to target atom mass ratio.

Equations. We consider a target of finite thickness D disposed between planes $x=0$ and $x=D$. The ions of energy E_0 and mass M_1 impinge perpendicularly on the plane $x=0$, enter the target and suffer elastic collisions with immovable target atoms of mass M_2 . As a result of multiple collisions, one part of ions returns to the plane $x=0$, leaves the target and it is considered as reflected ions. Another part of ions takes exit from the target through the plane $x=D$ and it is considered as transmitted ions. Our goal is to calculate the average path length L of transmitted ions, to obtain dimensionless ratio $L/D \geq 1$, and to analyze the dependence of ratio L/D on the ion energy and mass ratio $A=M_1/M_2$.

To investigate the problem, we used the computer simulation program PAOLA [3]. The code PAOLA uses truncated Coulomb potential

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right) \quad \text{for } r \leq r_0, \quad (1)$$

reduced ion energy

$$\epsilon = \frac{E_0}{E_{at}}, \quad E_{at} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}, \quad (2)$$

and energy variable

$$\epsilon = 4\epsilon(1 + \epsilon). \quad (3)$$

In equations (1)-(2) r_0 denotes the cut-off radius, Z_1 and Z_2 – atomic numbers of ions and target atoms, e – electron charge, ϵ_0 – electrical constant, E_{at} – atomic unit of energy. The differential cross section written as a function transferred energy takes the form

$$d\sigma = \frac{(1 + \epsilon) du}{(1 + \epsilon u)^2} \quad (4)$$

At low ion energies we have $\epsilon \ll 1$, and differential cross section (4) describes the hard-core interaction. At large ion energies we have $\epsilon \gg 1$ and Rutherford interaction between ions and target atoms. Before each elastic collision the code generated three random numbers R_1 , R_2 and R_3 in the limits between 0 and 1. These numbers define the free path length, polar and azimuthal scattering angles in the given scattering event. The distance passed by the ion between two successive collisions is equal to

$$\lambda = \lambda_0 \log(1/R_1). \quad (5)$$

where λ_0 represents the average path length. Scattering angle ω in the center of mass system is given by equation

$$\cos \omega = \frac{(2 + \epsilon)R_2 - 1}{1 + \epsilon R_2} \quad (6)$$

Scattering angle Ω in the laboratory system takes the form:

$$\cos \Omega = \frac{A + \cos \omega}{\sqrt{1 + 2A \cos \omega + A^2}}, \quad A = \frac{M_1}{M_2} \quad (7)$$

The ratio of ion energy after elastic collision to its energy before collision can be obtained from the laws of conservation of energy and momentum:

$$\frac{E_{n+1}}{E_n} = \frac{1 + 2A \cos \omega + A^2}{(1 + A)^2} \quad (8)$$

If we denote by μ the cosine of the angle between ion velocity and inward target normal, then after elastic collision the value μ_n transfers to the value μ_{n+1} in accordance with the following formula

$$\mu_{n+1} = \mu_n \cos \Omega - \sqrt{1 - \mu_n^2} \sin \Omega \cos(2\pi R_3) \quad (9)$$

In our calculations we neglect inelastic energy losses, surface binding energy and threshold energy for elastic collisions. Nevertheless, the gradual decreasing of initial ion energy E_0 to lower energies in accordance with equation (8) is of importance, because it varies the scattering law (4) with every collision. So, we can meet the situation when the ion suffers Coulomb collisions ($\epsilon \gg 1$) when it enters the target, and hard sphere collisions ($\epsilon \ll 1$) when it leaves the target. We can hardly consider this effect in theoretical treatment, but it can be easily included in the computer simulation.

Results. Figure 1 represents the increase of average path length of ions with increasing target width for low ion energies (hard sphere potential). In the case of small target width, the ions have no space to suffer a large number of collisions, and their average path length coincides

with target width, $L \approx D$. For increasing depth the path length increases and it may differ essentially from the target width, The effect is strong for light ions ($A=0$) and weak for heavy ions ($A=2$). Figure 2 shows energy dependence of the ratio L/D . The Figure is in good qualitative agreement with results obtained in reference [2]. At high ion energies differential cross section becomes close to Rutherford cross section. That corresponds to the straight-line ion trajectories, and all curves in Figure 2 converge to the dotted straight line.

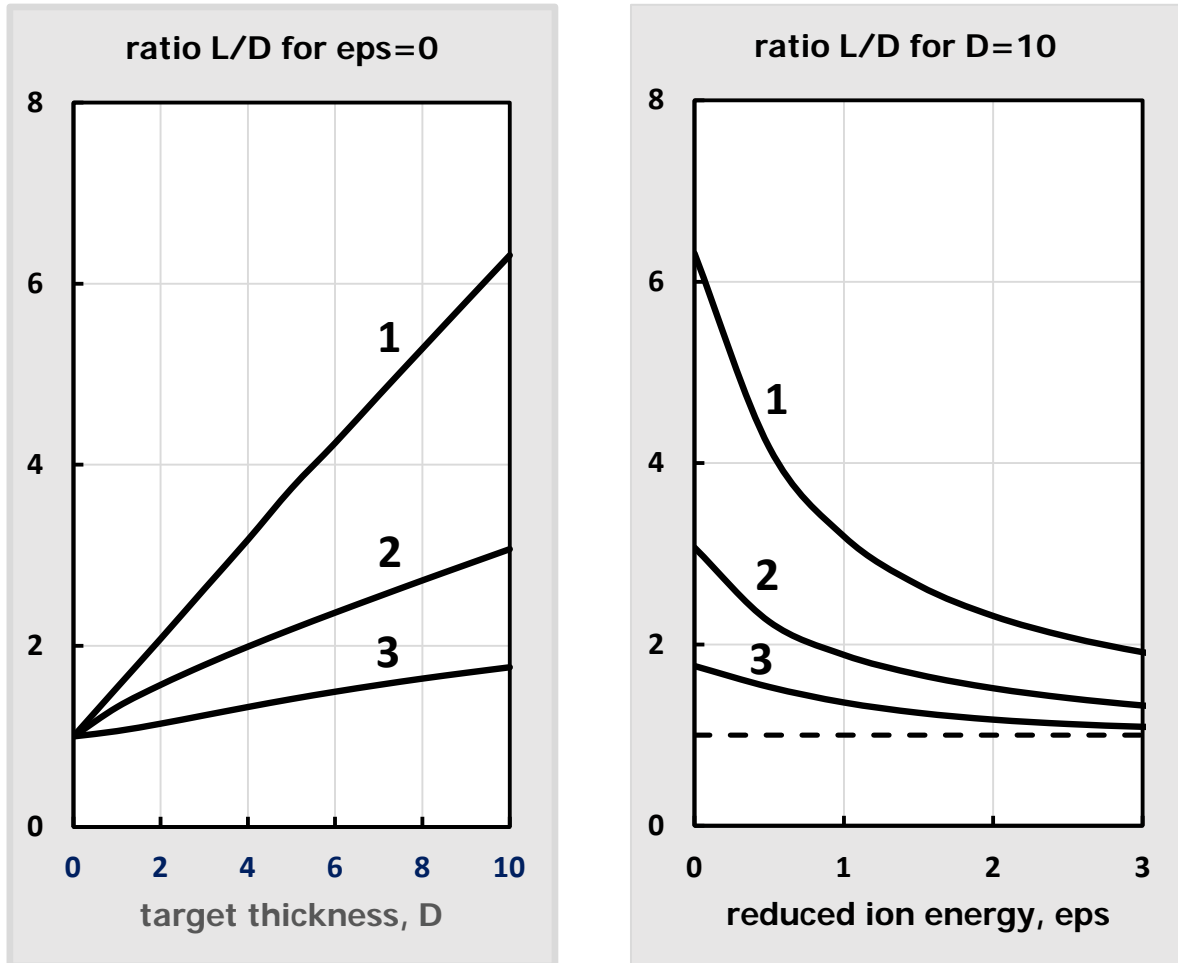


Figure 1. The ratio L/D as a function of target thickness for the hard sphere potential and different ion to atom mass ratios: $A=0$ (line 1), $A=1$ (2), $A=2$ (3).

Figure 2. The ratio L/D as a function of reduced energy for the target thickness $D=10$. Ion to atom mass ratios: $A=0$ (line 1), $A=1$ (2), $A=2$ (3).

References

1. P. Sigmund. Particle Penetration and Radiation Effects. Vol. 2. Springer, 2014. 603 pp.
2. A. N. Zinoviev and P. Yu. Babenko. // JETP Letters, 2022, vol. 115, no. 9, p. 560.
3. A. I. Tolmachev and L. Forlano. // Technical Physics, 2017, vol. 62, no. 7, p. 989.
4. S. Chandrasekhar. Radiative Transfer. Clarendon Press, Oxford, 1950. 405 pp

Секция 3. Имплантация ионов и модификация поверхности

Section 3. Ion implantation, surface modification and surface analysis

GALLIUM OXIDE – A PROMISING MATERIAL FOR THE NEXT GENERATION HIGH-POWER ELECTRONICS

D. Gogova*

**Central Laboratory of Solar Energy and New Energy Sources at the Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tzarigradsko chaussee Blvd., 1784 Sofia, Bulgaria, e-mail:dgogova@abv.bg*

The limited availability of fossil fuels and their huge carbon fingerprint on the environment is inevitably leading to development of clean and renewable energy resources. Meanwhile, efficiency in production, distribution and consumption of electricity is a key factor towards a sustainable energy future. Equally important to renewable electricity production via photovoltaics seems to be the efficient electricity distribution. Thus, power electronics is the enabling technology for efficient use, distribution, and conversion of electrical energy. Silicon, which is the base material in electronics nowadays, cannot provide a variety of functions needed in the future electronic devices. The transition from Si to wide band gap semiconductors (WBGs) will save tremendous amounts of electricity otherwise lost in operation. The larger breakdown voltage inherent in WBGs leads directly to reduced dimensions and hence to reduced resistive losses. Recently, the ultra-wide bandgap gallium oxide (β -Ga₂O₃) has emerged as a novel material with tremendous potential, exhibiting a figure of merits overperformed only by diamond. β -Ga₂O₃ (see Fig. 1) [1] is the thermodynamically stable form among the various polymorphs of gallium oxide and has impressive properties, e.g., a bandgap of ~ 4.85 eV, a breakdown field of 8 MV/cm [2] and a rather good radiation stability [3,4].

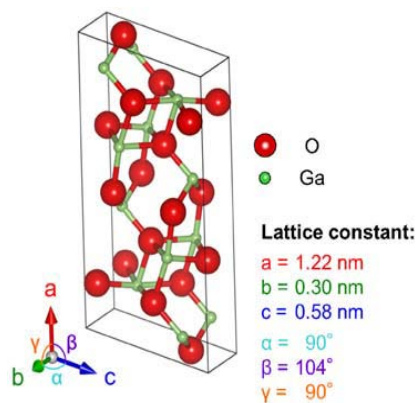


Fig.1 Monoclinic structure of the β -Ga₂O₃ [1].

The overall measure of such parameters is conventionally made in terms of the so-called “Baliga figure of merit”, which is basically measuring the applicability of different materials

for power devices as normalized to that of silicon, accepted to be “1”. As numbers tell for themselves, the Baliga figure of merit of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (3444) is an order of magnitude higher than that of SiC and approximately 4 times larger than the corresponding value of GaN. However, the thermal conductivity of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is very low and is something that must be seriously considered in thermal management when designing high-power and high-frequency devices.

The unique properties of this material, combined with the availability of simple and low-cost, in comparison to GaN substrates [5], melt growth methods for mass production of bulk single crystals (see Fig. 2): Czochralski, float zone, and edge-defined film-fed growth (EFG) [6] have made $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a strong candidate for next generation high-power devices.

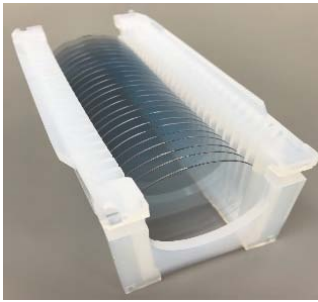


Fig. 2 EFG high-quality and relatively cheap substrates.

Epitaxial growth, properties, and potential applications of the β -polytype of gallium oxide in future high-power electronic devices related to electric vehicles, electric trains, distribution systems, as well as high and low voltage switching networks (see Fig. 3) will be discussed.



Fig. 3 Potential applications of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

[1] J. Åhman et al., Acta Cryst. C52 (1996) 1336

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

[3] A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, A.I. Struchkov, V.I. Nikolaev, A. Azarov, D.S. Gogova, P.A. Karaseov, Vacuum 200 (2022) 111005.

- [4] D. Tetelbaum, A. Nikolskaya, D. Korolev, T. Mullagaliev, A. Belov, V. Trushin, Y. Dudin, A. Nezhdanov, A. Mashin, A. Mikhaylov, A. Pechnikov, M. Scheglov, V. Nikolaev, D. Gogova, *Mater. Lett.* 302 (2021) 130346.
- [5] D. Gogova, P.P. Petrov, M. Buegler, M.R. Wagner, C. Nenstiel, G. Callsen, M. Schmidbauer, R. Kucharski, M. Zajac, R. Dwilinski, M.R. Phillips, A. Hoffmann, R. Fornari, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 203513
- [6] H.F. Mohamed, C. Xia, Q. Sai, H. Cui, Mingyan Pan¹, and Hongji Qi, *J. Semicond.* 40 (2019) 011801

DEFECT ENGINEERING IN WIDE BANDGAP SEMICONDUCTORS

Katharina Lorenz^{*#§}, Duarte M. Esteves^{*#}, Daniela R. Pereira^{*#}, Luis C. Alves^{*+},
Marco Peres^{*#§}

**Instituto Superior Técnico (IST), University of Lisbon, Lisbon, Portugal;
e-mail: lorenz@ctn.tecnico.ulisboa.pt;*

*#Instituto de Engenharia de Sistemas de Computadores-Microsystems and Nanotechnology
(INESC MN), Rua Alves Redol 9, 1000-029 Lisboa, Portugal*

*§ IPFN, Instituto Superior Técnico, University of Lisbon, Estrada Nacional 10, 2695 -066
Bobadela, Portugal.*

*+ C²TN, Instituto Superior Técnico, University of Lisbon, Estrada Nacional 10, 2695 -066
Bobadela, Portugal.*

In ion implantation and ion irradiation experiments, defect formation is usually considered a nuisance. However, in many wide bandgap semiconductors, defects can promote interesting optical, electrical or magnetic properties. In this contribution, we will give some examples of the potential of defect engineering in two oxides, MoO₃ and Ga₂O₃. In MoO₃, ion implantation can be used to tune the electrical conductivity, not only by doping but also by vacancy formation and phase transitions. In Ga₂O₃, irradiation defects enable the optical activation of Cr³⁺ ions, an interesting behaviour for dosimetry applications. We will also discuss how Cr-doped nanomembranes can be obtained in a two-in-one process by Cr ion implantation into Ga₂O₃ single crystals.

Introduction

Implantation damage is normally considered an undesirable but unavoidable side effect of ion implantation. Defects formed during the implantation usually need to be removed during high temperature post-implant thermal annealing in order to activate dopants. In wide bandgap semiconductors, this is often a complex task that challenged many research groups in the past and present days [1]. Less explored but equally intriguing is the possibility to control the physical properties of a material by defect engineering, i.e. to tune structural, magnetic, electrical or optical properties by controlled defect formation. In this context, ion beams are well-suited to induce well defined defect profiles. In non-magnetic oxides, irradiation defects have been shown to enable magnetic order [2]. Structural phase transitions have been observed for example in Gd₂O₃ changing from cubic to monoclinic during ion irradiation [3].

Similar to Gd_2O_3 , Ga_2O_3 was also reported to suffer phase transitions upon high fluence ion implantation [4]. In this presentation, we will discuss the optical activation of Cr^{3+} ions in Ga_2O_3 upon light ion irradiation [5,6] as well as the control of the electrical properties in MoO_3 upon ion implantation [7,8].

Proton irradiation of Cr-doped Ga_2O_3

Monoclinic gallium oxide ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$), with its wide bandgap of 4.8 eV, high breakdown voltage, and excellent thermal stability, is a promising semiconductor for high power and high temperature electronics [9]. Thanks to the wide bandgap, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is also an interesting host for optically active ions such as rare earth and transition metal ions, opening up its integration in photonic devices. In this work, we show the importance of irradiation defects on the optical activation of these ions.

In-situ characterisation using ion beam induced luminescence (IBIL) during proton and alpha particle irradiation revealed a strong enhancement of the Cr^{3+} emission efficiency. Fig. 1 shows how the typical red/infrared (IR) Cr^{3+} -related emission increases with the fluence while the intrinsic blue/ultraviolet band is quenched. Fig. 2 presents thermoluminescence (TL) glow curves of pristine and irradiated samples monitored in the red/IR spectral region. While virgin samples show no signal besides blackbody radiation setting in above 550 K, after irradiation several TL peaks can be distinguished, showing that the emission has been activated. After in-situ annealing at 923 K, the glow peaks are quenched, suggesting that the defects responsible for sensitizing the Cr^{3+} emission have been removed during the thermal annealing step. The results reveal the high potential for the use of Cr-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as radiation sensors and dosimeters.

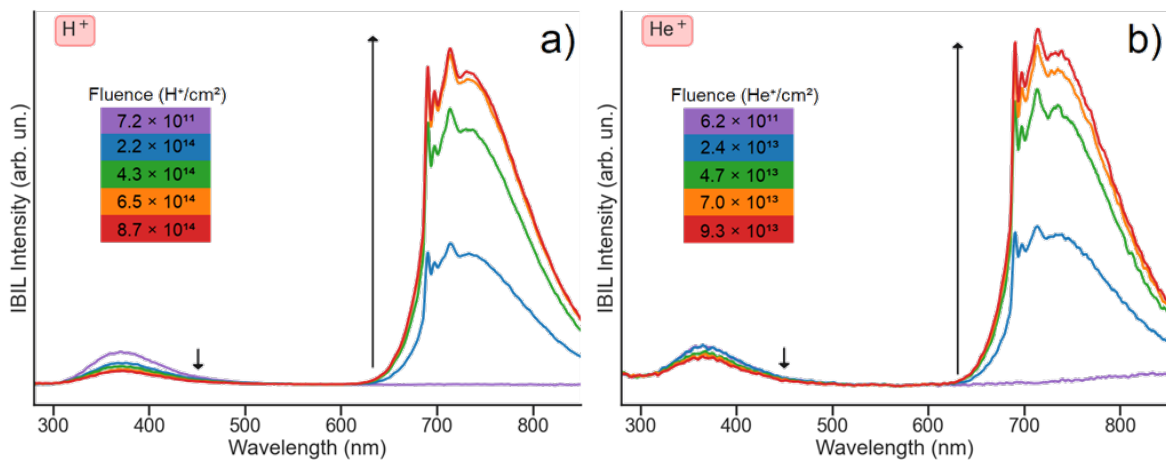


Fig. 1: Evolution of the IBIL spectra with increasing fluences, upon irradiation with 600 keV H^+ ions (a) or 2000 keV He^+ ions (b). The arrows indicate the tendency of the intensity with increasing fluence [6].

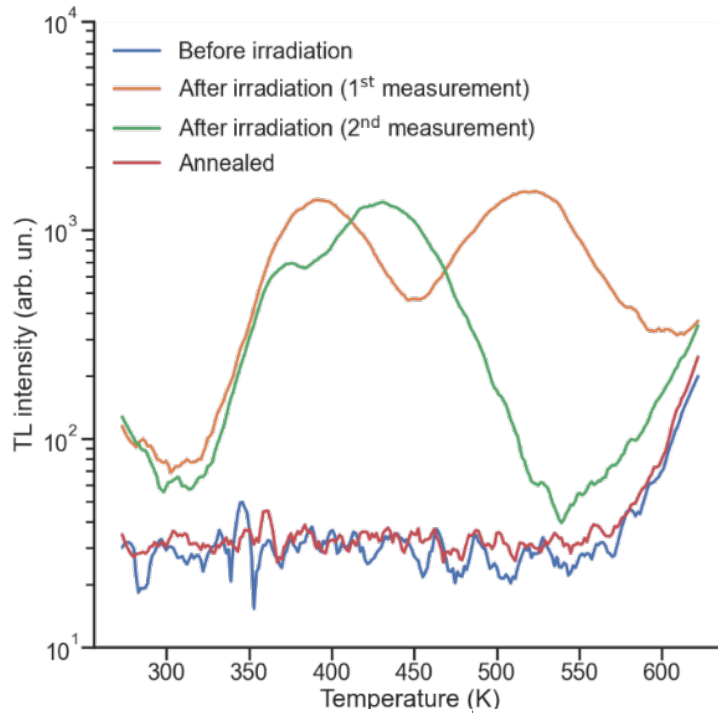


Fig. 2: TL glow curves obtained before and after H^+ irradiation (showing the first two consecutive measurements) and after annealing in situ at 923 K for 10 s [6].

Oxygen implantation into MoO_3

Molybdenum oxide (MoO_3) is a two-dimensional Van der Waals type wide bandgap semiconductor that has interesting properties for a range of applications such as biosensors, gas sensors, solar cells and lithium ion batteries. By creating defects, namely oxygen vacancies, its originally insulating properties can be tuned from semiconducting to semi-metallic as a result of the formation of MoO_x ($2 < x \leq 3$) and MoO_2 phases, respectively [10].

In this work, the correlation between the changes in electrical and structural properties of orthorhombic α - MoO_3 lamellar crystals induced by 150 keV O ion implantation is studied. Thus, any change in the electrical properties is assumed to be due to defects and not due to chemical doping. Fig. 3 shows high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) patterns after implantation to a wide fluence range, revealing the strain introduced in the lattice by the implantation defects. Fig. 4 shows the change of the conductance with implantation fluence, extracted from I-V curves (see a schematic of the device in the inset of Fig. 4). A controllable and significant increase of the electrical conductivity, over several orders of magnitude, is observed after implantation at high fluences. This behaviour is attributed to the formation of extended defects, amorphous regions, and new phases more conductive than the α - MoO_3 orthorhombic phase.

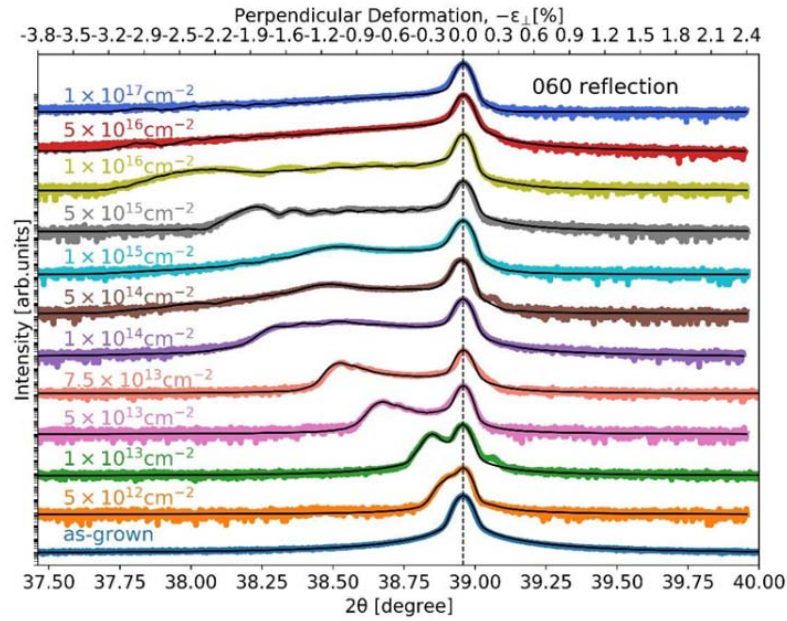


Fig. 3: HRXRD 2θ - θ curves corresponding to the 060 reflection and obtained from an as-grown and as-implanted orthorhombic MoO_3 lamellar crystals with different oxygen fluences. The perpendicular deformation values are also shown on the top horizontal axis of the graph [7].

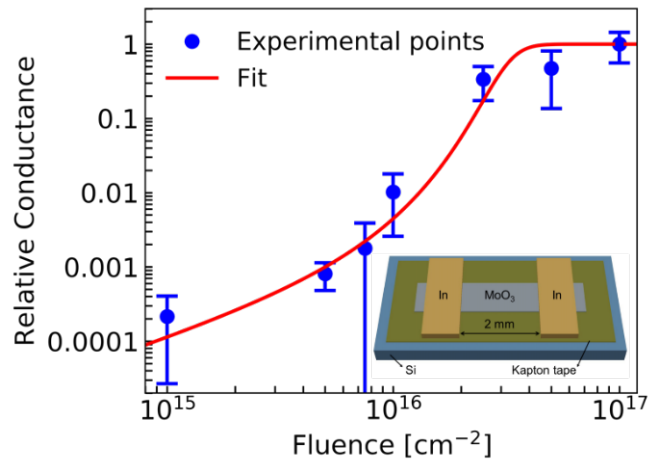


Fig. 4: Evolution of the relative conductance of orthorhombic MoO_3 lamellar crystals with the oxygen fluence. The geometry of the devices used to perform the electrical characterization is shown in the inset [7].

Acknowledgements

We acknowledge funding by FCT Portugal (2022.05329.PTDC, PTDC/CTMCTM/3553/2020, 2022.09585.BD, PD/BD/143017/2018).

References

- [1] R. G. Elliman, J. S. Williams, Advances in ion beam modification of semiconductors, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 19 (2015) 49.
- [2] P. D. Esquinazi, W. Hergert, M. Stiller, L. Botsch, H. Ohldag, D. Spemann, M. Hoffmann, W.A. Adeagbo, A. Chasse, S.K. Nayak, H. Ben Hamed, Defect-Induced Magnetism in Nonmagnetic Oxides: Basic Principles, Experimental Evidence, and Possible Devices with ZnO and TiO₂, *Phys. Status Solidi B* 257 (2020) 1900623.
- [3] N. Mejai, A. Debelle, L. Thomé, G. Sattonnay, D. Gosset, A. Boulle, R. Dargis, A. Clark, Depth-dependent phase change in Gd₂O₃ epitaxial layers under ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 131903.
- [4] A. Azarov, C. Bazioti, V. Venkatachalapathy, P. Vajeeston, E. Monakhov, A. Kuznetsov, Disorder-induced ordering in gallium oxide polymorphs, *Phys. Rev. Lett.* 128 (2022) 015704 .
- [5] M. Peres, D. M. Esteves, B. M. S. Teixeira, J. Zanoni, L. C. Alves, E. Alves, L. F. Santos, X. Biquard, Z. Jia, W. Mu, J. Rodrigues, N. A. Sobolev, M. R. Correia, T. Monteiro, N. Ben Sedrine, K. Lorenz, Enhancing the luminescence yield of Cr³⁺ in β-Ga₂O₃ by proton irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 120 (2022) 261904.
- [6] D. M. Esteves, A. L. Rodrigues, L. C. Alves, E. Alves, M. I. Dias, Z. Jia, W. Mu, K. Lorenz, M. Peres, Probing the Cr³⁺ luminescence sensitization in β-Ga₂O₃ with ion-beam-induced luminescence and thermoluminescence , *Sci. Rep.* 13 (2023) 4882.
- [7] D. R. Pereira, C. Díaz-Guerra, M. Peres, S. Magalhães, J. G. Correia, J. G. Marques, A. G. Silva, E. Alves, K. Lorenz, Engineering strain and conductivity of MoO₃ by ion implantation, *Acta Materialia*, 169 (2019) 15.
- [8] D. R. Pereira, S. Magalhães, C. Díaz-Guerra, M. Peres, J. G. Correia, J. G. Marques, A. G. Silva, E. Alves, S. Cardoso, P. P. Freitas, K. Lorenz, Estimating the uncertainties of strain and damage analysis by X-ray diffraction in ion implanted MoO₃, *Nucl. Instr. Meth. B* 478 (2020) 290.
- [9] M. Higashiwaki, Gregg H. Jessen, Guest Editorial: “The dawn of gallium oxide microelectronics”, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 060401
- [10] D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. G. Egdell, D. S. L. Law, Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO₃ and MoO₂, *J. Phys. Chem. C*, 114, 4636–4645 (2010).

Annealing of swift heavy ion tracks in amorphous silicon dioxide

S. Dutt^{1,*}, C. Notthoff¹, X. Wang^{1,2}, C. Trautmann^{3,4}, P. Mota-Santiago⁵, and P. Kluth¹

¹*Department of Materials Physics, Research School of Physics, Australian National University, Canberra
ACT 2601, Australia*

²*State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China*

³*GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Planckstr. 1, 64291 Darmstadt, Germany*

⁴*Technische Universität Darmstadt, 64289 Darmstadt, Germany*

⁵*ANSTO-Australian Synchrotron, Melbourne, Australia*

*Email: shankar.dutt@anu.edu.au

Swift heavy ions generate narrow damage trails known as ion tracks when they penetrate solids [1]. The formation of ion tracks has generated substantial interest across various research fields, including physical chemistry, material science, and nuclear science [2–6]. Ion tracks are often more susceptible to chemical etchants compared to the surrounding bulk material, allowing for the fabrication of high-aspect-ratio etch pits and cylindrical channels. Numerous factors, such as ion energy, etchant characteristics, and the solid itself, contribute to the specific pore shape and size.

The annealing of ion tracks is crucial for understanding the kinetics, structural changes, and the influence of the surface on track annealing. However, comprehensive knowledge on this subject remains lacking. Previous annealing studies have predominantly focused on minerals and crystalline solids, with limited exploration in amorphous silicon dioxide (a-SiO₂). Existing research on a-SiO₂ has not provided a clear understanding of the annealing mechanism, track density variation, or structural changes [7,8].

By examining the effects of annealing on ion tracks in a-SiO₂, researchers can develop a better understanding of track annealing and its implications in various applications, including nuclear waste storage, filtration processes, and solid-state nanopores. Utilizing chemical etching

and synchrotron-based small-angle X-ray scattering (SAXS), this study seeks to analyze the ion track profile variation with depth, temperature, and annealing duration and offer a comprehensive approach to understanding ion track annealing behavior in a-SiO₂.

Ion tracks were produced in 2-micron thick a-SiO₂ grown on Si by wet thermal oxidation by irradiation with 1.6 GeV Au ions at the UNILAC accelerator facility at the GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research, Darmstadt, Germany. Fluences ranged between 1×10^8 ions/cm² and 5×10^{11} ions/cm². Irradiated a-SiO₂ samples were annealed under nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 200 °C to 900 °C in increments of 50 °C for 30 min. Additionally, samples were annealed for various periods of time while maintaining a constant annealing temperature. The annealing time was varied from ~1 min to 3000 min to study the influence of annealing time on track recovery. To study the impact of ambient atmosphere, capping layer was used in addition to annealing under three distinct ambient conditions, nitrogen, oxygen, and forming gas (a mixture of 95% nitrogen and 5% hydrogen gas), respectively, for a duration of 30

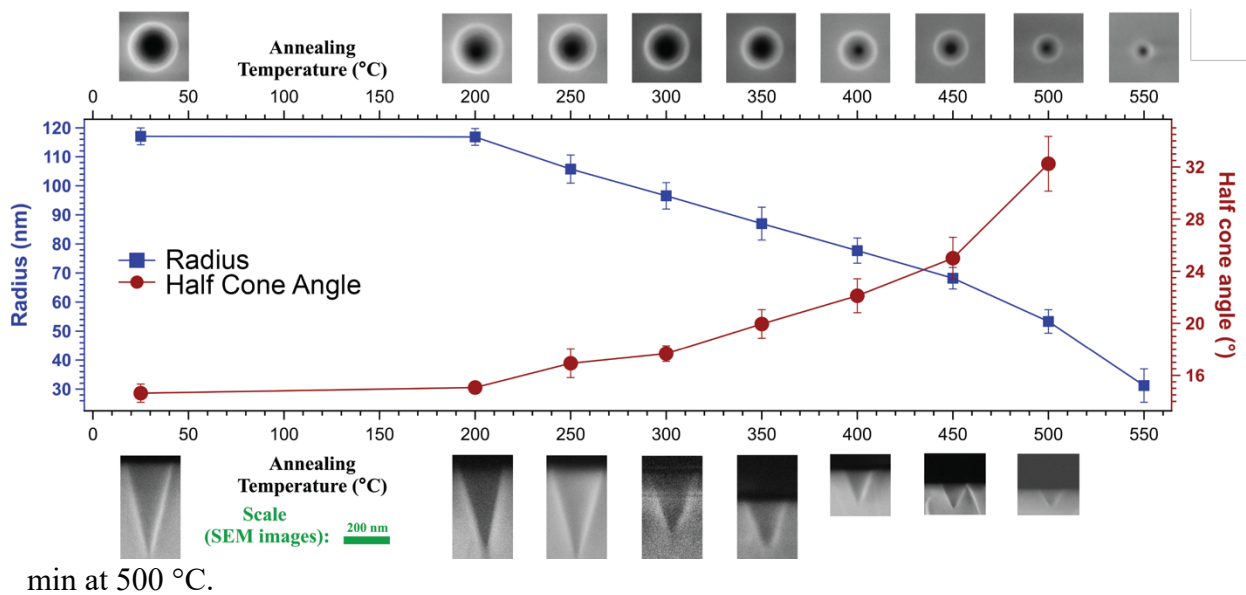


Fig. 1: Radius (squares) and half cone angle (circles) of the etch pits fabricated in a-SiO₂ (irradiated with 1.6 GeV Au ions) deduced from SEM images as a function of the annealing temperature. The samples were annealed at different temperatures for 30 mins and subsequently etched for 10 mins in 3% HF.

Annealed samples irradiated with low fluences (1×10^8 and 5×10^8 ions/cm²) were etched at room temperature in 3% hydrofluoric acid (HF) for 10 min. This was done to convert the ion tracks into etch pits. Figure 1 shows the changing radius and morphology of etch pits fabricated in a-SiO₂ annealed at different temperatures along with plan-view and cross-section SEM images. The decreasing size and increasing angle of the conical etch pits indicate a reduction in the etch rate in the track region. For samples annealed at 200°C, the dimensions and morphology remain consistent with unannealed samples. However, in samples annealed between 600°C and 900°C, etch pits are no longer discernible, implying either a size below the detection threshold or sufficient restoration of ion track damage.

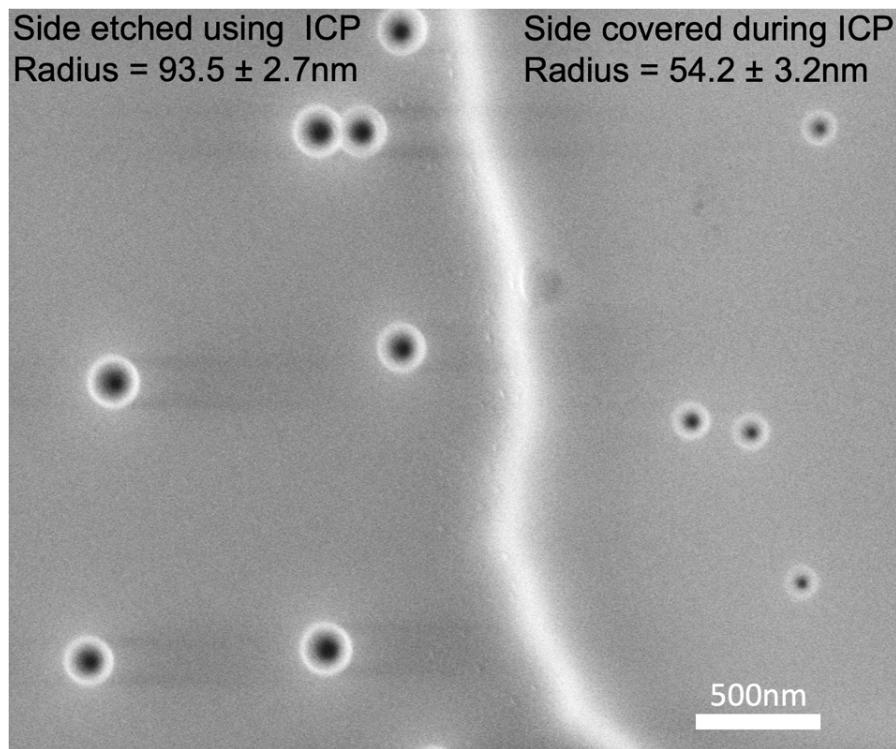


Fig. 2: Plan-view SEM image showing the etch pits in the ICP-RIE processed sample (where ~ 330 nm of the layer was removed on the left side) fabricated by etching the sample in 3% HF solution for 10 mins. On the left side (ICP-RIE processed side), the etch pits are 72.5% larger than on the protected right side of the sample.

To obtain quantitative information about the track healing process, the etch pit shape and size were computed using a custom developed etch model employing the plan view radii values from the SEM measurements. The values obtained from the etching model were different for annealed samples which was the first indication that maybe the track heals differently along the sample depth. This discrepancy occurred for all annealed samples and increased with increasing temperature. Hence to test our hypothesis we removed ~ 330 nm from the top of the annealed sample and compared the etch pits on both sides. Figure 2 shows plan-view SEM image showing the etch pits in the ICP-RIE processed sample. As illustrated the etch pits at a depth of ~ 330 nm were bigger in size compared to near the surface. We further explored this effect and our experiments showed that the ion track annealing effect is stronger near the surface until it saturates at a certain depth. We discovered that the ion track etch rate changes with depth, and the effect of annealing on the ion track etch rate proceeds faster near the surface until it saturates at a certain depth. We then computed the shape of etch-pits taking this factor into account and a good agreement was found with the experimental results. The computations clearly indicated that the shape of the etch pits became slightly curved because of the changing track-etch rate with depth, but due to the removal of bulk material at the surface during etching, this curvature was mostly gone.

Measurements of ion tracks using SAXS show only small changes in the radial density distribution profile of the ion tracks. Activation energy of the annealing process at different sample depths was determined and the effect of the capping layer during the annealing process was also studied. Combination of oxygen diffusion and stress relaxation may contribute to the observed behavior of preferential and anisotropic healing of the ion track. Throughout the talk, I will go into more detail about the healing process and its phenomena.

In conclusion, this study demonstrates the potential of SAXS and chemical etching for analyzing annealed ion tracks in SiO_2 , revealing radial density profiles and complex annealing dynamics. The transformation of ion tracks into conical etch pits through selective chemical etching highlights the depth-dependent profile and annealing intricacies. Furthermore, our findings suggest that annealing is affected by ambient conditions and presence of oxygen. This

research has implications for radioactive waste storage, with potential to improve borosilicate glass healing and increase waste storage capacity. Additionally, these findings offer possibilities for tuning etch pit structures in SiO₂, impacting a variety of nanopore applications, including ion/molecular selectivity and electroosmotic flow rectification.

References:

- [1] R.L. Fleischer, Tracks to innovation — interplay between science and technology, *Radiation Measurements*. 28 (1997) 763–772. <https://doi.org/10/d92pc7>.
- [2] P. Apel, Track etching technique in membrane technology, *Radiation Measurements*. 34 (2001) 559–566. <https://doi.org/10/d88tj2>.
- [3] B. Afra, M. Lang, M.D. Rodriguez, J. Zhang, R. Giulian, N. Kirby, R.C. Ewing, C. Trautmann, M. Toulemonde, P. Kluth, Annealing kinetics of latent particle tracks in Durango apatite, *Physical Review B*. 83 (2011) 64116. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.064116>.
- [4] G.M. Comstock, R.L. Fleischer, W.R. Giard, H.R. Hart, G.E. Nichols, P.B. Price, Cosmic-Ray Tracks in Plastics: The Apollo Helmet Dosimetry Experiment, *Science*. 172 (1971) 154–157. <https://doi.org/10/dm8kgk>.
- [5] D. Fink, A. Chandra, W.R. Fahrner, K. Hoppe, H. Winkelmann, A. Saad, P. Alegaonkar, A. Berdinsky, D. Grasser, R. Lorenz, Ion track-based electronic elements, *Vacuum*. 82 (2008) 900–905. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.12.011>.
- [6] D. Kaya, Review—Track-Etched Nanoporous Polymer Membranes as Sensors: A Review, *Journal of The Electrochemical Society*. (2020) 16. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab67a7>.
- [7] A. Aframian, Track retaining properties of quartz for high temperature in-core neutron fluence measurements, *Radiation Effects*. 33 (1977) 95–100. <https://doi.org/10/cbtc9k>.
- [8] S.L. Koul, L.T. Chadderton, D.W. Fink, Chemical etching of fission fragment tracks in SiO₂, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 19 (1991) 185–188. <https://doi.org/10/d54736>.

NONTHERMAL EFFECTS IN INSULATORS
UNDER ULTRAFAST ELECTRONIC EXCITATIONS

R. Voronkov¹, N. Medvedev^{2,3}, A.E. Volkov^{1,4,5}

¹ *P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Leninskij pr.,
53, 119991 Moscow, Russia, roman.a.voronkov@gmail.com*

² *Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech
Republic*

³ *Institute of Plasma Physics, Czech Academy of Sciences, Za Slovankou 3, 182 00 Prague 8,
Czech Republic*

⁴ *Joint Institute of Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980, Dubna, Moscow Region, Russia*

⁵ *National Research Centre Kurchatov Institute, Kurchatov Sq, 1, 123182, Moscow, Russia*

Swift heavy ions (SHI, $E > 1$ MeV/nucleon, $M > 20 m_p$, where m_p is the proton mass) or free-electron lasers interacting with a solid, lose the majority of their energy on the excitation of the electronic system of the target [1,2]. Atomic response to an energy transferred from the relaxing electronic system results in unusual nanometric to micrometric material modifications [3].

Electron-phonon coupling was considered as the main energy exchange channel between two subsystems (that is also called thermal channel since thermal equilibrium is often assumed) [4]. However, this channel of the energy transfer is not the only and not the dominant one [5–7].

Electrons in a solid noticeably contribute to the interatomic potential counterbalancing forces between nuclei. Electronic part of the interatomic forces explicitly depends on quantum electronic state, i.e. on distribution of electrons over the energy levels [8]. Excitation caused by SHIs or lasers changes this distribution and, therefore, the interatomic potential providing lattice instability. The interatomic potential changes may lead to various effects, e.g. formation of unusual phases in materials. With sufficient level of excitation this may stimulate even a fast disordering of the lattice without considerable increase in atomic temperature (“nonthermal melting”) [9,10]. At higher excitation level the nonthermal acceleration of atoms may result in the ultrafast (< 100 fs) lattice energy increase necessary for initiation of structure disintegration [11]. A schematic illustration of effects of the interatomic potential changes caused by the electronic excitation is presented in Figure 1.

When electrons are excited to high temperatures, whereas the target ions transiently stay relatively cold, the matter can depart from the equilibrium phase diagram and form new states, unachievable otherwise.

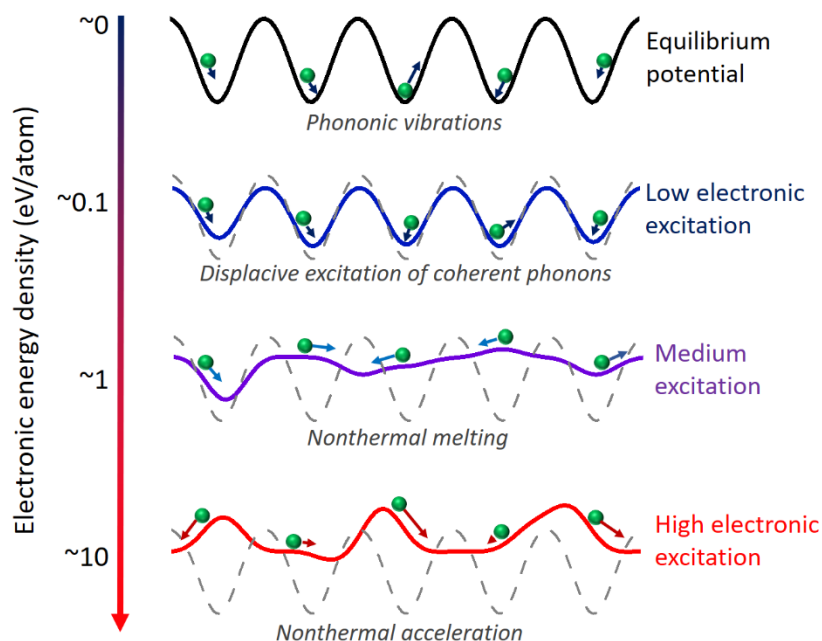


Figure 1. Interatomic potential changes with an increase of the energy deposited into the electronic system of a solid. The upper panel shows atoms (green balls) oscillating in the unexcited equilibrium potential (black line). The middle panel shows a flattened excited potential (purple line), resulting in the nonthermal melting (at the room atomic temperature); the former equilibrium potential is depicted with the dashed grey line for comparison. The lower panel shows a highly-excited potential turning repulsive (red line), thus accelerating atoms resulting in the “nonthermal heating” of atoms.

It was theoretically demonstrated that aluminum oxide and other III-VI group compounds may undergo transition to superionic state – an exotic state with the aluminum sublattice being in solid form whereas the oxygen one is nonthermally melted (Figure 2) [12,13]. Another interesting example is transformation of β -TiO₂ to Ia-3 phase similar to that of ambient Y₂O₃ (Figure 3). This phase is not presented at equilibrium conditions and is theoretically achievable only through the nonthermal transition [14].

Nonthermal atomic displacements may also cause changes in the band structure and band gap of materials. Figure 4 demonstrates ultrafast band gap collapse during nonthermal disintegration of liquid H₂O.

Depending on a material the band gap may collapse or shrink during nonthermal transitions (Figure 5) [15]. The energy released by these changes may deposit to the atomic subsystem or redistributed within the electronic subsystem itself.

In this report we give a comprehensive review of effects of interatomic potential change upon extreme electronic excitations and possible realizations of these changes in the kinetics of excitation and relaxation of the atomic subsystem in irradiated materials.

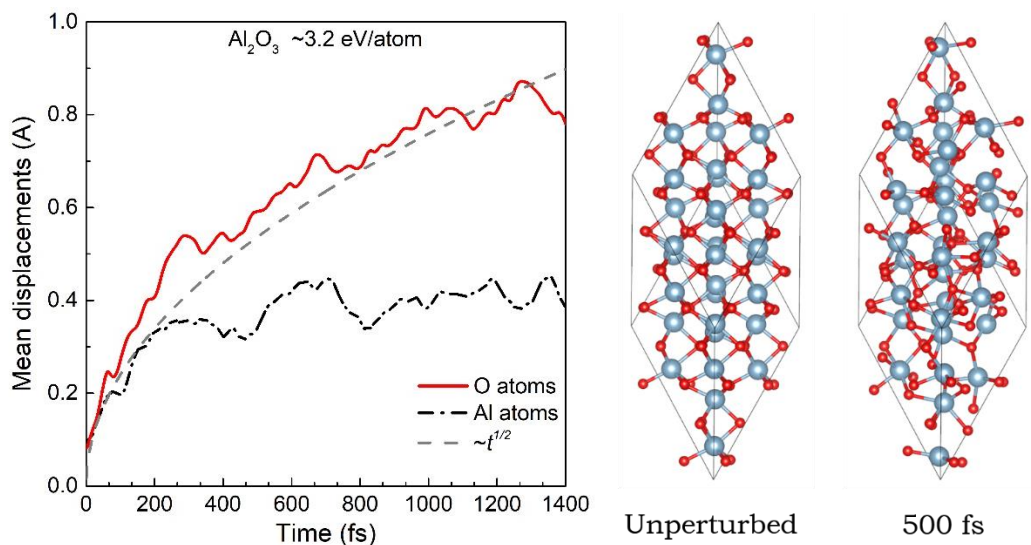


Figure 2. Mean displacements of Al₂O₃ atoms calculated with *ab-initio* molecular dynamics after the deposited dose of ~3.2 eV/atom (left panel) and atomic snapshots of initial and final states of the simulated cell (right panel). The curves demonstrate diffusive (liquid) behavior of the oxygen sublattice and saturation of the aluminum atom displacements.

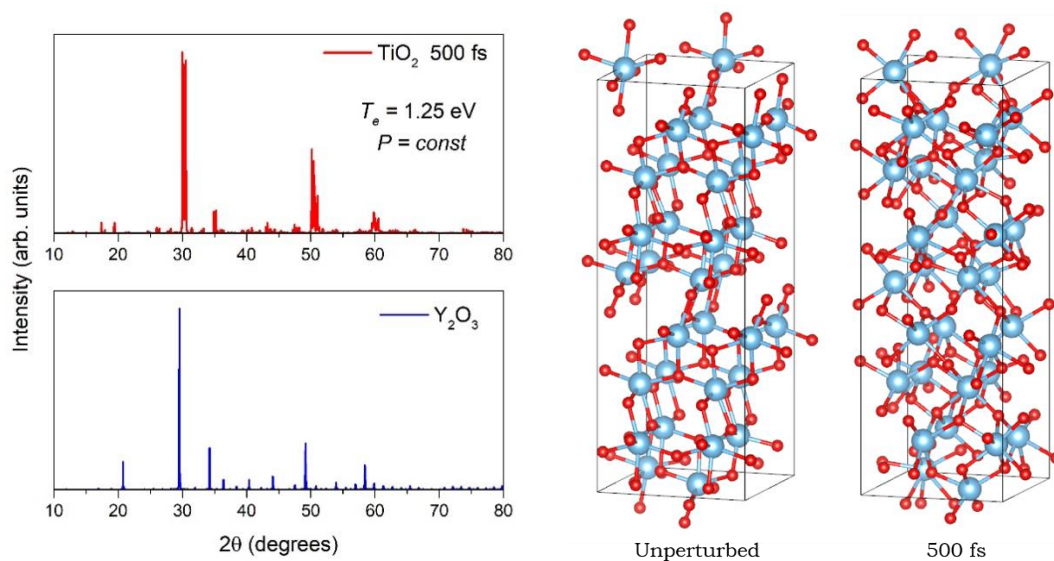


Figure 3. Comparison of XRD patterns of ambient yttrium oxide and those of titanium oxide after *ab-initio* molecular dynamics simulations at the electronic temperature $T_e = 1.25$ eV (left panel) and atomic snapshots of initial and final states of the simulated cell (right panel).

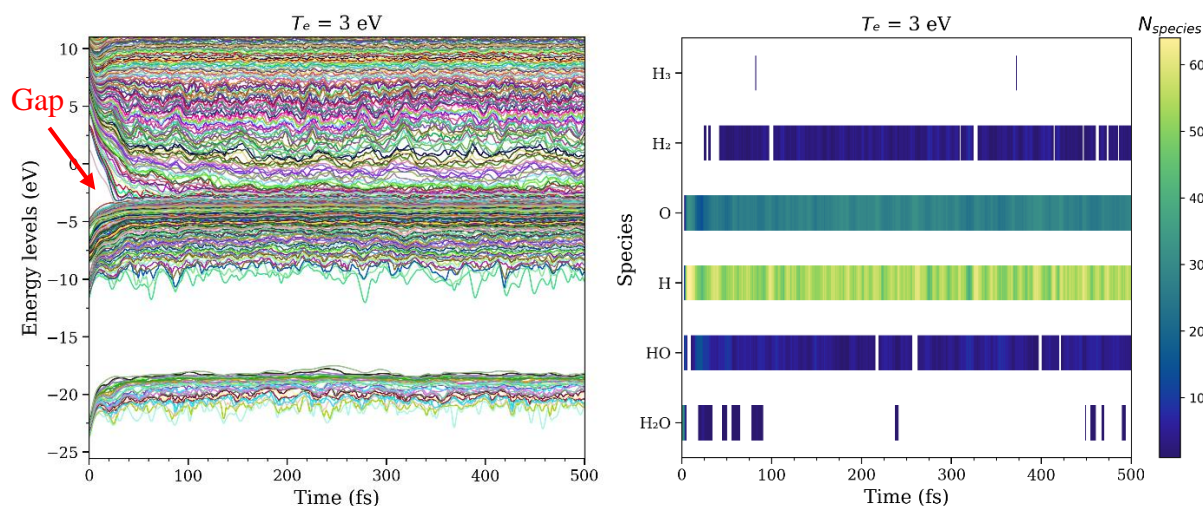


Figure 4. Evolution of water band gap (left panel) and number of various fragments in the simulation box (right panel) under ultrafast energy deposition with the dose of 2.5 eV/atom ($T_e \sim 3$ eV). Calculations are performed with *ab-initio* package Quantum Espresso [16].

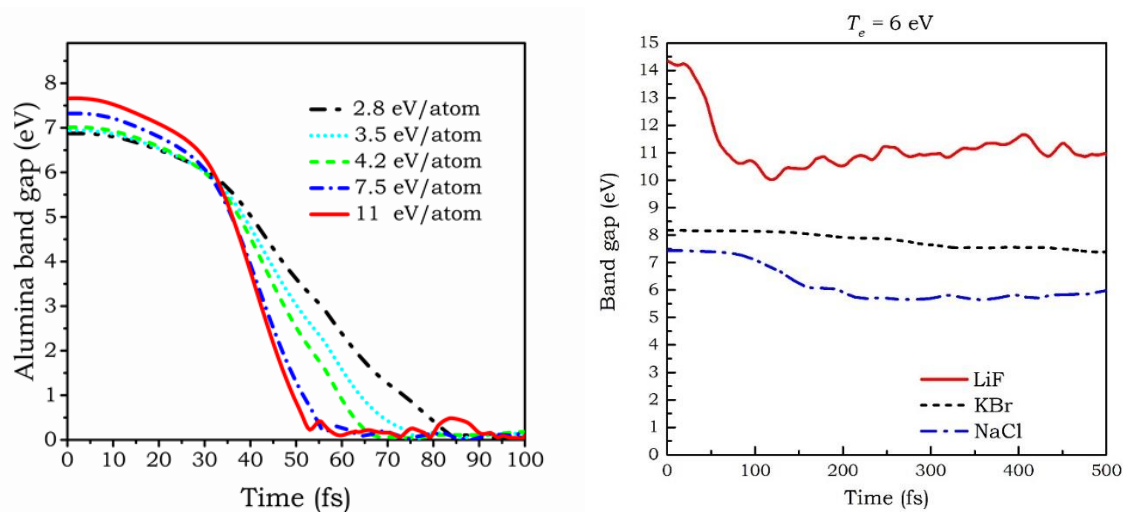


Figure 5. Evolution of Al_2O_3 band gap during nonthermal transformations at different deposited doses (left panel) and evolution of alkali-halide crystals band gaps during nonthermal transformations at electronic temperature $T_e = 6$ eV (right panel). Calculations are performed with *ab-initio* package Quantum Espresso [16].

- [1] M. Lang, F. Djurabekova, N. Medvedev, M. Toulemonde, and C. Trautmann, in *Compr. Nucl. Mater.* (Elsevier, 2020), pp. 485–516.
- [2] F. F. Komarov, *Physics-Uspekhi* **60**, 435 (2017).
- [3] G. Rizza, *J. Phys. Conf. Ser.* **629**, 012005 (2015).
- [4] C. Dufour and M. Toulemonde, in *Ion Beam Modif. Solids. Springer Ser. Surf. Sci.*, edited by W. Wesch and E. Wendler (Springer International Publishing, Cham, 2016), pp. 63–104.
- [5] L. Waldecker, R. Bertoni, R. Ernstorfer, and J. Vorberger, *Phys. Rev. X* **6**, 021003 (2016).
- [6] N. Medvedev, F. Akhmetov, R. A. Rymzhanov, R. Voronkov, and A. E. Volkov, *Adv. Theory Simulations* **5**, 2200091 (2022).
- [7] N. Medvedev and A. E. Volkov, *J. Appl. Phys.* **131**, 225903 (2022).
- [8] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [9] N. A. Medvedev, H. O. Jeschke, and B. Ziaja, *SPIE Proc.* **8777**, 877709 (2013).
- [10] J. A. Van Vechten, R. Tsu, and F. W. Saris, *Phys. Lett. A* **74**, 422 (1979).
- [11] N. Medvedev, R. Voronkov, and A. E. Volkov, *J. Chem. Phys.* **158**, 074501 (2023).
- [12] R. A. Voronkov, N. Medvedev, and A. E. Volkov, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **14**, 1900641 (2020).
- [13] R. A. Voronkov, N. Medvedev, and A. E. Volkov, *Sci. Reports 2022 121* **12**, 1 (2022).
- [14] Воронков Р.А., Моделирование эффектов, связанных с изменением межатомного потенциала, вызванного экстремальным возбуждением электронной подсистемы диэлектриков, облучаемых быстрыми тяжелыми ионами и фемтосекундными лазерными импульсами: дис. ... канд. физ.-мат. наук 01.04.02 / Воронков Р.А. - Москва, 2020. - 108 с.
- [15] R. A. Voronkov, N. Medvedev, and A. E. Volkov, *Sci. Rep.* **10**, 13070 (2020).
- [16] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, and C. Cavazzoni, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).

**ДЕФЕКТЫ В КРЕМНИИ И HIGH-K ДИЭЛЕКТРИКАХ КНИ И КНС СТРУКТУР
ПОСЛЕ ВНЕДРЕНИЯ БЫСТРЫХ ИОНОВ Xe И Bi
DEFECTS IN SILICON AND HIGH-K DIELECTRICS OF SOI AND SOS
STRUCTURES AFTER SWIFT HEAVY ION Xe AND Bi IMPLANATION**

В.П. Попов^{1*)}, В.А. Антонов¹⁾, Ф.В. Тихоненко¹⁾, В.А. Володин^{1,2)}, А.В. Мяконьких²⁾,
К.В. Руденко²⁾, В.А. Скуратов⁴⁾
V. Popov^{1*)}, V. Antonov¹⁾, F. Tikhonenko¹⁾, V. Volodin^{1,2)}, A. Myakonkikh²⁾, K. Rudenko²⁾,
V. Skuratov⁴⁾

¹ *Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск, 630090,
пр. ак. Лаврентьева, 13, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1,
Россия*

³ *Физико-технологический институт Академии наук РАН им. К.А. Валиева, 117218
Нахимовский пр., 36, корп. 1, Москва, Россия*

⁴ *ОИЯИ, 141980 ул. Жолио-Кюри, 6, г. Дубна, Московская обл., Россия*

High-k ferroelectric SOI or SOS MOS, pseudo-MOSFET, or FTJ structures implanted by swift Xe²⁶⁺ and Bi⁵¹⁺ ions have been studied using transfer curves, CV, HRTEM and Raman spectroscopy (RS) to estimate their functionalities.

Слои кремния нанометровой толщины, перенесенные на окисленные пластины кремния (структуры кремний-на-изоляторе, КНИ), или сапфира (структуры кремний-на-сапфире, КНС), перспективны для их применения в качестве подложек энергоэффективных КМОП и радиофотонных интегральных схем поколений 6G [1].

В работе КНИ и КНС структуры изготавливали методом водородно-индуцированного переноса слоев Si с SiO₂, или HfO₂, или только слоя Si на кремний с SiO₂, или с high-k сегнетоэлектриком, или на сапфир (Рис. 1), как описано в [2].

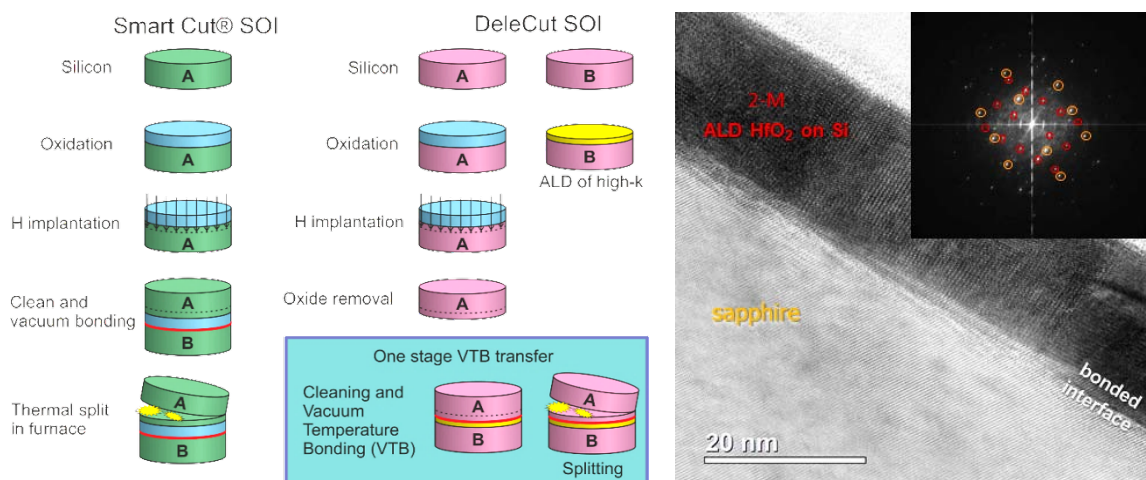


Рисунок 1 Схемы формирования КНИ и КНС структур в атмосфере и в вакууме при повышенной температуре и произвольном материале В подложки с high-k слоем диэлектрика (слева), Сечение КНС структуры с 20 нм слоем HfO₂ в высокоразрешающем электронном

микроскопе (БРЭМ) с FFT (быстрое Фурье преобразование) картой решетки $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (крупные кружки) и моноклинной фазы $m\text{-HfO}_2$ (мелкие кружки) на вставке (справа).

Термический отжиг для удаления дефектов после имплантации водорода способствует формированию межслойного диоксида кремния (MC SiO_2) и дефектов - вакансий кислорода в сапфире или в high-k слое HfO_2 с плотностью положительного заряда $N_{if} > 1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [2]. Такой заряд формирует встроенный канал и приводит к большим утечкам в КНС псевдо-МОП транзисторе (псевдо-МОПТ) при потенциале затвора $V_g \sim 0 \text{ В}$. Для снижения заряда мы наносили high-k слои $\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ толщиной 10-20 нм атомно-слоевым осаждением (АСО) вместо SiO_2 , дающие $V_{tp} > -0,5 \text{ кВ}$ для тонких подложек сапфира 150 мкм [2]. Дефекты образуются также при имплантации ионов из-за потерь энергии на упругие столкновения и электронные возбуждения [3].

Многослойные КНИ и КНС структуры, их отдельные компоненты/слои обладают разной чувствительностью к облучению быстрыми тяжелыми ионами (БТИ), формирующими разупорядоченные области вокруг ионных траекторий - латентных треков [3]. Эти треки меняют свойства слоев и радиационную стойкость к другим видам облучения. Мы облучали КНИ и КНС псевдо-МОП транзисторы с напыленными W (100 нм) контактами и стеками $\text{Si}(500\text{нм})/\text{HfO}_2:\text{Al}(15\text{нм})/\text{Si}(500\text{мкм})$, $\text{Si}(500\text{нм})/\text{HfO}_2:\text{Al}(20\text{нм})/\text{сапфир}(500\text{мкм})$ быстрыми ионами Xe^{+26} (150 МэВ) и Bi^{+51} (670 МэВ) до флюенса $\Phi = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Внедрение моноатомных частиц, таких как Хе или Вi, не формировало в кремнии видимых во БРЭМ треков и не нарушало функциональность сегнетоэлектрических туннельных переходов (FTJ), но снижало токи стока I_{ds} псевдо-МОПТ в 10 и 1000 раз для этих БТИ, соответственно (Рис. 2).

Напряжения плоских зон V_{fb} и токи стока I_{ds} и пороги V_{th} КНИ и КНС МОП и псевдо-МОПТ структур определялись при температурах $T = 23\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рис. 2-4).

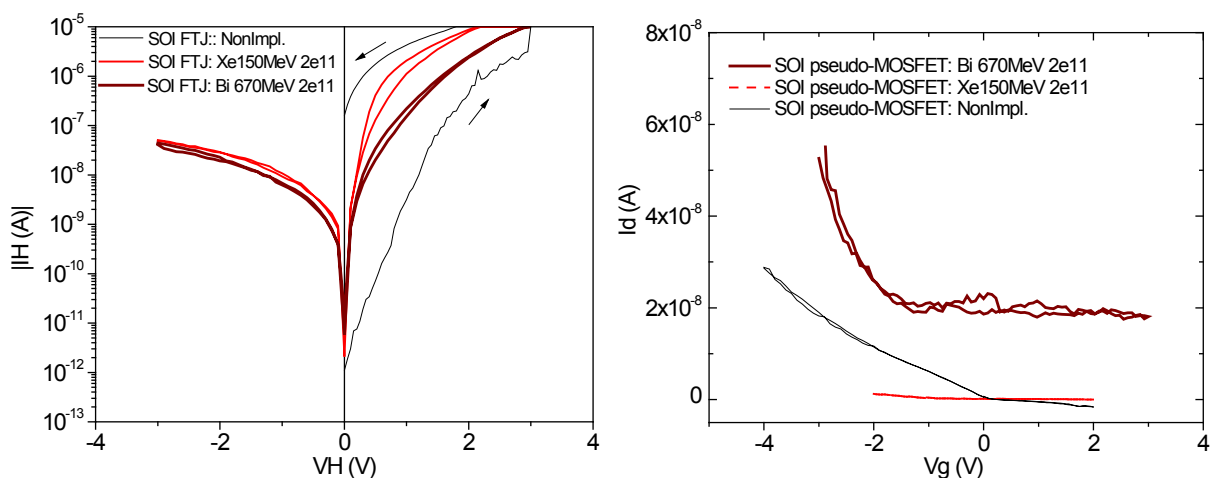


Рисунок 2 ВАХ КНИ FTJ (слева) и сток-затворные характеристики КНИ псевдо-МОП транзисторов со слоем $\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (15:1) до и после внедрения БТИ Xe^+ и Bi^+ (справа)

Переходные характеристики КНС псевдо-МОП транзисторов измерялись после внедрения Xe^+ без утончения сапфира до 150 мкм и невозможности достичь $|V_{th}| > 10$ кВ из-за ограничений установки (Рис. 3). Другим ограничением был измеряемый ток $I_{ds} \geq 10^{-7}$ А после ионов Bi , где нет утечки в по дню жу, как для КНИ (Рис. 2). Рост температуры измерений до 250 °С снижает степень компенсации, что говорит о вполне эффективной рекомбинации генерированных БТИ электрон-дырочных пар на гетерогранице $\text{HfO}_2:\text{Al}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$. В отличие от Xe , исходно низкая проводимость слоя Si после Bi растет на 3 порядка при измерениях $I_{ds}(V_g)$ с ростом T до 250 °С и почти достигает значений $I_{ds}(V_g)$ после БТИ Xe при $T = 250$ °С (Рис. 3).

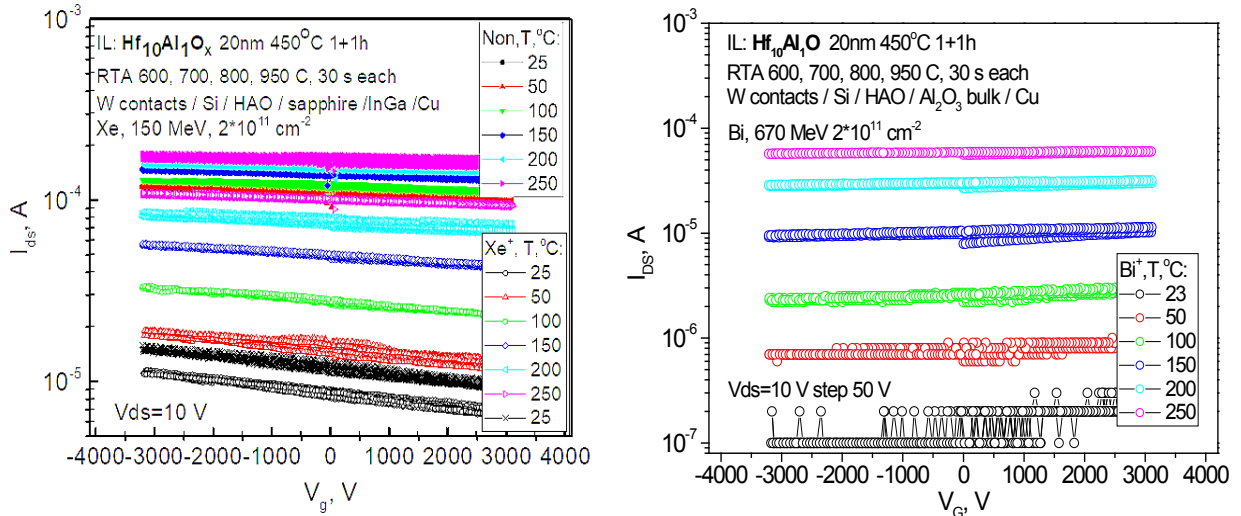


Рисунок 3. Сток-затворные характеристики КНС псевдо-МОП транзисторов после внедрения БТИ Xe^+ (слева) и БТИ Bi^+ (справа) при $T = 25\text{-}250$ °С.

RS спектры на LO фонах в кремнии и КНС меза структурах после облучения Xe^+ и Bi^+ показывают рост фотолуминесценции на дефектах в диэлектриках (Рис. 4).

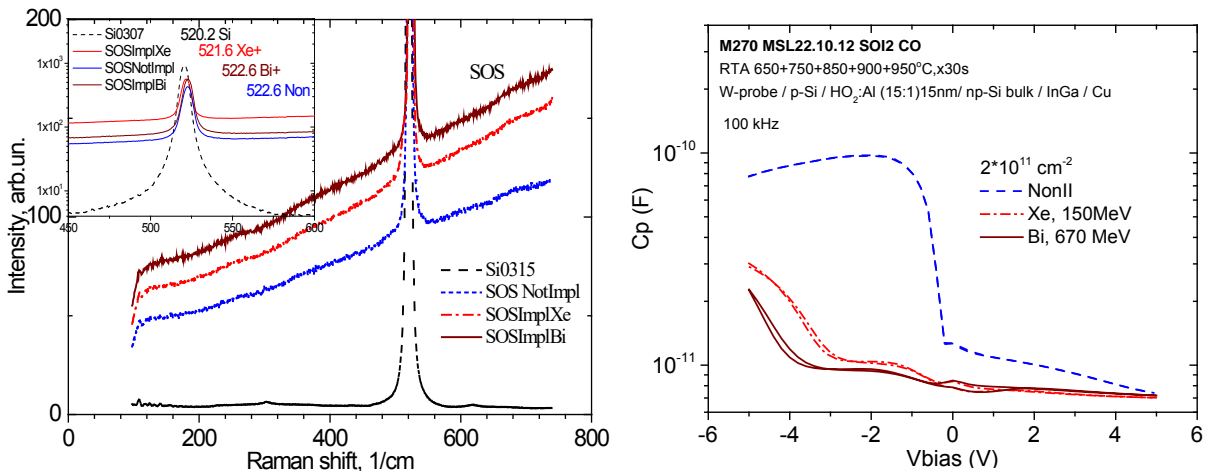


Рисунок 4 Спектры комбинационного рассеяния (RS) на LO фонах в кремнии КНС структур и CV характеристики КНИ структур со слоем $\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (15:1) до и после внедрения БТИ Xe^+ и Bi^+

В отличие от кремния в кристаллических HfO_2 и Al_2O_3 слоях образуются видимые во ВРЭМ латентные треки дефектов. Так, диаметр треков в Al_2O_3 составлял для Xe^{+26} и Bi^{+51} 1.7 и 3.4 нм, соответственно [4]. В трековых областях ионов ксенона в HfO_2 наблюдали переход из орторомбической о- в тетрагональную t- фазу [5]. Недавно идентифицированная низкотемпературная модификация LTP с- HfO_{2-x} кубической с-фазы с дефицитом атомов кислорода почти не отличается по данным простых рентгеноструктурного, ВРЭМ и Фурье микроанализа от тетрагональной фазы [6]. С помощью 4D-STEM (автоматизированного картирования ориентаций кристаллитов (АСОМ)) показано [7], что при флюенсах Φ выше, чем $\Phi_c = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ БТИ Au переводят m- HfO_2 не в t-, а в LTP с- HfO_{2-x} фазу. Переход о-с наблюдали для БТИ Au [8]. Для Xe величина Φ должна быть много больше. При m-t переходе объем ячейки уменьшается, т.е. напряжения в Si слое должны расти, но при переходе t-с изменения объема нет [9]. В наших экспериментах исходные напряжения сжатия в слое Si КНС структур не меняются для Bi, но снижаются для Xe с 6 до 3 кбар. Наблюдаемые сдвиги частот LO фононов не соответствуют вкладам дефектов в фазовые переходы в HfO_2 из-за электронных или упругих потерь [5, 6], которые выше для ионов Bi в 5 раз.

В КНС транзисторах внедрение БТИ Xe^+ генерировало приведенный к границе SiO_2/Si положительный заряд плотностью $N_{\text{if}} = 1-2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и отрицательный к границе HfO_2/Si $N_{\text{if}} > -1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. В МОП и КНИ структурах с $\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ заряд N_{if} был $N_{\text{if}} = 1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Разница в КНИ и КНС слоях возможна из-за ионизации и полевого дрейфа ионов в металлоксидах [10]. Заряд N_{if} после БТИ Bi^+ был в 3 раза выше, но функциональность таких приборов восстанавливалась при температурах $150 \leq T \leq 300$ °C, а также после кратковременных отжигов при $T \geq 300$ °C.

Работа по КНС выполнена за счет гранта РФФ № 22-29-01063, а по КНИ частично поддержана проектами ГЗ № FWGW-2021-0003 и FFNN-2022-0019 Минобрнауки РФ.

- [1] G. Scheenab, et al. Sol. State Electron. 168 (2019) 107719.
- [2] V. Popov, V. Antonov, F. Tikhonenko, et al., Journ. Phys. D: Appl. Phys. 54 (2021) 225101.
- [3] Ф. Ф. Комаров. УФН, 187 (2017) 465.
- [4] R. A. Rymzhanov et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (2017) 475301.
- [5] E. I. Suvorova, et al. J. Appl. Phys. 128 (2020) 164103.
- [6] N. Kaiser, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 1290.
- [7] T. Vogel et al. ACS Nano. 16 (2022) 14463.
- [8] M. Lederer et al. J. Appl. Phys. 132 (2022) 064102.
- [9] T. Tobase et al. Phys. Status Solidi B. 255 (2018) 1800090.
- [10] J. Shi et al. Nuclear Inst. and Meth. in Phys. Res. B 479 (2020) 150.

RADIATION DAMAGE ACCUMULATION IN α -Ga₂O₃ UNDER keV ION BOMBARDMENT

A.I. Struchkov¹, A.I. Titov¹, A.I. Klevtsov¹, K.V. Karabeshkin¹, E.D.Fedorenko¹,
V.D. Andreeva¹, A.L.Shakhmin¹, A.I. Pechnikov², V.I. Nikolaev², P.A. Karaseov¹

¹*Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg, Russia*

²*Perfect Crystals LLC, St Petersburg 194064, Russian Federation*

e-mail: andrei.titov@rphf.spbstu.ru

Gallium oxide (Ga₂O₃) is a wide-bandgap semiconductor with bandgap of approximately 4.8-5.3 eV, depending on crystal structure. Ga₂O₃ has attracted attention due to its properties, such as a high breakdown voltage (~ 8 MV/cm) and electron mobility [1-3], which make it suitable for applications in new generation power electronics and optoelectronics. Ga₂O₃ appears in five different polymorphs: α , β , γ , δ , and κ . Currently, most studies are dedicated to the monoclinic β -Ga₂O₃, thanks to its thermodynamical stability and ease of growth of high-quality crystals. However, the corundum α -Ga₂O₃ has the wider bandgap than β -Ga₂O₃ (5.3 eV compare to 4.85 eV), and, despite being metastable, it converts to a stable β -phase at temperatures exceeding 500-550°C, which allows its possible use in power electronics [2, 4].

Ion implantation is now a standard technique for materials modification and electronic device processing. However, the ion irradiation is always accompanied by formation of radiation defects, which can dramatically affect the irradiated layer properties. As such, an understanding of underlying physical mechanisms of radiation defects formation and accumulation is a requirement for the fabrication of electronic devices and for development of new ones.

The accumulation and evolution of structural disorder during implantation of accelerated ions into α -Ga₂O₃ have previously been investigated for cases of monoatomic P⁺ and molecular PF₄⁺ ions [5, 6]. The radiation resistance of α -Ga₂O₃ was found to be about an order of magnitude higher compare to β -Ga₂O₃, suggesting different mechanisms of radiation damage formation in two polymorphs.

The aim of this contribution is to compare the damage accumulation in α -Ga₂O₃ under ion irradiation by ions of different types and energies, as well as to determine the role of collision cascades in disorder formation.

α -Ga₂O₃ epi-layers were grown on *c*-plane sapphire substrate in a hot-wall HVPE reactor at Perfect Crystals LLC [7]. Samples have been irradiated using 500 kV HVPE implanter by 40 keV P⁺, 140 keV PF₄⁺ and 25 keV F⁺ ions in a wide dose range. All the implants were carried out at room temperature (RT) at 7° off the channeling direction. To compare the irradiation effects for different ions, the ion doses were normalized to the average number of displacements per atom (DPA). Values of DPA were calculated using TRIM code (version SRIM 2013) [8] with effective threshold energies for atomic displacements of 25 eV for Ga and O sub-lattices. The ion fluxes, recalculated to DPA/s, were kept equal for all ions.

Crystalline structure was investigated by X-ray diffraction and Raman scattering. Surface topography of virgin and irradiated samples was studied by atomic force microscopy. Implantation-produced disorder was measured by Rutherford backscattering/channeling (RBS/C) spectrometry with 0.7 MeV ⁴He²⁺ ions incident along the channeling direction and backscattered to 103°. The effective number of scattering centers (referred to below as “relative disorder”) was deduced from RBS/C spectra using one of the conventional algorithms [9].

Figure 1 shows the depth distributions of relative disorder produced in α -Ga₂O₃ by 1.3 keV/amu F, P and PF₄ ions implanted to the dose of 2 DPA. It can be seen that all defect-depth distributions are bimodal with the distinct bulk defect peak (BDP) and surface disordered layer (SDL). The bulk defect maximum is positioned deeper than the maximum of elastic ion energy loss and is close to the distribution of implanted particles. Analysis of dose dependencies of accumulated radiation damage shows that BDP grows slower under irradiation by molecular ions than under irradiation by atomic ones. Like for β -Ga₂O₃, the complete amorphization of damage in BDP was not observed for any doses examined.

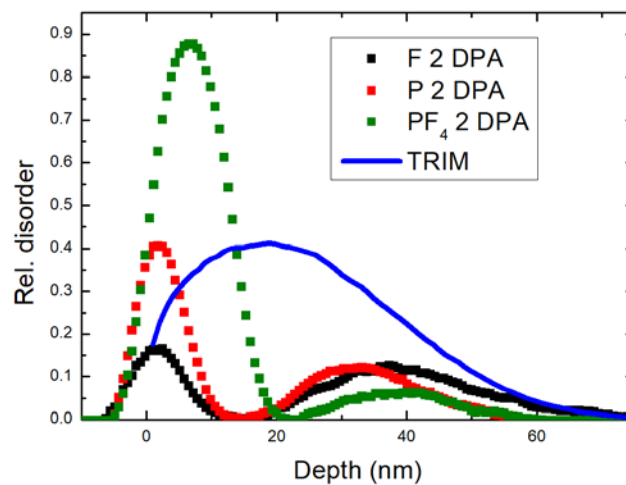


Figure 1. Relative disorder vs. depth in α -Ga₂O₃ after irradiation by F, P and PF₄ ions up to the dose of 2 DPA. The depth profile of generated vacancies for F 25 keV as calculated by TRIM is also shown.

Note that the growth rate of the total amount of defects in SDL is considerably higher in the case of heavier ion irradiation. This result can be explained by considering the volumetric density of collision cascades, which is one of the important parameters that affect radiation-induced effects [10]. The higher near surface damage produced by P ions compared to F ions can be attributed to two main reasons: (i) heavier P ions produce denser cascades as opposed to lighter F ions; (ii) smaller fraction of light F ions produces atomic displacements. In the case of molecular ion irradiation, collision cascades produced by individual atoms comprising cluster overlap with each other giving rise to higher cascade density. However, this overlap occurs only in near-surface region, and enhanced damage accumulation is observed as the surface disordered layer formation. This enhancement is known as “molecular effect”. The BDP, on the other hand, grows slower for molecular ions than for atomic ions. This is an expected result since the density of collision cascades in the bulk is lower for molecular ions containing light atoms.

In conclusion, we studied radiation damage formation in α -Ga₂O₃ under implantation with monoatomic F⁺ and P⁺ ions, as well as molecular PF₄⁺ ions. Disorder profiles are bimodal, with distinct peaks in the bulk and at the surface. Doses required to reach the same level of disorder are about ~10 times higher for α -Ga₂O₃ than for β -Ga₂O₃. Molecular ions generate more defects in surface layer, resulting in a higher rate of SDL growth. This demonstrates the substantial role of collision cascade density in radiation damage accumulation in α -Ga₂O₃.

The work is supported by Russian Science Foundation, grant № 22-19-00166.

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 44, 63 (2016).
- [2] S.J. Pearton, F. Ren, M. Mastro (eds). *Gallium Oxide. Technology, Devices and Applications* (Elsevier, 2019).
- [3] S.J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer, J. Kim. *J. Appl. Phys.*, 124, 220901 (2018).
- [4] E. Ahmadi, Y. Oshima. *J. Appl. Phys.*, 126, 160901 (2019).
- [5] P.A. Karaseov, K.V. Karabeshkin, A.I. Struchkov, A.I. Pechnikov, V.I. Nikolaev, V.D. Andreeva, A.I. Titov. *Semiconductors*, Vol. 56, No. 9, 664 (2022).
- [6] A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, A.I. Struchkov, V.I. Nikolaev, A. Azarov, D.S. Gogova, P.A. Karaseov. *Vacuum*, 200, 111005 (2022).
- [7] A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, A.V. Chikiryaka, M.P. Scheglov, M.A. Odnobludov, and V.I. Nikolaev, *Semiconductors* 53, 780 (2019).
- [8] SRIM-2013 software package, <http://www.srim.org>
- [9] K. Schmid, *Radiat. Eff.* 17, 201 (1973).
- [10] S.O. Kucheyev, A.Y. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, T.M. Kuchumova. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 085309 (2009)

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В Si ПРИ
ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ SiO₂/Si
LUMINESCENT PROPERTIES AND PHASE FORMATION IN Si UNDER ION
IRRADIATION OF SiO₂/Si**

А. А. Никольская¹, Д.С. Королев¹, А.Н. Михайлов¹, А.А. Конаков¹, А.И. Охалкин², С.А.
Краев², А.Д. Моисеев¹, А.А. Сушков¹, Д.А. Павлов¹, Д.И. Тетельбаум¹
А. А. Nikolskaya¹, D. S. Korolev¹, A. N. Mikhaylov¹, A. A. Konakov¹, A. I. Okhapkin², S. A.
Kraev², A. D. Moiseev¹, A. A. Sushkov¹, D. A. Pavlov¹, D. I. Tetelbaum¹

¹ *Университет Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород, 603022, Россия,
nikolskaya@nifti.unn.ru;*

² *Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603087, Россия*

In this work, the modification of the structure and luminescent properties of silicon under irradiation of the SiO₂/Si system with Kr⁺ ions followed by annealing have been studied. The formation of a thin layer of the 9R-Si hexagonal phase in the Si substrate at the interface with the film, as well as luminescence at 1245 nm, which is presumably related to the emission of radiation defects, were detected. An interpretation of the observed effects was proposed.

Исследования свойств полупроводников, подвергнутых ионному облучению ведутся уже около 100 лет. Одним из наиболее исследованных облучаемых полупроводников в этой области является кремний – основной материал традиционной микроэлектроники. Однако, возможности кремния для дальнейшего развития современных технологий ограничены и, необходим поиск подходов, позволяющих преодолеть некоторые его ограничения. Ионная имплантация предоставляет для этого обширное поле для исследований. Рассмотрим два наиболее существенных ограничения кремния – возможность получения эффективной люминесценции и создания гетероструктур на основе различных политипов Si.

С первым ограничением позволяет бороться использование «инженерии дефектов», то есть введение в Si светоизлучающих центров, в качестве которых могут выступать некоторые радиационные дефекты, образующиеся в процессе ионной имплантации. Однако низкая термическая стойкость указанных центров, сильное температурное гашение люминесценции и структурные повреждения, ухудшающие электрические параметры приборов, существенно снижают перспективы использования данного метода.

О преодолении второго ограничения имеются некоторые сообщения, в которых исследовано образование гексагональных политипов кремния при ионном облучении

Si. Обычно, образование таких политипов наблюдается при твердофазной эпитаксии (ТЭ) аморфизованного ионным облучением кремния. Однако, остался ряд нерешенных вопросов, например, как контролируемо получать достаточно тонкие политипные слои для нанотехнологий на подложках кремния. Весьма полезно для расширения многофункциональности Si было бы получение на одном и том же участке чипа как слоя политипа, так и эффективного источника люминесценции.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения гексагональной фазы кремния 9R-Si в подложке кремния при облучении системы SiO₂/Si ионами криптона с последующим отжигом, а также люминесцентны свойства полученных структур.

В качестве исходных использовались образцы *n*-Si (КЭФ-4.5) с ориентацией поверхности (100) подвергнутые термическому окислению при 1100 °С. Толщина плёнки SiO₂ по данным эллипсометрии составляла 120 нм. Структуры SiO₂/Si подвергались облучению ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой 5·10¹⁶ см⁻² на имплантере ИЛУ-200. Постимплантационный отжиг проводился в потоке азота при 800 °С в течение 30 мин. Структура образцов изучалась методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) на микроскопе JEM-2100F. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при температуре жидкого азота при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 408 нм.

Согласно расчетам в программе SRIM, при используемых параметрах облучения средний проецированный пробег R_p и страглинг ΔR_p ионов Kr⁺ составляют 50 нм и 15 нм, соответственно. При этом рассчитанная номинальная (то есть без учета динамического отжига) концентрация вакансий V и собственных междоузлий I в подложке кремния на границе раздела с плёнкой SiO₂ составляет $\sim 10^{23}$ см⁻³ и круто спадает с глубиной. При таких условиях должна происходить аморфизация приповерхностного слоя кремния. Согласно данным ВРПЭМ (рис. 1а), после облучения в подложке Si на границе с плёнкой SiO₂ действительно наблюдается образование слоя аморфного кремния (*a*-Si) толщиной ~ 20 нм. После отжига при 800 °С аморфный слой полностью рекристаллизовался (рис. 1б). При этом в рекристаллизованном слое наблюдаются дефекты упаковки, что типично для процесса ТЭ. На картине, полученной путем Фурье преобразования данного изображения, помимо рефлексов присущих *c*-Si, наблюдаются дополнительные рефлексы, расположенные между рефлексами от семейства плоскостей *c*-Si (111), и отстоящие от центрального пятна на 1/3 и 2/3 расстояния. Такая картина может рассматриваться, как результат образования включений фазы 9R-Si [1].

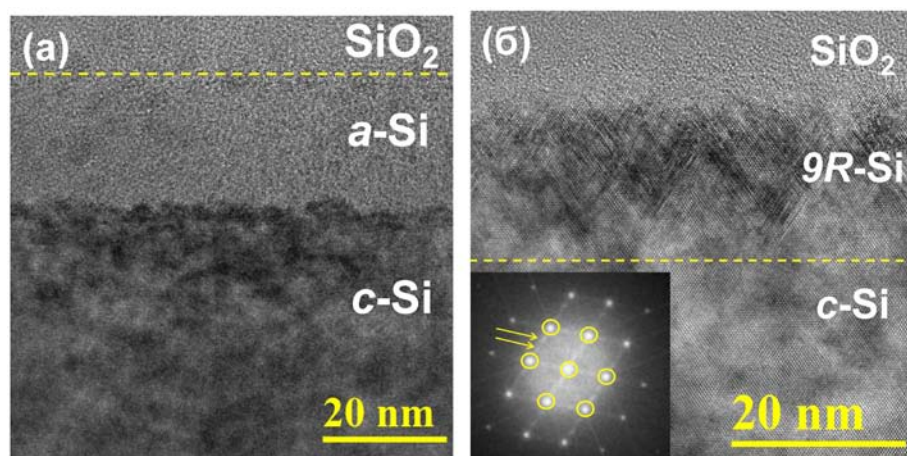


Рис.1. Снимки ВРПЭМ поперечного среза (110) образца SiO_2/Si (100), облученного ионами Kr^+ до (а) и после отжига (б).

Образование фазы 9R-Si в процессе ТЭ может быть облегчено наличием механических напряжений в системе SiO_2/Si . Такие напряжения могут возникать за счет наличия вакансионных и междоузельных комплексов, а также за счет большой концентрации выбитых из плёнки SiO_2 атомов отдачи, а также из-за различия коэффициентов термического расширения Si и SiO_2 и наличия в пленке SiO_2 крупных имплантированных атомов Kr, которые при отжиге могут собираться в виде находящихся под давлением пор. Если в процессе отжига фронт кристаллизации находится под действием таких напряжений, то при наличии достаточно большого градиента напряжений, возможно скольжение смежных плотноупакованных слоев (111) *c*-Si, то есть образование «пачек» дефектов упаковки, которые, как сказано выше, можно рассматривать как включения фазы 9R-Si.

Изучение люминесцентных свойств полученных структур методом ФЛ показало, как в [2] наличие ФЛ при длине волны ~ 1245 нм (рис. 2). Ранее предполагалось, что за данное излучение ответственны межзонные переходы в фазе 9R-Si [2]. Однако, при послойном травлении подложки кремния выяснилось, что максимальная интенсивность ФЛ наблюдается после удаления слоя ~ 60 нм, то есть в области, где фаза 9R-Si отсутствует (рис. 2б). Отсюда следует, что за излучение при 1245 нм ответственны светоизлучающие центры, в качестве которых выступают дефектные комплексы радиационного происхождения.

Близкой по спектральному положению полосы ФЛ является хорошо известная полоса *W* (при $\lambda = 1218$ нм) [3], которая наблюдается в случае облучения кремния различными ионами, а также электронами и нейтронами. Согласно современным

воззрениям, она излучается комплексами I_3 , состоящими трех междоузельных атомов. Однако, линия W , как правило, исчезает после отжига при $T > 500$ °С и испытывает сильное температурное гашение при $T > 40$ К, что существенно отличается от наших результатов. По-видимому, в наших условиях происходит более эффективное разделение междоузельных атомов, являющихся «строительным материалом» для возникновения дефектов типа I_3 , и вакансий, присутствие которых в окрестности I_3 может служить причиной понижения «живучести» центров I_3 при отжиге из-за рекомбинации вакансий и междоузельных атомов и повышению температурного гашения ФЛ за счет конкуренции процессов безызлучательной рекомбинации..

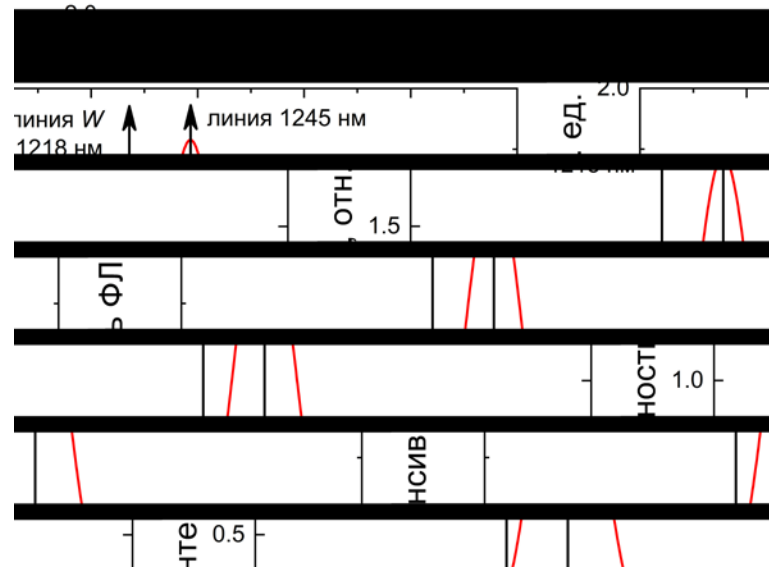


Рис. 2. Спектр ФЛ образца после облучения и отжига

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Никольская А.А. признательна за поддержку в рамках Стипендии Президента РФ (СП-1894.2021.5). В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования ИФМ РАН «Физика и технология микро- и наноструктур». Плазмохимическое травление образцов выполнялись в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (г/з № 0030-2021-0030).

- [1] L. Gu, Y. Yu, W. Sigle et al., Appl. Phys. Lett. 94 (2010) 213102.
- [2] A. Nikolskaya, D. Korolev, A. Mikhaylov et al., Appl. Phys. Lett. 113 (2018) 182103.
- [3] S.M. Buckley, A.N. Tait, G. Moody, Opt. Express. 28 (2020) 16057.

**АПРОБАЦИЯ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ β -Ga₂O₃
TESTING AB INITIO METHODS FOR DETERMINING ATOMIC
CONFIGURATIONS BY ION IMPLANTATION OF β -Ga₂O₃**

Е.В. Окулич¹, В.И. Окулич², Д.И. Тетельбаум¹
E.V. Okulich¹, V.I. Okulich², D.I. Tetelbaum¹

¹ *ННГУ им.Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина – 23/3, Нижний Новгород, Россия,
e-mail: eokulich@nifti.unn.ru;*

² *НИУ РАНХиГС, пр. Гагарина – 46, Нижний Новгород, Россия*

First-principles calculations of the possibility of the transition of a boron atom, which is initially located in interstices of various types, into the nearest gallium vacancy were made for β -Ga₂O₃. It is shown that such a transition is difficult. This agrees with experimental data on boron doping of β -Ga₂O₃ by ion implantation.

В последнее время оксид галлия вызывает большой интерес в связи с рядом уникальных свойств данного полупроводника – большой шириной запрещенной зоны, термической, химической и радиационной стабильностью, чувствительностью проводимости к воздействию газов, коротковолновому ультрафиолетовому излучению и др.

В работе [1] проведен обзор литературы, который позволяет сделать вывод, что использование ионной имплантации, как традиционного технологического подхода микроэлектроники с хорошо известными преимуществами, может способствовать развитию физики и технологии материалов и устройств на основе Ga₂O₃.

При рассмотрении текущего состояния исследований в области ионно-лучевой обработки β -Ga₂O₃ [1] основное внимание было уделено результатам экспериментальных исследований свойств слоев Ga₂O₃, подвергнутых радиационной обработке и легированных ионной имплантацией. Описано использование ионной имплантации при разработке таких устройств на основе Ga₂O₃, как полевые транзисторы МОП, диоды с барьером Шоттки и солнечнослепые УФ-детекторы, дан систематический анализ достигнутых значений их характеристик. Отмечено, что повышенное внимание к развитию технологии создания приборов на основе Ga₂O₃ привело к появлению теоретических исследований поведения различных примесей и дефектов в этом материале.

Ионная имплантация стала ключевым методом «кремниевой» микроэлектроники благодаря хорошо известным преимуществам перед альтернативными методами. Однако для оксида галлия имевшиеся в литературе сведения о физических процессах

при ионной имплантации и свойствах имплантационных слоев были весьма фрагментарными и относились в основном к режимам, интересовавшим разработчиков конкретных приборов.

В исследованиях процессов при различных обработках материалов для интерпретации экспериментальных данных и прогнозирования свойств большую роль играют компьютерные расчеты на основе первопринципных методов. Созданные в последнее время программные комплексы, такие как VASP, Wien2k, Quantum Espresso и другие в сочетании с быстрым прогрессом компьютерной техники позволили существенно повысить достоверность результатов. Что касается Ga_2O_3 , для этого полупроводника выполнены первопринципные расчеты энергий образования, энергетических уровней и плотности состояний для ряда донорных и акцепторных уровней, а также элементарных дефектов (вакансий, собственных междоузельных атомов и некоторых простых дефектных скоплений [2]). Такие расчеты использованы, в частности, при интерпретации данных DLTS для Ga_2O_3 , облученного легкими ионами типа H^+ [3]. Однако, практически отсутствуют работы по первопринципным расчетам сложных первичных и вторичных дефектов, образующихся при ионной имплантации различных ионов в Ga_2O_3 и постимплантационном отжиге. Нами выполнены первопринципные расчеты для случая имплантации бора в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, поскольку для этого элемента существует возможность качественного сравнения результатов с экспериментальными данными, полученными в лаборатории НИФТИ ННГУ.

Исследование модификации свойств $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ионами B^+ представляется достаточно актуальной задачей. В экспериментах по ионному облучению и постимплантационному отжигу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ было обнаружено достаточно необычное поведение данной примеси. В частности, методом рентгеновской дифракции не удалось обнаружить эффект замещения бором узлов галлиевой подрешетки.

Оценка возможных конфигураций расположения атомов бора в решётке оксида галлия и оценка энергетических барьеров при его возможном перемещении могла бы помочь в интерпретации полученных экспериментальных результатов. В связи с этим были проведены расчёты различных конфигураций атомов бора в решётке $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Расчёт DFT-методом проводился с использованием программы Quantum Espresso для суперячейки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, включающей четыре элементарных ячейки (80 атомов), в режиме геометрической оптимизации.

В процессе ионной имплантации ион бора может либо заместить атом галлия в узле, либо остановиться в междоузлии. Однако, как показывает расчет по программе

SRIM, вероятность замещения атомом бора атома галлия относительно мала. Кроме того, при отжиге бор может покидать узлы и переходить в междуузлия. Поэтому, представляет интерес проследить за поведением атома бора, первоначально находящегося в междуузлии. В случае достаточно больших доз, представляющих практический интерес, велика вероятность того, что рядом с междуузельным атомом бора окажется вакансия галлия, образованная в каскадах смещения. Последующая реорганизация атомной конфигурации в окрестности атома бора (релаксация) в принципе может привести к его попаданию в соседнюю вакансию, то есть осуществить переход бора в положение замещения. Чтобы проверить реальность такого «события» был проведён расчёт релаксации атомов решётки в окрестности атомов бора, изначально помещённого в центр того или иного междуузлия (в решетке $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ имеется 3 типа междуузлий разного радиуса) (рис. 1).

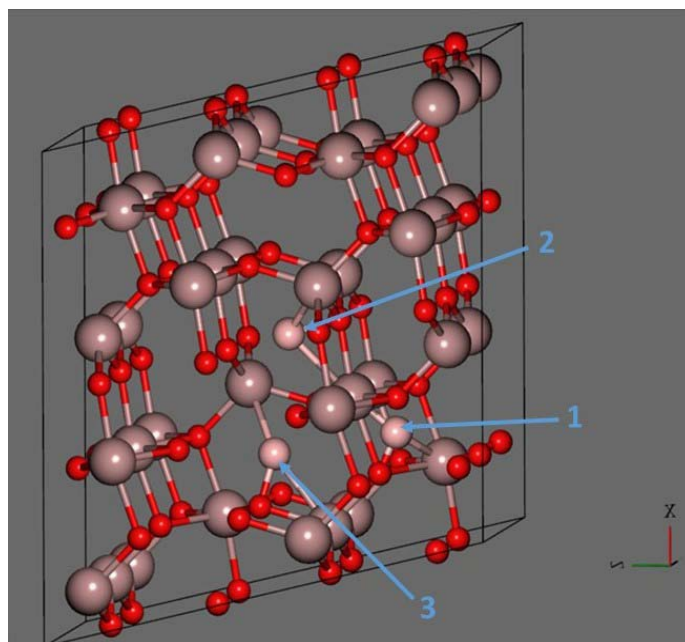


Рис. 1. Три конфигурации возможных взаимных расположений вакансии Ga и В в различных междуузлиях (1 – малое, 2 – среднее, 3 – крупное).

В таблице 1 приведены расстояния атома бора до вакантного узла в начальном и конечном (равновесном) состояниях для трех типов междуузлий, имеющих в решетке $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Согласно полученным результатам, конечная позиция атома бора не совпадает с позицией решеточного атома галлия. Другими словами, атом бора, попавший в междуузлие, в процессе релаксации не замещает ближайшую вакансию галлия, а остается от нее на некотором расстоянии, при этом расстояние может как уменьшаться,

так и увеличиваться. Это обстоятельство обусловлено, в частности, химическим взаимодействием бора с ближайшими атомами кислорода, которые «притягивают» к себе атомы бора, формируя связи В-О.

Таблица 1. Расстояния (Δr , нм) между атомом бора и вакантным узлом до и после релаксации для трех типов междоузлий.

Вид междоузлия	Δr , до релаксации	Δr , после релаксации
Малое	0.207	0.235
Среднее	0.239	0.193
Крупное	0.284	0.337

На поведение имплантированных атомов бора при отжиге влияет не только релаксация, но и различие в энергии кристалла для разных позиций атомов в решетке. Для проверки роли этого фактора выполнен первопринципный расчет (по программе Quantum Espresso) энергии кристаллита (суперячейки) β -Ga₂O₃ для двух атомных конфигураций. Первая из них: атом бора находится в междоузлии, а ближайший к нему атом галлия – в узле; вторая: атом бора – в узле, а атом галлия – в междоузлии. Расчеты были выполнены для двух видов междоузлий – «крупного» и «среднего». Найдено, что в обоих случаях переход от первой конфигурации ко второй сопряжен с проигрышем в энергии: в первом случае проигрыш составляет ~ 1 эВ, а во втором ~ 10 эВ. Следовательно, в случае β -Ga₂O₃ замещение галлия в решетке бором энергетически невыгодно. Таким образом, результаты расчетов коррелируют с данными экспериментов, показывающими, что при ионной имплантации процесс замещения бором галлия в β -Ga₂O₃ относительно затруднено. Это, однако, не исключает возможности ионно-лучевого синтеза тройного соединения β -(Ga_{2-x}B_x)₂O₃, но с достаточно малым значением x , а также при использовании неравновесных факторов при ионной имплантации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00052, <https://rscf.ru/project/23-79-00052/>.

- [1] A. Nikolskaya, E. Okulich, D. Korolev et al., J. Vac. Sci. Technol. A. 39 (2021) 030802.
 [2] M.D. McCluskey, J. Appl. Phys. 127 (2020) 101101.
 [3] M. E. Ingebrigtsen, A. Yu. Kuznetsov, B. G. Svensson et al., APL Mater. 7 (2019) 022510.

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ β -Ga₂O₃:Fe,
ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ
ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF β -Ga₂O₃:Fe SINGLE CRYSTALS ION-
DOPED WITH SILICON**

Д.И. Тетельбаум¹, А.А. Никольская¹, Д.С. Королев¹, А.В. Кудрин¹, А.Н. Михайлов¹,
А.И. Белов¹, М.Н. Дроздов², А.А. Ревин¹, С.С. Чекушева¹, А.А. Конаков¹
D.I. Tetelbaum¹, A.A. Nikolskaya¹, D.S. Korolev¹, A.V. Kudrin¹, A.N. Mikhailov¹, A.I.
Belov¹, M.N. Drozdov², A.A. Revin¹, S.S. Chekusheva¹, A.A. Konakov¹

¹ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина – 23/3, Нижний Новгород, Россия,
e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru;

² Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603087, Россия

Some features of electrophysical properties of semi-insulating (Fe-doped) β -Ga₂O₃ with surface orientation (-201) doped by Si ions with energy of 80 keV and dose of $4 \cdot 10^{14}$ cm⁻² have been investigated. The practical independence of the concentration of charge carriers (electrons) from temperature, and anomalously high (significantly exceeding unity) doping efficiency are shown. An interpretation of the obtained data is proposed.

Оксид галлия (Ga₂O₃) занимает лидирующие позиции среди широкозонных полупроводников – кандидатов на применение в ряде приборов нового поколения, таких как мощные диоды с барьером Шоттки и полевые транзисторы, «солнечно-слепые» детекторы УФ излучения, газовые сенсоры и др. В связи с этим весьма актуальными стали исследования в области ионной имплантации данного материала. Хотя существуют несколько полиморфных фаз оксида галлия, единственной стабильной при нормальных условиях модификаций является β -Ga₂O₃. Поэтому именно эта модификация пока является наиболее исследованной.

Физические основы ионной имплантации β -Ga₂O₃ еще слабо разработаны [1]. Опубликовано несколько работ по ионному легированию β -Ga₂O₃ мелкой донорной примесью – кремнием [2-5]. Однако эти работы не дают полного представления о поведении электрофизических свойств ионно-легированных кремнием слоев в зависимости от дозы, условий постимплантационного отжига, ориентации поверхности, вида исходного материала (эпитаксиальные пленки, монокристаллы, выращенные и легированные различными методами и т.д.).

В настоящей работе исследованы электрофизические свойств образцов монокристаллического легированного железом β -Ga₂O₃, выращенного методом EFG (Tamura corp.) с ориентацией поверхности (-201), подвергнутых ионной имплантации Si⁺ с энергией 100 кэВ, дозой $4 \cdot 10^{14}$ см⁻². После имплантации образцы отжигались в потоке осушенного азота при различных температурах в течение 30 мин.

Исследование профилей примесных атомов в исходных и имплантированных образцах методом вторичной ионной масс-спектрометрией (ВИМС) показало, что профиль распределения имплантированных атомов Si до отжига приблизительно соответствует рассчитанному по программе SRIM и слабо изменяется в результате отжига при 950 °С (рис. 1).

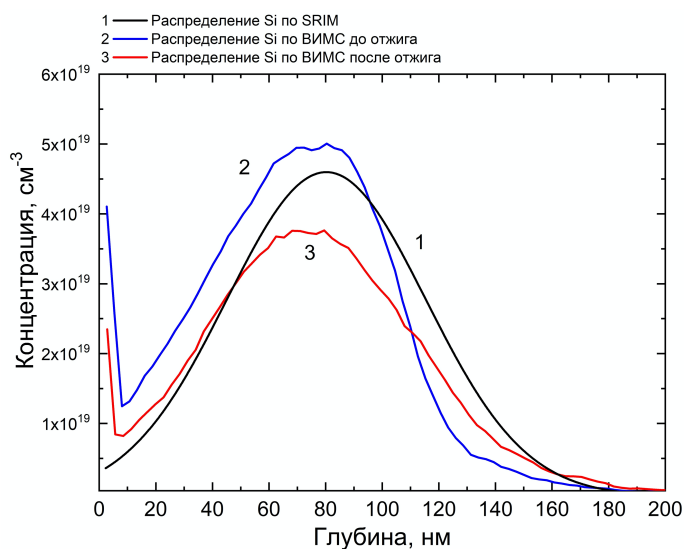


Рис. 1. ВИМС образцов β -Ga₂O₃ (-201) облученного ионами Si⁺ до и после отжига при 950 °С, для сравнения приведен расчёт по SRIM профиля распределения ионов.

На рис. 2 приведены измеренные методом эффекта Холла температурные зависимости поверхностной концентрации n_s и подвижности электронов μ для образца, отожженного при 850 °С, а на рис. 3 – зависимость коэффициента эффективности легирования ($\eta = n_s/\Phi$, где Φ – доза ионов) от температуры отжига.

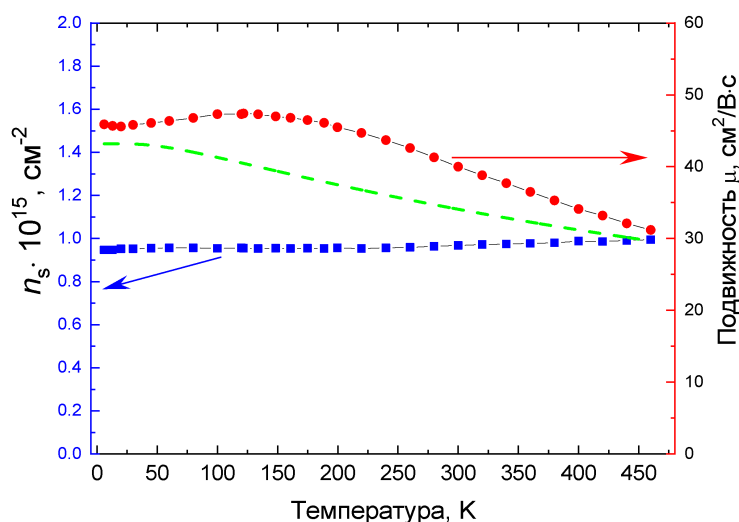


Рис. 2. Зависимость электрических характеристик образцов β -Ga₂O₃ (-201), облученных ионами Si⁺, и отожжённых при 850 °С, от температуры измерения.

Из рис. 2 следует, что величина n_s практически постоянна во всем измеряемом интервале температур, а подвижность почти постоянна при низких температурах и затем снижается при более высоких температурах. Такое поведение концентрации и подвижности характерно для случая металлической проводимости. Действительно, средняя концентрация Si в слое толщиной $(R_p + \Delta R_p)$ составляет $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что существенно превышает концентрацию $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при которой в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ образуется примесная зона [6] и должно произойти ее перекрытие с зоной проводимости [7].

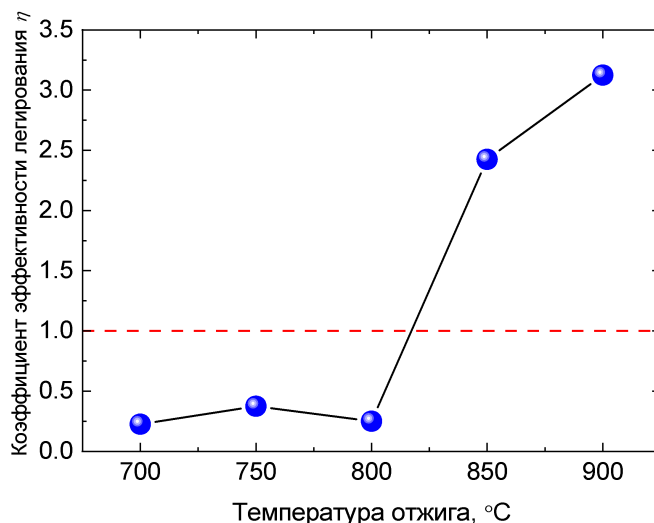


Рис. 3. Зависимость коэффициента эффективности ионного легирования образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, облученных ионами Si^+ , от температуры отжига.

На рис. 2 штриховой линией показана теоретически рассчитанная зависимость μ от температуры для отожженного при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ образца. Расчёт проводили с учетом двух механизмов рассеяния электронов – на ионизованных атомах примеси и на оптических фононах. Рассеяние на ионизованной примеси проведено в соответствии с подходом Брукса-Херринга для случая вырожденного полупроводника [8]. При этом концентрация ионизованной примеси принималась равной средней концентрации имплантированных атомов Si, то есть в предположении, что $\eta = 1$. Видно, что в этом случае имеет место удовлетворительное соответствие с экспериментальной зависимостью, показанной на том же рисунке.

Однако, как показано на рис. 3, величина η может ~ 3 раза превосходить значение $\eta = 1$. В связи с этим возникает две проблемы. Первая состоит в том, что если принять экспериментальное значение η и по-прежнему считать, что примесь Si ионизована, то существенно нарушается соответствие между экспериментальной и рассчитанной кривыми $\mu(T)$. Вторая проблема заключается в объяснении столь необычных значений

η , если полагать, что избыточные электроны поставляются только имплантированными атомами кремния. На данный момент можно лишь предположительно судить о причине такой аномалии. В качестве одной из причин может служить то, что «излишние» электроны поставляются дефектами радиационного происхождения, которые не полностью отожделились, и уровни которых расположены в зоне проводимости, объединенной с примесной зоной. При этом приходится также предполагать, что, отдав эти электроны в объединенную зону, дефекты становятся электронейтральными и по этой причине не вносят большего вклада в рассеяние. (Рассеяние на нейтральных центрах, как правило, существенно слабее, чем на ионизованных центрах). Такое предположение представляется нам не слишком экзотичным, если учесть ионный характер соединения Ga_2O_3 : в таких веществах дефекты при низкой их концентрации могут иметь отрицательный заряд, а при высоких концентрациях, поставляя слабо связанные электроны в объединенную зону, становятся нейтральными. Разумеется, данное предположение нуждается в первопринципном моделировании.

Пока не ясно, играет ли роль в описанной аномалии содержащаяся в образцах примесь железа (при легировании кремния $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, не легированного железом, в известных авторам публикациях по ионной имплантации Si^+ (см., например, [6]) такой аномалии не наблюдалось).

Таким образом, ионная имплантация кремния в легированные железом монокристаллы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ позволяет создавать слои n-типа с концентрацией электронов по крайней мере $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и приемлемой для практического использования подвижностью ($\sim 40 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). При этом концентрация электронов может превышать концентрацию имплантированных атомов Si, что представляет практический и научный интерес и требует дальнейшего исследования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00052, <https://rscf.ru/project/23-79-00052/>.

- [1] A. Nikolskaya, E. Okulich, D. Korolev et al., J. Vac. Sci. Technol. A. 39 (2021) 030802.
- [2] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata et al., Appl. Phys. Express 6 (2013) 086502.
- [3] M.H. Wong, K. Sasaki, A. Kuramata et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 1202B9.
- [4] M.J. Tadjer, C. Fares, N.A. Mahadik et al., ECS J. Sol. State Sci. and Tech. 8 (2019) Q3133.
- [5] A. Sardar, T. Isaacs-Smith, J. Lawson et al., Appl. Phys. Lett. 121 (2022) 262101.
- [6] A.T. Neal, S. Mou, S. Rafique et al., Appl. Phys. Lett. 113 (2018) 062101.
- [7] P.P. Altermatt, A. Schenk, G. Heiser et al., J. Appl. Phys. 100 (2006) 113714.
- [8] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон, Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках, М.: Наука (1984).

**ВОЛНООБРАЗНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНИЯ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ОБЛУЧЕНИЕМ ФОКУСИРОВАННЫМ
ИОННЫМ ПУЧКОМ ГАЛЛИЯ**
**WAVE-LIKE PERIODIC STRUCTURES ON THE SILICON SURFACE INITIATED
BY IRRADIATION WITH A FOCUSED GALLIUM ION BEAM**

М.А. Смирнова, К.Н. Лобзов, М.Е. Лебедев, Л.А. Мазалецкий, Д.Э. Пухов,
С.В. Васильев, В.И. Бачурин, А.Б. Чурилов
M.A. Smirnova, K.N. Lobzov, M.E. Lebedev, L.A. Mazaletsky, D.E. Pukhov, S.V. Vasiliev,
V.I. Bachurin, A.B. Churilov

*Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Университетская, 21, Ярославль, Россия, vibachurin@mail.ru*

The results of study the processes of formation of a wave-like relief (ripples) on the Si surface under irradiation with focused gallium ion beam at angles of incidence from 30° to 85° and irradiation doses from 10^{17} cm⁻² to $2 \cdot 10^{19}$ cm⁻² are presented. The doses at which ripples appear on the surface at different angles of incidence of the ion beam are established.

В последнее время большой интерес вызывает формирование ионной бомбардировкой на поверхности материалов (полупроводников, металлов, диэлектриков) периодических структур нанометрового масштаба, в том числе периодического волнообразного рельефа (ВР). Достаточно полный обзор экспериментальных и теоретических исследований по образованию ВР на поверхности твердых тел ионным облучением можно найти в работе [1]. Экспериментально установлены основные закономерности параметров формирующихся структур в зависимости от энергии и типа ионов, угла падения, температуры образцов и др. Образование ВР происходит при достижении определенной дозы облучения, которая зависит от типа ионов, облучающих поверхность кремния, и составляет $\sim 10^{19}$ см⁻² для ионов инертных газов, $\sim 10^{18}$ см⁻² ионов кислорода и $\sim 10^{17}$ см⁻² - азота [2]. Формирование ВР наблюдается в определенном диапазоне углов падения ионного пучка. Экспериментально установлено, что для ионов инертных газов этот диапазон составляет 45° – 60°, а химически активных ионных пучков кислорода и азота - 30° - 60°. Следует отметить, что в рамках линейной непрерывной модели развития

морфологии поверхности, подробно описанной в работе [3], изменение возмущения $h(u, v)$ (амплитуда рельефа) поверхности описывается уравнением

$$\frac{\partial h(u, v)}{\partial t} = S_u(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial u^2} + S_v(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial v^2} - B(T) \nabla^4 h \quad (1)$$

где u и v - координаты, совпадающие с направлением пучка ионов и перпендикулярные ему, соответственно, $S_u(\theta) = S_{u,eros}(\theta) + S_{u,redistr}(\theta)$ и $S_v(\theta) = S_{v,eros}(\theta) + S_{v,redistr}(\theta)$ так называемые коэффициенты кривизны, зависящие от угла падения ионов, а $B(T)$ коэффициент, связанный с поверхностной диффузией атомов. Первые слагаемые в коэффициентах кривизны связаны с угловой зависимостью распыления (механизм Бредли и Харпера (BH)), а вторые с перераспределением массы в каскаде соударений (механизм Картера и Вишнякова (CV)). ВР образуется при углах падения, когда $S_u(\theta)$ или $S_v(\theta)$ отрицательны. Причем большое по модулю значение коэффициентов кривизны определяет тип ВР. Если $S_u(\theta) < S_v(\theta) < 0$, то волновой вектор ВР совпадает с направлением падения ионного пучка (поперечный ВР), если $S_v(\theta) < S_u(\theta) < 0$, то волновой вектор ВР перпендикулярен направлению падения ионов (продольный ВР).

Ранее [2, 4, 5] было показано, что при облучении Si ионами Ga^+ с энергией 30 кэВ на поверхности формируется ВР, перпендикулярный направлению ионного пучка, в узком угловом диапазоне при $\theta \sim 30^\circ$. Зарождение рельефа начинается при дозах облучения $\phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При этом вплоть до $\phi = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ поверхность Si оставалась гладкой при углах падения ионного пучка $\theta > 40^\circ$ [5]. В данной работе был выполнен расчет коэффициентов кривизны для случая облучения Si ионами Ga^+ с энергией 30 кэВ по модели, предложенной Х. Хофсасом [3]. Результаты расчетов представлены на рис. 1, из которых видно, что при углах падения от $\sim 30^\circ$ до $\sim 70^\circ$ на поверхности может формироваться поперечный ВР, а при углах падения от 75° до 85° продольный ВР.

Как отмечалось выше, поперечный ВР на поверхности Si при облучении 30 кэВ Ga^+ ионами, наблюдался при углах падения пучка только вблизи 30° при дозах облучения до $\phi = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Имплантированные ионы Ga в приповерхностном слое не образуют химических соединений с атомами Si. В работе [6] было показано, что имплантированные при нормальном падении ионы Ga присутствуют вблизи поверхности в виде преципитатов размером в несколько нм. То есть пучок ионов Ga^+ является инертным по отношению к Si. Тогда можно ожидать, что появление ВР на

поверхности Si в диапазоне углов падения ионного пучка $\theta > 30^\circ$ будет происходить при дозах облучения близких $\Phi \sim 10^{19} \text{ см}^{-2}$, как в случае бомбардировки Si ионами инертных газов.

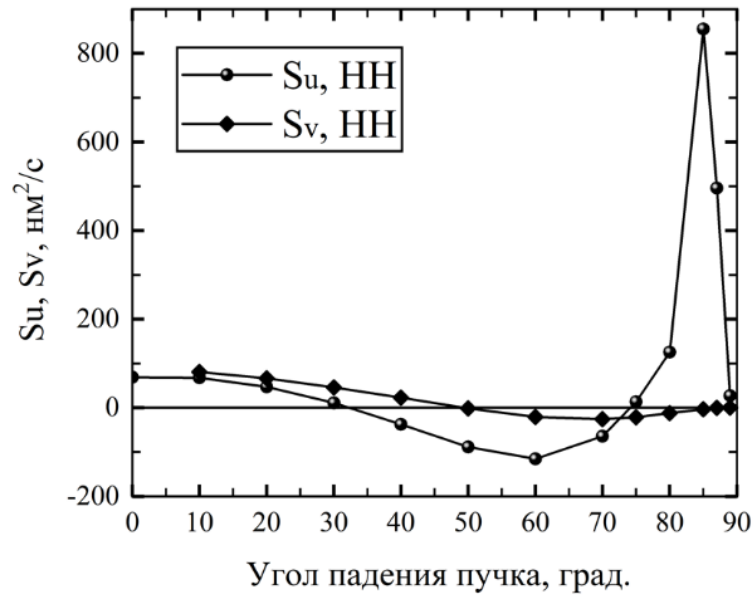


Рис. 1. Коэффициенты кривизны $S_u(\theta)$ и $S_v(\theta)$

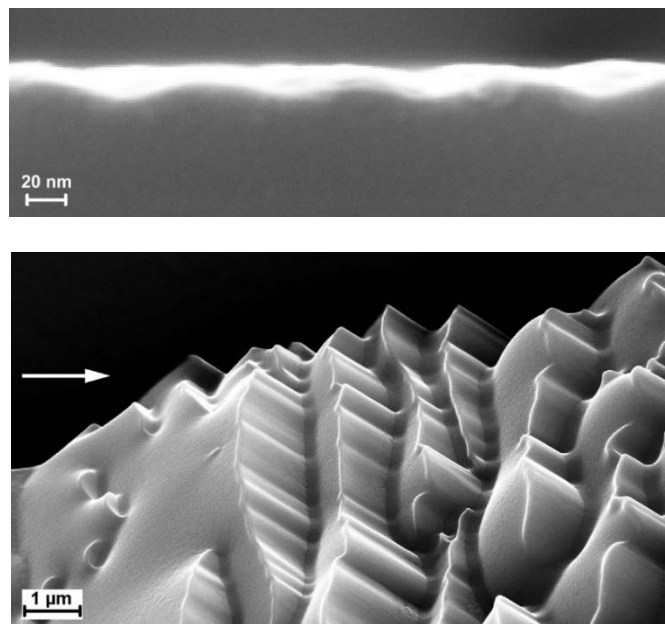


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного скола Si, облученного ионами 30 кэВ Ga^+ под углом $\theta = 30^\circ$ и $\Phi = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (верхний снимок) и поверхности дна кратера распыления Si при $\theta = 50^\circ$ и $\Phi = 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (нижний снимок). Стрелка показывает направление падения ионного пучка.

На установке Quanta 3D 200i были выполнены эксперименты по распылению Si пучком ионов Ga^+ с энергией 30 кэВ, диаметр пучка 4 мкм, ток 50 нА. Ионный пучок

разворачивался в растр 30×30 мкм², перекрытие пучка составляло 95%, время задержки пучка в точке 0.1 мкс. Угол падения ионов изменялся от 35° до 85°, доза облучения ϕ от $1.25 \cdot 10^{18}$ см⁻² до $2 \cdot 10^{19}$ см⁻². Во время набора дозы распыление прерывалось через $\phi = 1.25 \cdot 10^{18}$ см⁻² и проводилось электронно-микроскопическое изучение топографии кратера распыления, что позволяло получить информацию о процессе зарождения и развития рельефа. Более детальное исследование топографии облученных образцов осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе Supra 40.

В результате проведенных исследований было установлено, что действительно периодические структуры появляются на поверхности Si бомбардировке ионами Ga⁺ при углах падения $\theta > 40^\circ$, но при дозах облучения больших почти на 2 порядка по сравнению со случаем облучения под углом $\theta = 30^\circ$. На рис. 2 приведены электронно-микроскопические изображения поперечного скола Si, облученного ионами 30 кэВ Ga⁺ под углом $\theta = 30^\circ$ и $\phi = 6 \cdot 10^{17}$ см⁻² и $\theta = 50^\circ$ и $\phi = 1 \cdot 10^{19}$ см⁻². Видно, что в первом случае образован периодический ВР с длиной волны ~ 150 нм. Во втором случае сформирована периодическая структура в виде террас с периодом ~ 1.5 мкм. При этом сторона структуры, обращенная к ионному пучку, имеет меньшую длину склона. В работе [7] в рамках пространственно нелокальной модели эрозии поверхности ионной бомбардировкой показано, что вид периодической структуры, полученной ионной бомбардировкой, может изменяться от синусоидальной до террасированной при увеличении дозы облучения.

Значительно более раннее зарождение ВР случае облучения Si пучком ионов Ga⁺ при углах падения $\theta = 30^\circ$ может быть связано с более высоким содержанием имплантированного Ga в приповерхностном слое Si, чем при больших углах падения. В работе [8] было показано, что при $\theta = 30^\circ$ концентрация кремния вблизи поверхности составляет $\sim 30\%$, а при $\theta > 30^\circ$ наблюдается резкий спад содержания имплантированного Ga до $\sim 10\%$ при $\theta = 50^\circ$. Выше отмечалось, что в случае нормального падения ионов имплантированный Ga присутствует в приповерхностном слое Si в виде преципитатов [6]. На рис. 3 представлено электронно-микроскопическое изображение скола кратера распыления Si ионами Ga⁺ при $\theta = 30^\circ$ и $\phi = 1 \cdot 10^{17}$ см⁻², полученное в обратно отраженных электронах. Окружностями выделены более яркие пятна, которые являются преципитатами Ga, размеры и глубина залегания которых составляют ~ 10 нм. Их присутствие в приповерхностном слое будет приводить к развитию неоднородной топографии поверхности, которая, как показано в ряде работ [9,10], и инициирует появление и развитие ВР.

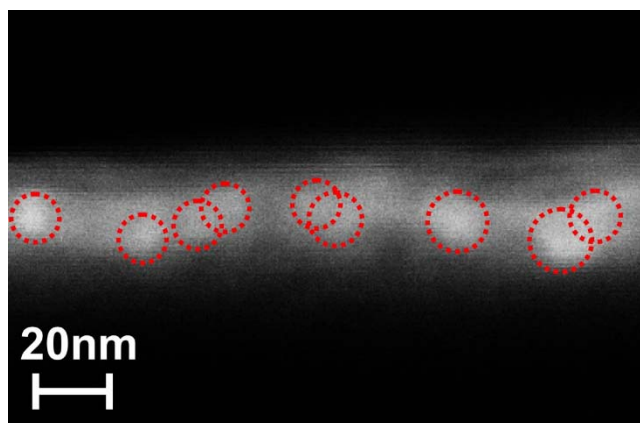


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение скола Si, облученного ионами 30 кэВ Ga⁺ под углом падения $\theta = 30^\circ$ и $\varphi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К. А. Валиева РАН Министерства образования и науки РФ по теме № FFNN-2022-0018 на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика микро и наноструктур»

- [1] Vázquez L, Redondo-Cubero A, Lorenz K, et.al., J. Phys.: Condens. Matter 34 (2022) 333002
- [2] Smirnova M.A., Bachurin V.I., Mazaletsky L.A., et.al., J. Surf. Invest. 15 (2021) S150
- [3] Hofsass H., Appl. Phys. A 114 (2014) 401
- [4] Habenicht S., Lieb K. P., Koch J. Wieck A. D., Phys. Rev. B 65 (2002) 115327.
- [5] Smirnova M.A., Bachurin V.I., Lebedev M.E., et.al., Vacuum 203 (2022) 111283
- [6] Frey L., Lehrer C., Ryssel H., Appl. Phys. A 76 (2003) 1017
- [7] Рудый А.С., Куликов А.Н., Метлицкая А.В., Микроэлектроника 40 (2011) 109
- [8] Bachurin V.I., Zhuravlev I.V., Pukhov D.E. et. al., J. Surf. Invest. 8 (2020) 34
- [9] Смирнов В.К., Кибалов Д.С., Лепшин П.А., Бачурин В.И., Изв. РАН сер.физ. 64 (2000) 626
- [10] Bhowmik D, Mukherjee M., Karmakar P., NIMB 444 (2019) 54

**ЭФФЕКТЫ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ
ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ
EFFECTS OF THE MICROSTRUCTURE OF CARBON MATERIALS UNDER ION-
BEAM SURFACE MODIFICATION**

Н.Н. Андрианова^{1,2}, А.М. Борисов^{1,2,3}, Е.А. Воробьева¹, М.А. Овчинников¹,
Слепцов В.В.², Цырков Р.А.²

N.N.Andrianova^{1,2}, A.M. Borisov^{1,2,3}, E.A. Vorobyeva¹, M.A. Ovchinnikov¹, V.V.Sleptsov²,
R.A.Tsytkov²

¹*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

²*Московский авиационный институт (Национальный исследовательский
университет), 125993, Москва, Россия*

³*Московский государственный технологический университет “СТАНКИН”, 127055,
Москва, Россия*

E-mail: ov.mikhail@gmail.com

The experimental studies of the effect of high-fluence ion irradiation with an energy of 30 keV on the morphology and microstructure of polycrystalline graphites, highly oriented pyrolytic graphites, carbon fibers and glassy carbons have been carried out. Anisotropic ion-induced dimensional changes depending on the supramolecular structure of artificial graphite-like materials lead to a difference in ion-induced surface morphology. The results obtained are considered within the framework of the relaxation of anisotropic radiation-induced mechanical stresses in graphite-like materials.

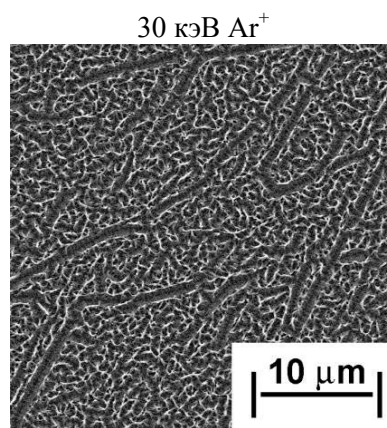
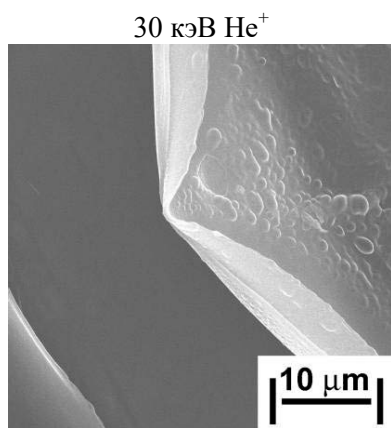
Исследования радиационного воздействия на углеродные материалы обусловлены их применением в ядерной энергетике, плазменном оборудовании и аэрокосмической технике [1]. Важной особенностью радиационного воздействия на графитоподобные материалы являются значительные анизотропные радиационно-индуцированные размерные изменения: усадка в направлении графеновых плоскостей и разбухание в перпендикулярном направлении [2,3]. Возникающие в результате размерных изменений напряжения сжатия и растяжения могут приводить к пластическим деформационным процессам, что выражается во вторичных эффектах изменения морфологии в объеме [4] и на поверхности материала [5,6]. Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию ионно-лучевой модификации поверхности графитов, стеклоглерода, углеродных волокон (УВ) из полиакрилонитрила (ПАН) и вискозы, т.е. углеродных материалов, имеющих большие

различия в структуре, обусловленные как надмолекулярной структурой полимерного сырья (препрегов), так и различиями технологии их получения.

В работе использовали образцы высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) УПВ-1Т, поликристаллического графита МПГ-8, углеродного волокна из ПАН (Кулон, ВМН-4) и вискозы (углеродная ткань ТГН-2МК). Облучение ионами He^+ и Ar^+ с энергией 30 кэВ проводили по нормали к поверхности образцов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [7]. Температуру мишеней варьировали от комнатной до 600°C. Флюенсы облучения делали достаточными большими, чтобы число радиационных смещений в материалах было порядка 10^2 СНА, что соответствует ожидаемой величине (200 СНА) в проектируемых атомных реакторах нового поколения [8]. Флюенс облучения ионами He^+ варьировали от 10^{18} см⁻² до $6 \cdot 10^{18}$ см⁻². Профиль смещений при этом имеет максимум на глубине около 200 нм и составляет при флюенсе $6 \cdot 10^{18}$ см⁻² 140 СНА. При определении флюенса облучения ионами Ar^+ учитывали, что профиль смещений при флюенсах $>10^{18}$ см⁻² становится стационарным из-за распыления и движения границы облучаемой поверхности. Число смещений при этом достигает максимума на поверхности и составляет 190 СНА [6]. Анализ поверхности образцов проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), лазерной гониофотометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

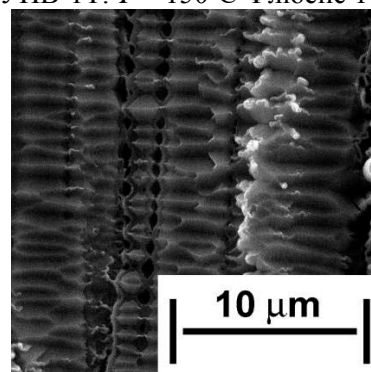
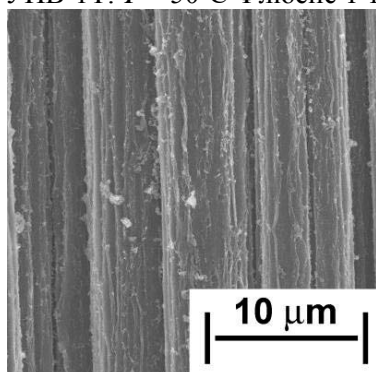
Приведенные на рис.1 РЭМ изображения показывают, что ионно-индуцированная морфология поверхности сильно зависит как от типа углеродного материала, так и от сорта бомбардирующих ионов. Облучение ионами гелия образцов ВОПГ, структура которого наиболее близка к монокристаллу графита, привела к расщеплению графита в виде покрытых блистерами чешуек микронных размеров. Аналогичное облучение углеродного волокна из ПАН, оболочка которого характеризуется упорядоченностью углеродных слоев с доминированием ориентации оси с кристаллитов по радиусу волокна, привела к продольному расслоению в виде вытянутых вдоль оси субмикронных фибрилл с поперечными шивками. Такое же облучение углеродного волокна из вискозы, структура которого является турбостратной, привело к появлению на гладкой поверхности волокна блистеров. Минимальные морфологические изменения наблюдали при облучении ионами гелия наноглобулярного стеклоуглерода.

Существенно иная картина наблюдается при облучении ионами аргона. Разрушения поверхности ВОПГ в виде расщепления не происходит.



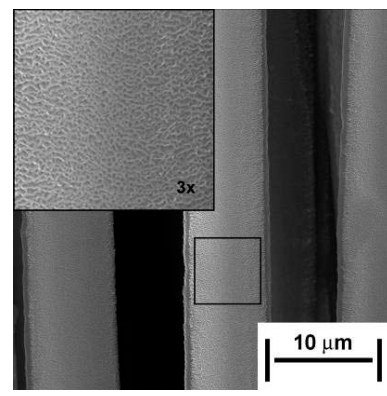
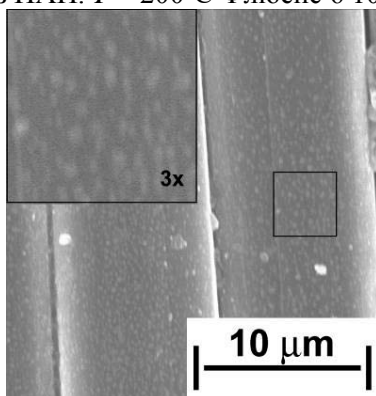
ВОПГ УПВ-1Т. $T = 50^{\circ}\text{C}$ Флюенс $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

ВОПГ УПВ-1Т. $T = 150^{\circ}\text{C}$ Флюенс $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$



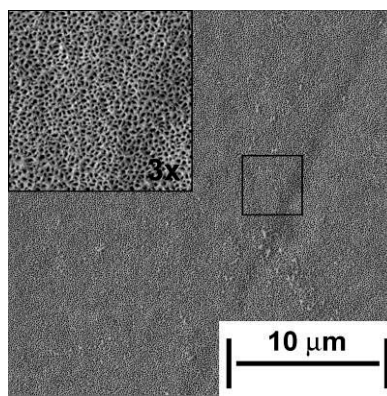
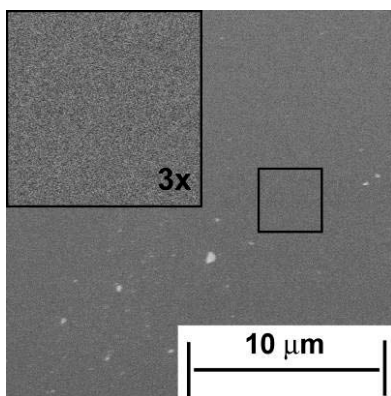
УВ из ПАН. $T = 200^{\circ}\text{C}$ Флюенс $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

УВ из ПАН. $T = 200^{\circ}\text{C}$ Флюенс $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$



УВ из вискозы. $T = 200^{\circ}\text{C}$ Флюенс $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

УВ из вискозы. $T = 200^{\circ}\text{C}$ Флюенс $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$



СУ 2000. $T = 400^{\circ}\text{C}$ Флюенс $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

СУ 2500. $T = 500^{\circ}\text{C}$ Флюенс $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Рис.1. РЭМ изображения ионно-индуцированной морфологии углеродных материалов

Характерными здесь являются субмикронные гребни и протяженные борозды, отражающие, по-видимому, геометрию мозаичной текстуры ВОПГ. Облучение ионами аргона углеродного волокна из ПАН гофрирует поверхность волокна с ребрами гофров перпендикулярными оси волокна. Пространственный период и высота гофров составляют сотни нм с углом наклона граней около 40°. Аналогичное облучение менее упорядоченных по структуре углеродного волокна из вискозы и стеклоуглерода проявляется в виде наносетчатой морфологии поверхности.

В рамановских спектрах поверхности облученных материалов во всех случаях наблюдали типичные для графитов G и D пики с увеличенной полушириной, обусловленной остаточными радиационными дефектами.

Полученные результаты сопоставляются с данными объемных морфологических изменений при нейтронном облучении и рассматриваются в рамках модели релаксации анизотропных радиационно-индуцированных механических напряжений в графитоподобных материалах.

В целом, ионно-индуцированная морфология очень чувствительна к микроструктуре конструкционных углеродных материалов (графитов, углеродного волокна в композитах, стеклоуглеродов) и установление закономерностей и механизмов ее формирования является актуальным для развития перспективных методов модифицирования поверхности и испытаний радиационной стойкости углеродных материалов с помощью ионного облучения [9].

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30058). При выполнении работы использовано оборудование «Ускорительного комплекса МГУ».

1. H.O. Pierson. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Noyes Publ., Park Ridge NJ, 1993.
2. Yu.S. Virgil'ev, I.P. Kalyagina, Inorg. Mater. 40 (2004) S33.
3. T.D. Burchell, MRS Bull. 22 (1997) 29.
4. D. Liu, D. Cherns, S. Johns et al., Carbon 173 (2021) 215.
5. D.J. Bacon, A.S. Rao, J. Nucl. Mater. 91 (1980) 178.
6. N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova et al., Vacuum. 188 (2021) 110177.
7. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985.
8. G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto et al., Scripta Materialia 88 (2014) 33.
9. Г.С. Вас, Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2014.

Модификация структуры пиролитического графита и углеродных волокон под воздействием ионного облучения
Modification of the structure of pyrolytic graphite and carbon fibers under ion irradiation

Л.Б.Беграмбеков, Н.А. Пунтаков, А.В. Грунин,
L.B. Begrambekov, N.A. Puntakov, A.V.Grunin
Каф. физики плазмы, НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, Россия,
lbbegrambekov@mephi.ru

In this work, an experimental study of the modification of the surface structure of pyrolytic graphite and carbon fibers under the influence of ion irradiation was carried out. An analysis of the results of this study and the results of the work of other authors made it possible to draw a conclusion about the processes and patterns of modification of pyrolytic graphite and carbon fibers at various parameters of the ion flux and irradiation conditions.

1. Введение

Исследованию взаимодействия ионов и плазмы с графитом посвящено большое количество работ, в частности, в связи с его использованием в качестве контактирующего с плазмой материала термоядерных установок. Однако, лишь некоторых случаях эксперименты проводились с неизотропными углеродными структурами, такими как пиролитический графит и композиты на основе углеродных волокон, и закономерности изменения подобных структур при ионно-плазменном облучении остались в значительной степени не выясненными.

В работе исследовались воздействия импульсного ионного облучения на пиролитический графит марки ПГВ и углеграфитовое волокно марки ВМН-4 из полиокриланитрила (ПАН), у которого поверхностные слои состоят из кристаллов с графеновыми слоями, параллельными поверхности. Облучение проводилось по нормали к поверхности графита и к оси волокна. Обсуждаются полученные результаты и результаты других авторов. Сделано заключение о механизмах и движущих силах изменений исследованных материалов при ионном облучении.

2. Пиролитический графит. Облучение перпендикулярно базисным плоскостям

Образцы пиролитического графита ($8 \times 8 \times 4$ мм³) облучались импульсно молекулярными ионами дейтерия с энергией 7 кэВ/ат. и плотностью потока 1.4×10^{22} ион/м²с при температуре 2330 °С, достигаемой практически мгновенно при начале облучения. Длительность импульсов составляла 5 сек., интервал между импульсами – 15 сек. Уже после первого импульса облучения поверхность пирографита фрагментировалась, и над поверхностью поднимались края образовавшихся участков, толщиной примерно 200 нм, что значительно превышает длину пробега ионов для D_2^+ с энергией 7 кэВ/ат. (≈ 120 нм), (Рис. 1а). По мере

поднятия краёв поверхностных слоёв участков начинали облучаться и также подниматься края следующих слоёв. После 3 циклов облучения (доза 2.1×10^{23} ион/м²) можно было отметить до 8 приповерхностных слоёв, расположенных практически перпендикулярно к поверхности. После 12 циклов (доза 8.4×10^{23} ион/м²) различались щели между отдельными участками, свидетельствуя, по-видимому, о том, что большинство таких участков формировалось в пределах одного кристаллического зёрна пирографита.

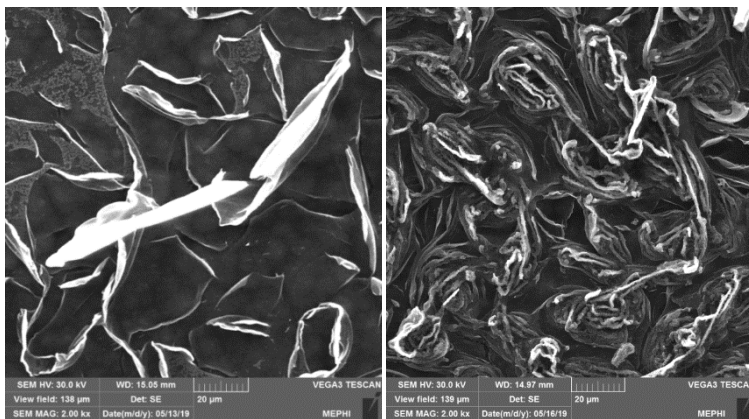


Рис. 1. Поверхность графита после облучения дозой:

- а) 7×10^{22} ион/м² (1 цикл) и
- б) 2.1×10^{23} ион/м² (3 цикла)

Возвышение краёв участков поверхности может породиться сжимающими напряжениями, развивающимися по их границам при ионном облучении. Такие напряжения возникают в областях, примыкающих к границам кристаллических зёрен или к дефектным участкам кристалла, поскольку они оказываются стоками радиационных вакансий, образующихся в зоне торможения ионов и диффундирующих, в основном, вдоль графеновых слоёв. Изгибание над поверхностью краёв поверхностных участков приводит к относительному уменьшению их облучаемых слоёв, и способствует релаксации возникших напряжений. При продолжении облучения на поверхности формировались гряды и холмы, склоны которых были образованы поднявшимися графеновыми слоями, а вершины располагались по линиям соприкосновения поднявшихся слоёв, соответственно, двух или нескольких краёв участка.

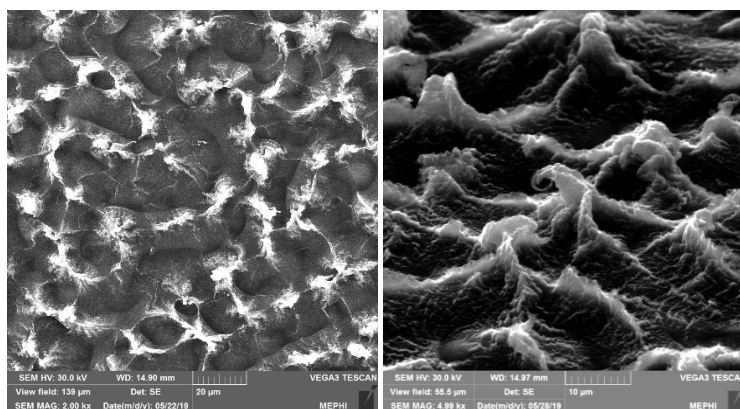


Рис. 2. Поверхность пиролитического графита после облучения дозой:

- а) $1,3 \times 10^{24}$ ион/м² (18 циклов) и
- б) $2,7 \times 10^{24}$ ион/м² (39 циклов).

В вершинах холмов росли цилиндрические, а в вершинах гряд прямоугольные кристаллы, по-видимому, за счёт скольжения дислокаций, из центральных областей

соприкасающихся слоёв из-за напряжений, создающихся в результате диффузии межузельных атомов, образующихся при ионном облучении поднятых над поверхностью граней этих слоёв (рис. 2б). Скольжение к поверхности дислокаций, приводило к релаксации напряжений. Профили обоих образований, в областях, близких к кристаллу, приобретали под действием распыления форму конусов. Угол в их вершине при росте дозы облучения уменьшался, и скорости распыления склонов становилась меньше скорости распыления остальной части холмов [1].

Данные, полученные с рисунка 2б, дают основание полагать, что плоские участки между периферийными областями ряда конических образований принадлежат поверхности нижележащего кристалла. При продолжении облучения распыление конических образований, по-видимому, будет оставаться замедленным пока развиваются кристаллы в их вершинах. В то же время, начнётся модификация нижележащих кристалла по мере интенсификации их облучения при распылении остатков поверхностных кристаллов.

3. Углеродное волокно. Облучение перпендикулярно оси волокна

При тех же условиях облучения, что и пиролитического графита, после первого импульса на поверхности волокон появлялись гофры, перпендикулярные оси волокон.

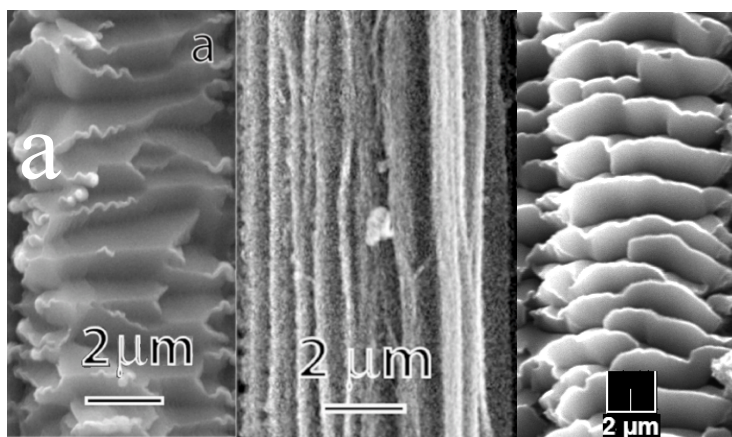


Рис. 3. Поверхность углеродной нити после облучения ионами:

а) Ar^+ , энергией 30 кэВ дозой 6×10^{22} ион/ м^2 [2].

б) He^+ , энергией 30 кэВ дозой 6×10^{22} ион/ м^2 [2],

в) D_2^+ энергией 7 КэВ кэВ/ат дозой 7.4×10^{24} ,

Высота гофр достигала 2-2,5 мкм после 105 импульсов облучения (рис. 3в). Подробное исследование характера модификации поверхности ПАН волокон при облучении различными ионами с энергией 3 и 30 кэВ и плотностью тока 0,1 $\text{мА}/\text{см}^2$ проведено в работах [2]. Было показано, что на начальных этапах облучения ионами углерода с энергией 30 КэВ (доза облучения до 3×10^{22} ион/ м^2) при температурах 400 и 600 °С и при высокодозном (доза облучения до 8×10^{22} ион/ м^2) облучении при 400 °С ионами гелия с той же энергией на поверхности волокон образуются гофры с параллельными оси гребнями (рис. 3б). При

длительном облучении ионами неона, аргона, и азота энергией 3 КэВ (доза до 1×10^{23} ион/м²), а также ионами аргона с энергией 30 КэВ на волокнах образовывались гофры с гребнями, перпендикулярными оси волокон (рис. 3б) Результаты данной работы показывают, что поперечные гофры под действием ионного облучения развиваются при температурах, не меньших ≈ 2300 °С.

Рисунки 3а и 3в показывают, что гофры, перпендикулярные оси волокон, образованные при облучении волокон различными ионами и при различных дозах облучения, в целом подобны, и в то же время значительно отличаются от параллельных друг другу гофр, располагающихся вдоль оси волокон (рис. 3б). Параллельные оси волокон гофры формировались, когда ионное облучение (при малых дозах облучения ионами углерода или большой энергии ионов гелия) не создавало большой концентрации смещённых атомов и значительных повреждений структуры волокон, и диффузия внедрённых ионов к поверхности была затруднена. Внедрённые атомы накапливались в приповерхностном слое, и в нём формировались сжимающие напряжения. Сжимающие напряжения в приповерхностном слое при малой скорости распыления ионным облучением стимулируют развитие блистеринга (флекинга) или рост над поверхностью кристаллов (вискеров), способствующих релаксации напряжений [1]. Формы гофр, расположенных параллельно оси волокна, позволяет предположить, что они представляют собой кристаллы, источниками роста которых служат дислокации, зарождающиеся под действием сжимающих напряжений в приповерхностных слоях.

Облучение в режимах формирования гофр с гребнями, перпендикулярными оси волокон, способствовало созданию большого количества вакансий в кристаллической решётке, облегчению диффузии к поверхности смещённых атомов углерода и, в конечном итоге, образованию параллельных поверхности растягивающих напряжений. В этих условиях, как показано в экспериментах с пиролитическим графитом, происходит фрагментация поверхностного слоя и изгибание краёв фрагментов, способствующей релаксации напряжений в слое. При облучении волокон максимальные напряжения создавались вдоль оси волокна по центру его облучаемой поверхности, и фрагментация поверхности происходила в этом же направлении. Поднятие над поверхностью краёв образовавшихся фрагментов поверхностного слоя приводило к развитию гофр, перпендикулярных оси волокна.

4. Заключение

Анализ результатов данной работы и результатов других авторов показал, что в результате серии процессов, инициированных разнонаправленными напряжениями, создаваемыми в приповерхностных слоях пиролизического графита под действием ионного облучения (а) поверхность пиролизического графита разделяется на участки, в которых большинство графеновых слоёв перпендикулярно к поверхности, (б) на поверхности углеродных волокон формируются гофры, направление которых определяется параметрами потока облучающих ионов.

[1] Л.Б. Беграмбеков. Процессы в твёрдом теле под действием ионного и плазменного облучения. М.: МИФИ, 2008.

[2] N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova, et.al. Surface patterns formation by ion irradiation of PAN based carbon fibers. Vacuum 188 (2021) 1101.

**ОПТИКО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА Si, ГИПЕРДОПИРОВАННОГО In И As:
ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОГО ОТЖИГА
OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF Si HYPERDOPED
WITH In AND As: THE EFFECT OF ELECTRON BEAM ANNEALING**

М.А. Моховиков¹, Ф.Ф. Комаров¹, О.В. Мильчанин¹, И.Н. Пархоменко²,
Л.А. Власукова², Е. Wendler³, Н.Н. Коваль⁴, А.Д. Тересов⁴
М.А. Makhavikou¹, F.F. Komarov¹, O.V. Milchanin¹, I.N. Parkhomenko²,
L.A. Vlasukova², E. Wendler³, N.N. Koval⁴, A.D. Teresov⁴

¹ *Лаборатория элионики, НИУ «Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко» БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь,
e-mail:m.mohovikov@gmail.com*

² *Кафедра физической электроники и нанотехнологий, Белорусский государственный
университет, ул. Курчатова, 5, 220045 Минск, Беларусь*

³ *Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany*

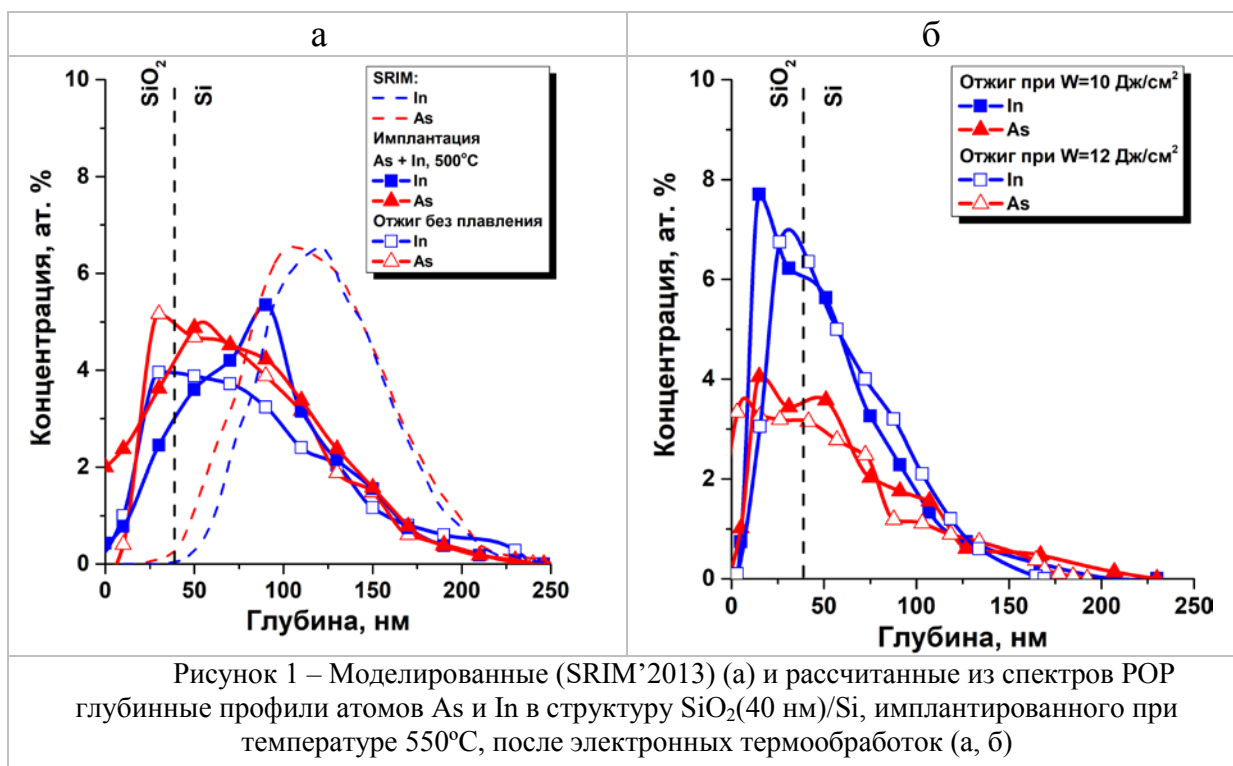
⁴ *Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3,
634055 Томск, Россия*

For the first time, the use of electron beam pulsed annealing has been considered for the formation of a silicon layer hyperdoped with In and As impurities. SiO₂(40nm)/Si structures were implanted with In and As up to concentrations of ~6 at.%. According to TEM data, a layer of dislocation-type secondary defects is formed in Si after electron processing, but no InAs nanoclusters were detected. Analysis of the reflection spectra indicates the restoration of the crystalline structure of the implanted silicon layer after the electron beam annealing.

В последние годы большое внимание уделяется развитию кремниевой фотоники с реализацией оптической передачи данных внутри Si кристалла. Кремний является полупроводником с непрямой зоной и низкой квантовой эффективностью межзонной излучательной рекомбинации, что затрудняет его использование в оптоэлектронике. Кремний в качестве материала солнечных элементов пропускает инфракрасную (ИК) часть солнечного спектра в диапазоне ~ 1,1 – 3 мкм, что составляет около 30 % от общего потока солнечной энергии [1], в то время как кремниевые фотоприемники нечувствительны в области трех основных полос волоконно-оптической связи: S(1460 – 1530 нм), C(1530 – 1565 нм) и L(1565 – 1625 нм) [2]. В последнее время опубликован ряд работ [3-5] по созданию светоизлучающих и фотоприемных структур на основе нанокристаллов полупроводников с прямой запрещенной зоной A³B⁵ и A²B⁶ в матрице Si, включая полупроводники InAs, InSb, GaSb и ZnSe, ZnO, путем пересыщения кремния примесями III–V и II–VI групп периодической системы или халькогенов с последующим термическим или лазерным отжигом. В данной работе впервые для формирования слоя кремния, гипердопированного примесями In и As, будет рассмотрено использование электроннолучевого импульсного отжига.

В качестве объектов исследования использовались структуры $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$, имплантированные ионами As^+ (170 кэВ , $3,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In^+ (250 кэВ , $2,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Согласно моделированию, такой выбор энергий и флюенсов ионов обеспечивает однородное распределение двух типов легирующей примеси по глубине. Имплантация проводилась при температуре 550°C для того, чтобы предотвратить аморфизацию кремния, облучаемого высокими дозами тяжёлых ионов. Для проплавления имплантированного слоя были выбраны режимы импульсного электронного отжига, которые различались плотностями энергии микросекундных импульсов ($20\text{-}100\text{ мкс}$), равных $W = 8 - 12 \text{ Дж/см}^2$. Также был выбран режим электронного отжига с временем воздействия в течение одной минуты, не сопровождающийся плавлением приповерхностной области. Распределение внедренных примесей в образцах контролировалось методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией $E = 1,5 \text{ МэВ}$. Структурно-фазовые превращения исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ в геометрии “plan-view”. Спектры зеркального отражения были получены с помощью спектрометра Lambda 1050 WB (Perkin Elmer).

На рисунке 1 приведены концентрационные профили распределения In и As, полученные путем моделирования в программе SIMNRA до полного совпадения экспериментальных и моделированных спектров.



Как видно из рисунка 1 а, «горячие» условия имплантации приводят к уширению профилей In и As, при этом концентрация имплантированной примеси в пике заметно снижается (до 5,5 ат. % – для In, до 5 ат. % – для As) по сравнению с расчетными данными, а максимумы профилей In и As сдвигаются к поверхности за счет неравновесной диффузии. Потеря примеси в процессе имплантации для In и As составляет примерно 12 %. Последующие электронные обработки (рисунок 1 а, б) приводят к существенному перераспределению атомов примеси и смещению максимумов профилей In и As на глубину 20 – 30 нм, в слой SiO₂. В случае отжига с расплавлением имплантированного слоя наблюдается сужение глубинных примесных профилей с возрастанием концентрации In в максимуме до 9 и 7 ат. % при отжиге с $W = 10$ и 12 Дж/см^2 соответственно. Наибольшие потери примеси (~ 50 %) зарегистрированы для мышьяка после отжига с плотностью энергии $W = 10 \text{ Дж/см}^2$.

Результаты ПЭМ-исследований представлены на рисунке 2. Для всех образцов после электронных обработок регистрируется слой вторичных дефектов, преимущественно дислокационных образований (размерами от 100 нм до 2 мкм) вдоль кристаллографических плоскостей семейства (001). При отжиге с плотностью энергии $W = 10 \text{ Дж/см}^2$ характерен контраст светлых и темных пятен, что может говорить о перераспределении примеси в образце и формировании зон с различной плотностью. Стоит добавить, что формирование нанокластеров InAs не наблюдается, однако можно предположить, что размеры нанокластеров слишком малы и регистрация их затруднительна вследствие недостаточного предела разрешения микроскопа.

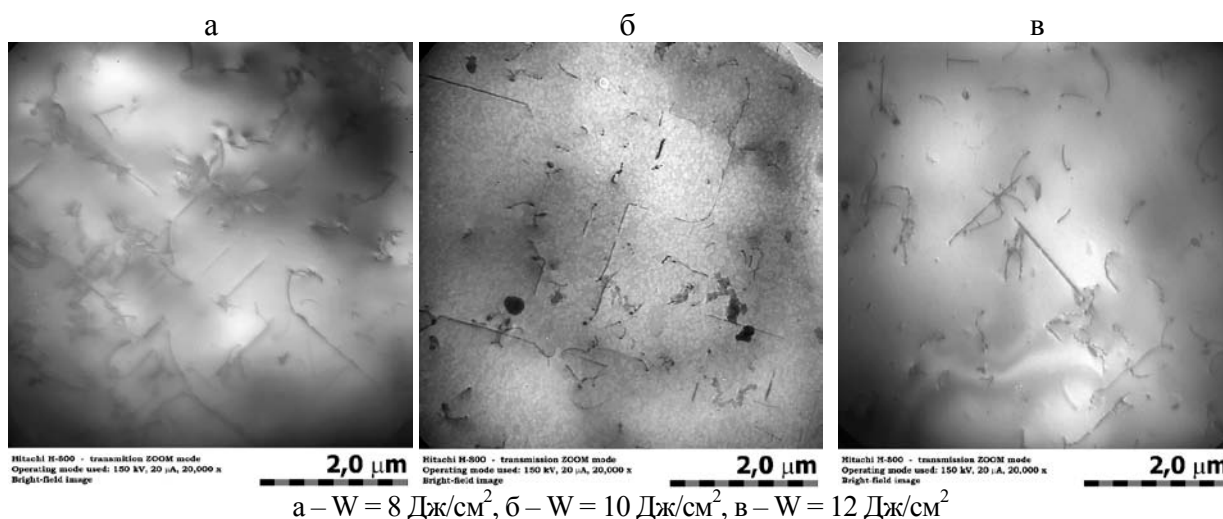
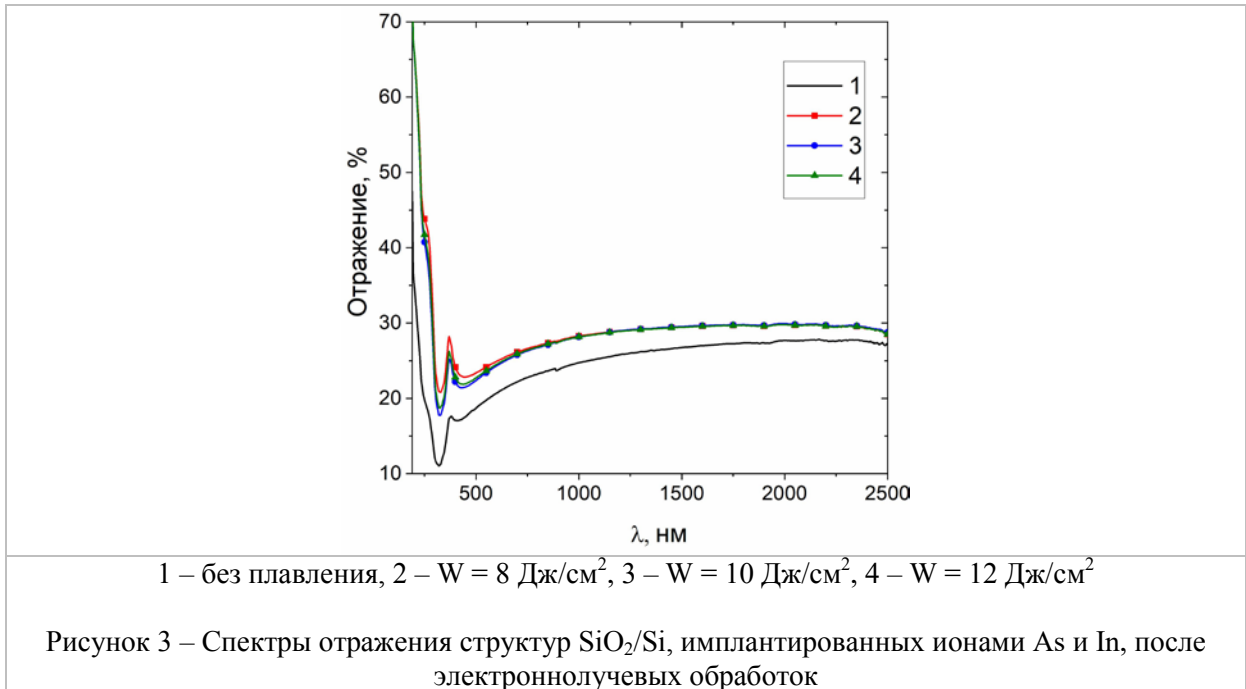


Рисунок 2 – Светлопольные ПЭМ-микрофотографии в геометрии “plan-view” структур SiO₂/Si, имплантированных ионами As и In, после электроннолучевых обработок

На рисунке 3 представлены спектры отражения отожжённых структур. Максимум при 370 нм, соответствующий критической точке зонной структуры

кремния, свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя кремния. Для образца после отжига без расплавления имплантированного слоя в УФ области зарегистрировано наибольшее падение интенсивности отражения (11 %). Это связано с увеличением толщины оксидного слоя и/или увеличением его показателя преломления вследствие диффузии примесей из кремния в оксидный слой, а также наличием мелкоразмерных кристаллов InAs.



Изучены структура и оптические свойства структуры $\text{SiO}_2(40\text{нм})/\text{Si}$, имплантированной индием и мышьяком до концентраций $\sim 6 \text{ ат. \%}$ с последующим электроннолучевым микросекундным отжигом. Показано, что электронный отжиг приводит к сдвигу максимумов концентрации In и As в слой SiO_2 с одновременным сужением глубинных профилей распределения примесей и возрастанием концентрации примеси In в максимуме до 9 ат.%. По данным ПЭМ, после электронных обработок формируется слой дефектов дислокационного типа, однако нанокластеров InAs не зарегистрировано. Наблюдаемый в спектре отражения максимум при 370 нм, соответствующий критической точке зонной структуры кремния, свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя после отжига.

1. A. Luque, A. Marti, C. Stanley, Nat. Photon 6 (2012) 146.
2. J. E. Carey, C. H. Crouch, M. Shen, E. Mazur, Opt. Letters 30 (2005) 1773.
3. F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch, A. Kamarou, O. Milchanin, S. Grechnyi, A. Mudryi, A. Ivaniukovich, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 266 (2008) 3557.
4. F. Komarov, L. Vlasukova, O. Milchanin, W. Wesch, E. Wendler, J. Zuk, I. Parkhomenko, Mater. Sci. Eng. B 178 (2013) 1169.
5. F. F. Komarov, N. S. Nechaev, G. D. Ivlev, L.A. Vlasukova, I.N. Parkhomenko, E. Wendler, I.A. Romanov, Y. Berencén, V.V. Pilko, D.V. Zhigulin, A.F. Komarov, Vacuum 178 (2020) 109434.

МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛУЧЕННЫХ
БЫСТРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ
MICROMECHANICAL TESTING OF SWIFT HEAVY IONS IRRADIATED MATERIALS

E.A. Korneeva¹, A.S. Sohatsky¹, V.A. Skuratov¹, A. Mutali¹, A.M. Korsunsky², A.I. Salimon²,
E.S. Statnik², A. Ibrayeva³, P.A. Somov², L. Kurpaska⁴, T.N. Vershinina¹, N.S. Kirilkin¹

¹ FLNR, JINR, Joliot-Curie, 6, Dubna, Russia, ekorneeva@jinr.ru

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard, 30, bld. 1, Moscow, Russia

³ Centre for HRTEM, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth, South Africa

⁴ National Center for Nuclear Research, Andrzej Soltana, 7, Otwock-Swierk, Poland

Irradiation testing of materials using swift heavy ion (SHI) beams ($M > 4$, $E > 1$ MeV/amu) has great potential in radiation material science. Resulting in ion range of about 10 microns, SHI irradiation provides a possibility for applying both traditional methods of the mechanical properties evaluation at micro scale like nanoindentation and new approaches based on *in situ* micro samples testing in scanning electron microscope [1,2].

In this work we present the results of micromechanical testing of materials showing promise for nuclear applications - polycrystalline Si_3N_4 as candidate for inert matrix fuel host and oxide dispersion-strengthened (ODS) alloys as perspective fuel cladding. Both materials are supposed to be irradiated with entire spectrum of radiation in nuclear reactor including fission fragments. It should be noted that structural modifications induced by fission products, i.e. atoms with a mass ranging from 80 to 155 and an energy of about 100 MeV, still remain uncertain because the effects cannot be investigated using classical low-energy ion implanters. Silicon nitride, as dielectric, and ODS alloys having dielectric nanocrystals in metal matrix might be sensitive to dense ionization produced by high energy ions and corresponding irradiation testing is of considerable practical value.

In our work the effects of fission fragments are simulated by 150 MeV Xe, 107 MeV Kr and 700 MeV Bi ions. Si_3N_4 samples are irradiated in two regimes: with electronic stopping power below and above the threshold of the latent track formation. Nanoindentation measurements evidence strong correlation between changes mechanical properties and the presence of latent tracks. Until the stopping power does not exceed the threshold for latent track formation, there is almost no effect on the nanohardness like observed for Kr ions. On the other hand, the hardening is observed for Xe and Bi ions which produce amorphous latent tracks.

The *in situ* micro-mechanical testings, namely micro pillar compression and micro cantilever bending, were done for ODS steels. The height of micro samples was less than thickness of SHI irradiated layer and was characterized by almost constant level in radiation damage depth profile. In our work the sample preparation procedures and the tests techniques are described in detail for the first time for SHI irradiated materials. Preliminary results on micro pillar compression and micro-cantilever bending tests are in good agreement with the nanoindentation.

[1] Xiao X., Yu L. Nucl. Mater. Energy. 22 (2020) 100721.

[2] Hosemann P., Shin C., Kiener D. Mater. Res. 9 30 (2015) 1231-1245.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ Ti ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ O_2^+ И
ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА
CHANGES IN THE COMPOSITION OF THE Ti SURFACE DURING THE
IMPLANTATION OF O_2^+ IONS AND AFTER ANNEALING

А.А. Абдуваитов, А.Н. Уроков, Х.Э. Абдиев, М.Б. Юсупжанова, Д.А. Ташмухамедова,
Б.Е. Умирзаков
A.A. Abduvaitov, A.N. Urokov, X.Ye. Abdiev, M.B. Yusupjanova, D.A. Tashmukhamedova,
B.E. Umirzakov

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул.
Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: ftmet@mail.ru

It is shown that prior to annealing, a layer consisting of oxides of the TiO_2 , Ti type and unbound Ti and O atoms is formed in the near-surface region of ion-implanted Ti. After annealing at $T = 800$ K for 30 min, a uniform TiO_2 film with a thickness of $\sim 25 - 30$ Å.

В последнее время создание и конструирование наноструктур на основе оксидов металлов привлекло пристальное внимание исследователей в связи с их специфическими электронными и оптоэлектронными свойствами, а также более широким применением в промышленности и технике [1, 2]. Среди различных оксидов металлов наноструктуры диоксида титана (TiO_2) более популярны из-за их уникальности и привлекательных свойств в оптике, электронике, фотохимии и биологии [3 – 5], а также возможности на его основе изготовления фотогальванических устройств, сенсоров температур, литий-ионных аккумуляторов, сенсibilизированные красителем солнечные элементы и оптические преобразователи и фотокатализаторы. Для получения наноразмерных фаз и слоев оксидов и других соединений на поверхности металлов и полупроводников широко используется метод низкоэнергетической ионной имплантации в условиях сверхвысокого вакуума [6 – 8]. Однако такие исследования в случае Ti проводились недостаточно. В данной работе впервые изучены состав нанопленок TiO_2 полученных имплантацией ионов O_2^+ в Ti в сочетании с отжигом.

В качестве объектов исследования использовались хорошо полированные поликристаллические образцы Ti с толщиной $L \sim 0,8$ мм с поверхностным диаметром

1,2 см. Перед ионной имплантацией образцы поликристаллического Ti обезгаживались при $T = 900\text{ K}$ в течение 8-10 часов при вакууме не хуже 10^{-7} Па. Окисление проводилось бомбардировкой ионами O_2^+ с $E_0 = 1\text{ кэВ}$ при дозе насыщения $D_n = 2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$. Начиная с D_n увеличение D практически не приводит к изменению состава, структуры и свойств ионно-имплантированных слоев. Исследования проводились методами оже-электронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектроскопией. Профили распределения атомов по глубине h определялись методом оже-электронной спектроскопии в сочетании с послойным травлением поверхности ионами Ar^+ с $E_0 = 2\text{ keV}$ под углом $5\text{--}10^\circ$ относительно поверхности образца. Технологическая камера прибора позволяла проводить очистку поверхности материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также проводить низкоэнергетическую ионную имплантацию с различным флюенсом от 10^{13} до 10^{17} см^{-2} .

На рис. 1 приведен масс-спектр Ti имплантированного ионами O_2^+ . Видно, что после имплантации ионов в масс-спектре в основном обнаруживаются интенсивные пики TiO_2 , TiO и несвязанных атомов Ti и O, а также малоинтенсивный пик C.

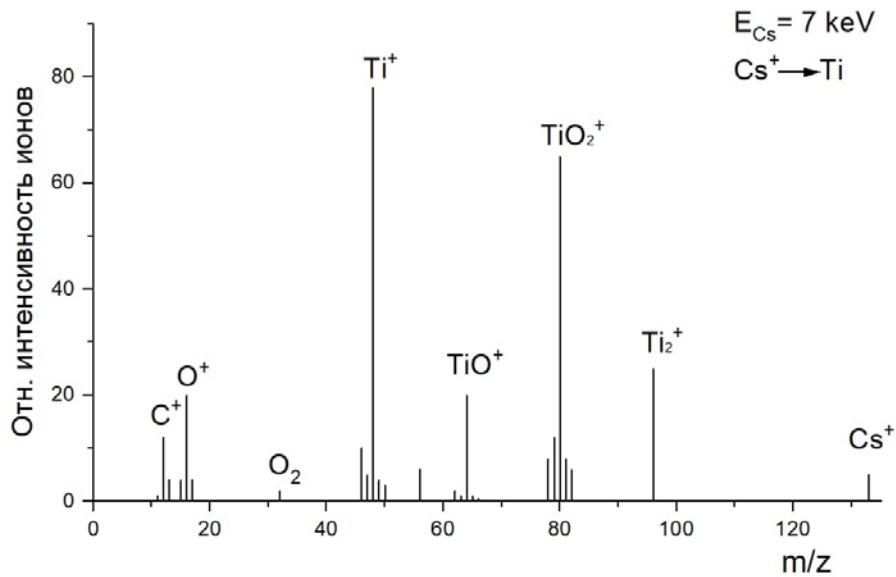


Рис. 1. Масс-спектры титана, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1\text{ кэВ}$ при $D = 2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$.

На рис. 2 приведены начальная часть оже-спектров чистого Ti и Ti имплантированного ионами O_2^+ до после прогрева при $T = 800\text{ K}$ в течение 30 мин. Видно, что интенсивность оже-пика $M_{23}VV$ Ti после ионной имплантации уменьшается в 3-4 раза, и вблизи него появляются интенсивные пики характерные для нестехиометрических оксидов TiO_2 ($E = 22\text{ эВ}$), TiO ($E = 25\text{ эВ}$). После прогрева при $T = 800\text{ K}$ интенсивность пика TiO_2 резко увеличивается, а пики TiO и Ti почти не

обнаруживается. Можно полагать что на поверхности Ti формируется пленка TiO₂ с хорошей стехиометрией.

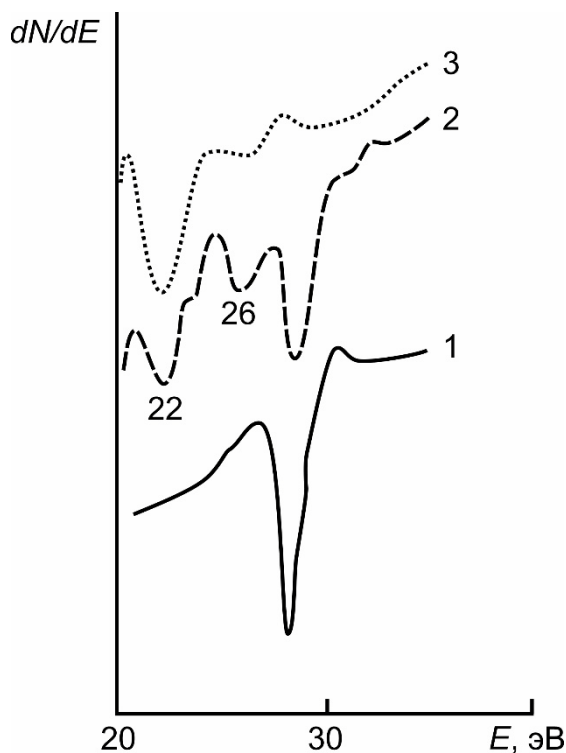


Рис. 2. Влияние имплантации ионов O₂⁺ с E₀ = 1 кэВ при D = 2·10⁻¹⁷ см⁻² и последующего отжига при T = 800 К на оже-пик M₂₃VV титан. 1 – Ti; 2 – после ионной имплантации; 3 – после прогрева.

Таким образом показано, что низкоэнергетическая и высокодозная имплантация ионов O₂⁺ в Ti в сочетании с отжигом позволяет получить однородные поликристаллические нанопленки TiO₂/Ti.

- [1] G.R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angewandte Chemie - International Edition*. 41 (2002) 2446.
- [2] Z.X. Ge, A.X. Wei, J. Liu, W. Zhao, C.B. Liu, *Journal of Inorganic Materials*. 25 (2010) 1105.
- [3] P. Charoensirithavorn, Y. Ogomi, T. Sagawa, S. Hayase, S. Yoshikawa, *Journal of Crystal Growth*. 311 (2009) 757.
- [4] Ф.А. Барон, Л.В. Шанидзе, М.В. Рауцкий, Ю.Л. Михлин, А.В. Лукьяненко, С.О. Коновалов, Ф.В. Зеленов, П.В. Швец, А.Ю. Гойхман, Н.В. Волков, А.С. Тарасов, *Письма в журнал технической физики*. 20 (2022) 39.
- [5] Y.K. Zhou, L. Cao, F.B. Zhang, B.L. He, H.L. Li, *Journal of the Electrochemical Society*. 150 (2003) A1246.
- [6] М.Б. Юсупжанова, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, *ЖТФ*. 86 (2016) 148.
- [7] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Д.М. Мурадкалилов, Х.Х. Болтаев, *Журнал технической физики*. 83 (2013) 66.
- [8] B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, A.K. Tashatov, N.M. Mustafоеva, *Technical Physics* 64 (2019) 708.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
МОНОКРИСТАЛЛА W(111) ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ КИСЛОРОДА
STUDY OF CHANGES IN THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF A W(111)
SINGLE CRYSTAL DURING IMPLANTATION OF OXYGEN IONS**

А.А. Абдувайитов¹⁾, Х.Х. Болтаев¹⁾, Г.А. Розиков²⁾, Ф.Я. Худайкулов¹⁾
A.A. Abduvayitov¹⁾, Kh.Kh. Boltaev¹⁾, G.A. Rozikov²⁾, F.Ya. Khudaykulov¹⁾

¹⁾ *Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан*

khurshid.boltaev@gmail.com

²⁾ *Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, Ташкент,
Узбекистан*

Investigation of the change in the composition and crystal structures of the W(111) single crystal upon implantation of O ions with an energy of 1 keV at a saturation dose of $2 \cdot 10^{17}$. The results of SIMS and AOS measured before annealing showed that, along with intense peaks of H, O, C and their combination with oxygen, peaks of heavy masses WO, WO₂ are clearly distinguished on the W surface.

В настоящее время функциональные материалы на основе наночастиц оксида вольфрама, стабилизированных органическими макромолекулами, находят широкое применение в фото- и электроходных устройствах, гетерогенном катализе, сенсорике, биологии и медицине [1–6]. Несмотря на многочисленные исследования микрокристаллических оксидов вольфрама, физико-химические свойства наночастиц WO₃ до сих пор остаются малоизученными [7]. Использование синего оксида вольфрама (COB) в мировой промышленности для производства электровакуумных приборов началось в конце 90-х годов XX века, и все это время присадочные компоненты вводятся в вольфрамовые ангидриды в виде коллоидных щелочных растворов силикатов. Установлено [8, 9], что введение оксида калия в вольфрам позволяет получать проволоку со стапельной кристаллической структурой, обеспечивающей продолжительность и надежность эксплуатации электронных и электровакуумных устройств. В работе представлены данные по возможности модифицирования минерального наполнителя WO₂ для совместимости с полимерными неполярными матрицами.

В качестве объектов исследования использовались хорошо полированные монокристаллические образцы W с толщиной $L \sim 0,8$ мм с поверхностным диаметром 1,2 см. Окисление проводилось бомбардировкой ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе насыщения $D_H = 2 \cdot 10^{17}$ см⁻². Начиная с D_H увеличение D практически не приводит к изменению состава, структуры и свойства ионно-имплантированных слоев. Исследования проводились методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС), вторичной ионной масс-спектроскопией (ВИМС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Профили распределения атомов по глубине h определялись методом ЭОС в сочетании с послойным травлением поверхности ионами Ag^+ с $E_0 = 2$ keV под углом 5–10° относительно поверхности образца. Технологическая камера прибора позволяла проводить очистку поверхности материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также проводить низкоэнергетическую ионную имплантацию с различным флюенсом от 10^{14} до 10^{17} см⁻².

Перед окислением ионной имплантацией образцы W(111) очищались температурным прогревом сначала при $T = 1800 - 1900$ К в течение 20 – 25 час, а затем многократным кратковременным прогревом до $T \approx 2600$ К. Результаты ВИМС, измеренными до отжига показали, что на поверхности W наряду с интенсивными пиками H, O, C и их соединений с кислородом, четко выделяются пики тяжёлых масс WO, WO₂. После отжига поверхность W максимально очищалась и в ней содержались только атомы кислорода и углерода, общая концентрация которых не превышает 1 – 1,5 ат.%.

После достижения давления 10^{-7} Па в отсек прибора напускали кислород. Нами было установлено что, при температуре подложки 600 °С на поверхности формируется плёнка WO₂ с хорошей стехиометрией.

В случае имплантации ионов O_2^+ в W наиболее совершенные плёнки WO₂ также образовались при в W с $E_0 = 1$ кэВ до $D \approx 10^{15}$ см⁻² степень покрытия θ поверхности W кластерными фазами WO₂ линейно растёт до $\sim 0,7$ затем скорость роста замедляется и при $D \approx 10^{17}$ см⁻² достигает, следовательно формируется сплошная однородная плёнка WO₂ (рис.1). При этом толщина плёнки WO₂ составляла 45 – 50 Å.

На рис.2 приведены ДБЭ картины фольфрам, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D \approx 10^{17}$ см⁻². Образуется диоксид вольфрам с упорядоченной тетрагональной структурой.

При 1000 °С идет распад WO_2 и восстановление ОЦК решётки вольфрама. По электронограмме (рис. 2, а), можно предположить, что упорядоченная структура связана с излишками междоузельного кислорода и его слоистым расположением по определенным кристаллографическим плоскостям. Термообработки при 1000 °С вызывает уход кислорода из ионно-легированного слоя, что и приводит к началу восстановления моно- кристалличности ОЦК – вольфрама, то есть, восстановление идёт по кислородным вакансиям.

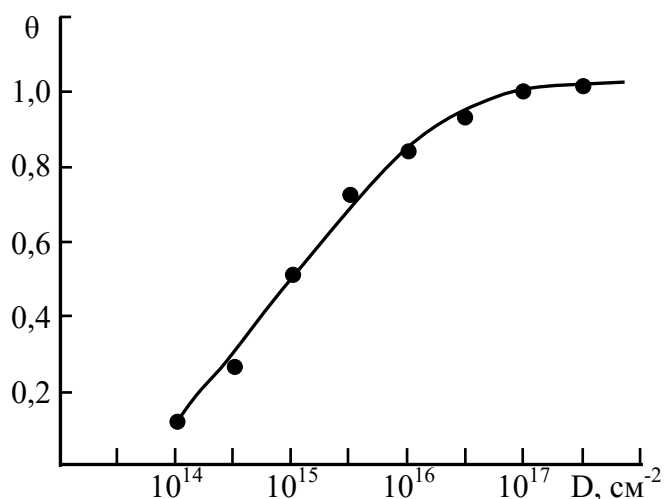
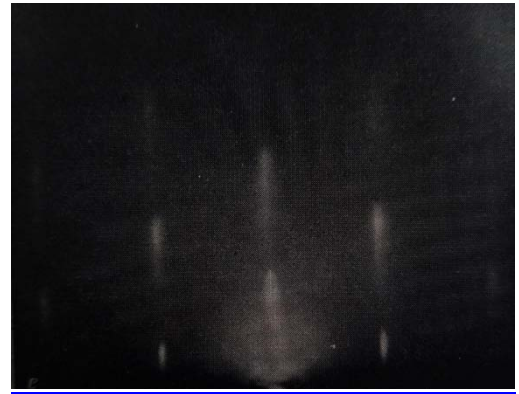


Рис.1. Зависимость степени покрытия поверхности W плёнок WO_2 , от дозы облучения ионов O_2^+ . Энергия ионов $E_0 = 1$ кэВ температура подложки 600°С.

При 1200 °С (рис. 2, б) полностью восстанавливается монокристаллическая структура ОЦК вольфрама. Второй причиной кристаллографического совершенствования может быть уход в месте с кислородом при отжиге сопутствующих примесей типа углерода серы, кремния и пр.



а)



б)

Рис.2. Электронограммы образцов, имплантированных дозы 10^{17} см⁻², 1000 °С (а); 1200 °С (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Huang R., Shen Yi., Zhao Li. et al. // *Adv. Powder Technol.* 2012. V. 23. № 2. P. 211.
- [2] Evdokimova O.L., Kusova T.V., Ivanova O.S. et al. // *Cellulose.* 2019. V. 26. P. 9095.
- [3] Haiduk Yu.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. №
- [4] Popov A.L., Han B., Ermakov A.M. et al. // *Mater. Sci. Eng., C.* 2020. V. 108. P. 110494.
- [5] Han B., Popov A.L., Shekunova T.O. et al. // *J. Nanomater.* 2019. V.2019. № 5384132. P.1.
- [6] Han B., Khoroshilov A.V., Tyurin A.V. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020.
- [7] Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D. et al.//*J.Mater. Sci.*2018. V.53. P.1758.
- [8] Kandasamy S., Trinchi A., Wlodarski W., Comini E., Sberveglieri G.. *Sensors Actuators B*, 111–112, 111 (2005).
- [9] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Худайкулов Ф.Я. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронный исследования*, 2022. №9, с.1-5.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Ge ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ Ar^+ и Na^+
CHANGES IN THE COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF THE SURFACE OF
SINGLE-CRYSTAL Ge BY BOMBARDMENT WITH Ar^+ and Na^+ IONS

Абраева С.Т., Хужаниязова А.У., Худойбердиев И.Ф., Жумаев Ж.М., Хужаниязов Ж.Б.

Ташмухамедова Д.А.

Abraeva S.T., Xujaniyazova A.U., Xudoyberdiev I.F., Jumaev J.M., Xujaniyazov J.B.,

Tashmukhamedova D.A.

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул.

Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: ftmet@mail.ru

The effect of bombardment with Ar^+ and Na^+ ions on the crystal structure, composition, excitation energy of plasma oscillations and interband transitions was studied using elastically reflected electron spectroscopy methods. It is shown that, regardless of the type of ions, after bombardment with $E_0 = 1$ keV at a saturation dose $D = D_{sat}$, the near-surface layers of Ge (111) are completely disordered.

Наноструктуры созданные на основе Ge являются основой эффективных электронных и оптических устройств [1, 2]. В частности, Ge наноструктуры, внедренные в различные диэлектрические матрицы (например, SiO_2 , Si_3N_4 или HfO_2), уже используются для изготовления [3 – 5] высокоэффективных фотоприемников, многослойных запоминающих устройств и других применений, таких как солнечные фотопреобразователи, батареи и биосенсоры. В [6] имплантация ионов германия в кремний использовалась для введения беспорядка решетки, поскольку германий относится к материалу IV группы, и его использование для ионной имплантации в кремний не вызывает легирующего эффекта в кремнии. В последнее годы хорошо изучено влияние имплантации низкоэнергетическими ионами металлов и газов в Si, CaF_2 , GaAs, SiO_2 и другие матрицы [7 – 9]. Однако до настоящего времени практически не исследовалось влияние низкоэнергетической ионной имплантации на электронные свойства Ge.

В данной работе изучено влияние низкоэнергетической бомбардировки ионов Ar^+ и Na^+ на энергию возбуждения плазменных колебаний, положения максимумов

плотности состояния валентных электронов, кристаллическую структуру, образование химической связи между атомами и количество заряда, передаваемого катионом аниону.

В качестве объектов исследования были использованы монокристаллические образцы Ge (111) с размерами $10 \times 10 \times 0.5$ мм. Термическая обработка, бомбардировка ионами Ar^+ , Na^+ и исследования с использованием методов оже-электронной спектроскопии и спектроскопии упруго отраженных электронов осуществляли в одном и том же экспериментальном приборе (типа УСУ-2) при вакууме $P \leq 10^{-7}$ Па. Во всех случаях имплантация ионов проводилась с энергией $E_0 = 1$ кэВ при дозе насыщения D_n . Для Ar^+ $D_n = 4 \cdot 10^{16}$ см^{-2} , а для Na^+ - $\sim 6 \cdot 10^{16}$ см^{-2} . Перед ионной бомбардировкой поверхность Ge обезгаживали при $T = 1000$ К в течении 4 – 5 часов в сочетании с кратковременными прогревами до $T = 1200$ К при вакууме не хуже 10^{-7} Па.

На рис. 1 приведены зависимости $-dR/dE_p$ от E_p для чистого Ge (111) и Ge, бомбардированного ионами Ar^+ и Na^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе насыщения D_n в области $E_p = 5 - 250$ эВ. На спектре чистого Ge во всей области E_p обнаруживаются ряд максимумов и минимумов. В области $E_p \leq 25 - 30$ эВ большинство максимумов связаны с переходом электронов из максимумов валентной зоны в максимумы зоны проводимости, а в области $E_p \geq 30$ эВ возбуждением электронов из остовных уровней

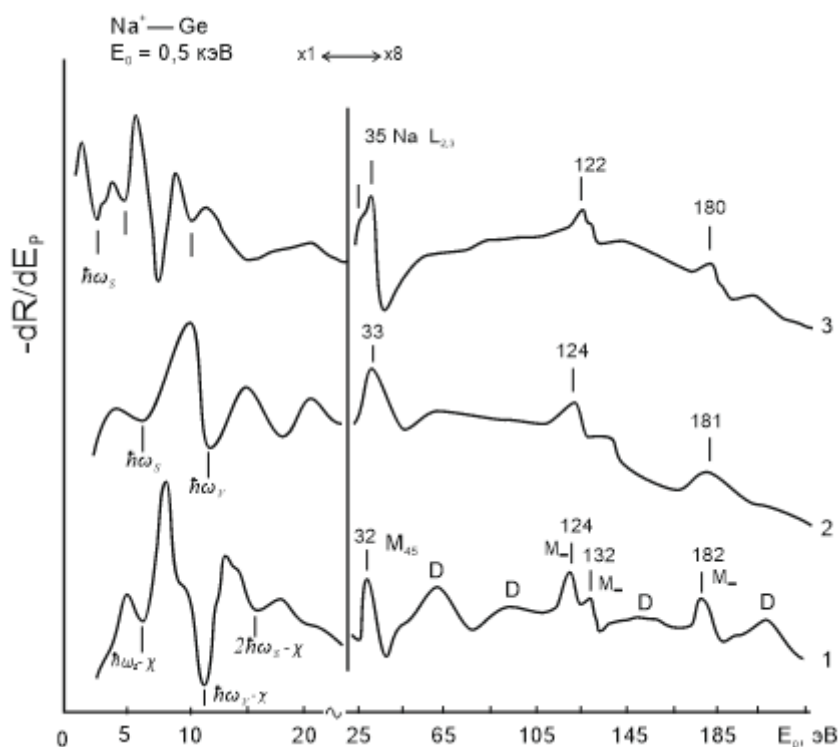


Рис. 1. Спектры УОЭ в области $E_p = 5 - 250$ эВ для: 1 – чистого Ge(111); 2 – Ge, бомбардированного ионами Ar^+ с $E_0 = 1$ кэВ; 3 – Ge, бомбардированного ионами Na^+ с $E_0 = 1$ кэВ.

и дифракцией электронов на упорядоченной структуре монокристалла. Положение некоторых минимумов примерно совпадает с пороговой энергией возбуждения поверхностных и объемных плазменных колебаний ($\hbar\omega_s$, $\hbar\omega_v$ и $2\hbar\omega_s$). Интерпретация этих особенностей указаны на кривых $-dR/dE_p(E_p)$, где χ – сродство к электрону.

После бомбардировки ионами Ag^+ и Na^+ все дифракционные максимумы сглаживаются, что связано с полной аморфизацией приповерхностных слоев. В случае ионов Ag^+ положение всех основных максимумов существенно не меняется, происходит некоторое изменение их формы, а положение минимумов связанных с возбуждением плазменных колебаний смещается в сторону меньших энергий на 1 – 1,5 эВ. По-видимому, разупорядочение приповерхностных слоев приводит к некоторому перераспределению электронов валентной зоны. В случае ионов Na^+ в области $E_p \leq 30$ эВ все максимумы и минимумы характерные для чистого Ge (111) полностью исчезают и появляются новые. Результаты ОЭС показали, что после ионной имплантации на поверхности Ge формируется слой с толщиной 30 – 40 Å состоящий из соединений типа Ge + Na (~ 70 – 80 ат.%) и несвязанных атомов Na (20 – 30 ат.%). Следовательно, на спектре УОЭ содержатся особенности характерные для Ge + Na и Na (см. рис. 1, кривая 3).

Показано, что на зависимости $-\frac{dR}{dE_p}(E_p)$ после имплантации ионов Ag^+ , Na^+ и O_2^+ все дифракционные максимумы сглаживаются, что объясняется аморфизацией приповерхностных слоев. После бомбардировки Ge (111) на спектре УОЭ положение пика основного уровня M_{45} Ge (111) при бомбардировке ионами Ag^+ практически не меняется, при бомбардировке ионами Na^+ - смещается в сторону меньших энергий.

- [1] А.С. Дерябин, А.Е. Долбак, М.Ю. Есин, В.И. Машанов, А.И. Никифоров, О.П. Пчеляков, Л.В. Соколов, В.А. Тимофеев, Автометрия. 56 (2020) 27.
- [2] G. Uchida, K. Nagai, Yu. Habu, J. Hayashi, Yu. Ikebe, M. Hiramatsu, R. Narishige, N. Itagaki, M. Shiratani, Yu. Setsuhara, Scientific Reports. 12 (2022) 1742.
- [3] Y. Zhang, Y.Y. Shao, B.X. Lu, M. Zeng, Z. Zhang, S.X. Gao, J.X. Zhang, M.-J. Liu, Y.J. Dai, Appl. Phys. Lett., 105 (2014) 172902.
- [4] Y. Wang, A. Gerger, A. Lochtefeld, L. Wang, C. Kerestes, R. Opila, A. Barnett, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 108 (2013) 146.
- [5] А.А. Блошкин, А.И. Якимов, А.Ф. Зиновьева, В.А. Зиновьев, А.В. Двуреченский, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 4 (2018) 14.
- [6] M. Milošević, X. Chen, X. Yu, N.J. Dinsdale, O. Aktaş, S. Oo, A. Khokhar, D. Thomson, O. Muskens, H. Chong, A. Peacock, Sh. Saito, G. Reed, IEEE Journal of Lightwave Technology, 38 (2020) 1865.
- [7] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Д.М. Мурадкбиллов, Х.Х. Болтаев, ЖТФ. 83 (2013) 66.
- [8] Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 12 (2016) 89.
- [9] Д.А. Ташмухамедова, Изв. РАН. Сер. Физ., 70 (2006) 1230.

**РАЗМЕР ЗЕРНА И ТЕКСТУРА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ АТОМОВ Fe-57
В ФОЛЬГИ Mo И Ta
GRAIN SIZE AND TEXTURE AT Fe-57 IMPLANTATION IN Mo AND Ta FOILS**

В.А. Андрианов¹, К.А. Бедельбекова²
V.A. Andrianov¹, К.А. Bedelbekova²

1. НИИЯФ МГУ, Москва 119991, Россия, e-mail: andrva22@mail.ru

2 Институт Ядерной Физики, Алматы, 050032 Казахстан

Abstract: X-ray diffraction studies of Mo and Ta foils implanted with ⁵⁷Fe ions have been carried out. It is shown that Mo and Ta foils are strongly textured with {100} crystallographic planes oriented in the foil plane. Implantation of ⁵⁷Fe had no noticeable effect on the texture. However, annealing at 700°C weakens the texture on the irradiated side. It is shown that irradiation leads to a decrease in the size of crystalline grains.

Имплантация ускоренных ионов сопровождается генерацией радиационных дефектов, при этом концентрация дефектов значительно превосходит концентрацию имплантированных атомов. Первичные дефекты, вакансии и атомы внедрения, частично рекомбинируют уже в процессе облучения. Наряду с рекомбинацией идут процессы сегрегации дефектов, образования дислокаций, а также вакансионных кластеров и полостей. В ряде случаев возможны изменения размеров кристаллических зерен и образование новых фаз. Источником энергии для этих макроскопических процессов служат механические напряжения, которые либо присутствовали в исходном материале, либо образуются в процессе облучения.

В настоящей работе радиационные повреждения в фольгах Mo и Ta создавались при имплантации ионов ⁵⁷Fe. Этот метод позволяет создавать высокие дозы повреждений порядка десятков СНА (смещений на один атом матрицы). На облученных образцах проводились исследования методом эффекта Мессбауэра на ядрах ⁵⁷Fe [1] и методом EXAFS на K_α-линии Fe [2]. Оба метода позволили получить данные о локализации атомов Fe в условиях высокодозного облучения.

В настоящей работе представлены рентгено-дифракционные исследования этих образцов, которые дают информацию о кристаллической решетке в целом. Измерения проводились как со стороны облученной поверхности фольг, так и с обратной

необлученной стороны. Анализировались параметры кристаллической решетки, уширение линий и их интенсивности с точки зрения текстуры.

Эксперимент. Исследуемые образцы представляли собой металлические фольги Мо и Та толщиной 20 мкм с размерами 10×10 мм, полученные холодной прокаткой. Рекристаллизационный отжиг проводился в вакууме при температурах 800–900°C. Чистота исходных Мо и Та была не хуже 99.9%.

Радиационные дефекты создавались при имплантации ионов ^{57}Fe с энергией 1 МэВ. Облучение проводилось при комнатной температуре. Флюенс для всех образцов составил 5×10^{16} ион/см². Толщина имплантированного слоя оценивалась ≈ 600 нм; максимальная концентрация атомов ^{57}Fe ≈ 2.5 ат. % на глубине 270–300 нм. Концентрация первичных дефектов была максимальной на глубине 200 - 250 нм и составляла для Мо и для Та примерно 120 СНА (расчет по программе SRIM). После облучения фольги Мо и Та были разделены пополам, и вторые половины образцов были отожжены в вакууме при температуре 700°C в течение 2 ч. При этой температуре подвижность собственно атомов Мо, Та и Fe мала, и рекристаллизация не происходит.

Рентгено-дифракционные измерения проводились на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER (НИИЯФ, Алматы, Казахстан) и на кафедре Физики Твердого Тела Физического факультета МГУ. В обеих установках применялась схема измерений Брэгга-Брентано и использовалось линия K_{α} Cu. Особенностью исследованных образцов являлась неоднородность по толщине: общая толщина фольг равна 20 мкм, глубина имплантированного слоя – около 0.6 мкм. С учетом этого, рентгенограммы снимались, как с облученных сторон, так и с обратных сторон фольг.

Результаты и обсуждения. Дифрактограммы всех образцов содержали 4 основные линии, соответствующие рефлексам: 110, 200, 211 и 220 ОЦК структуры. Параметры решетки, полученные с облученной и тыльной сторон фольг, практически совпадали, и были близки к литературным данным $a(\text{Mo})=3.147$ °А и $a(\text{Ta})=3.305$ °А. Таким образом, облучение не приводило к заметным изменениям кристаллической структуры. Ширины линий, полученные с облученной стороны фольг, несколько больше ширин, полученных с тыльной стороны. Ширины линий могут быть связаны с размером кристаллических зерен и полем деформаций, возникающих при облучении.

Степень текстуры образцов определялась из относительной интенсивности рентгеновских линий. На Рис. 1 приведены интенсивности основных линий для различных образцов фольг Мо и Та. По оси ординат отложен угол наблюдения 2θ . Интенсивность нормированы на 100%. Черные квадраты соответствуют литературным

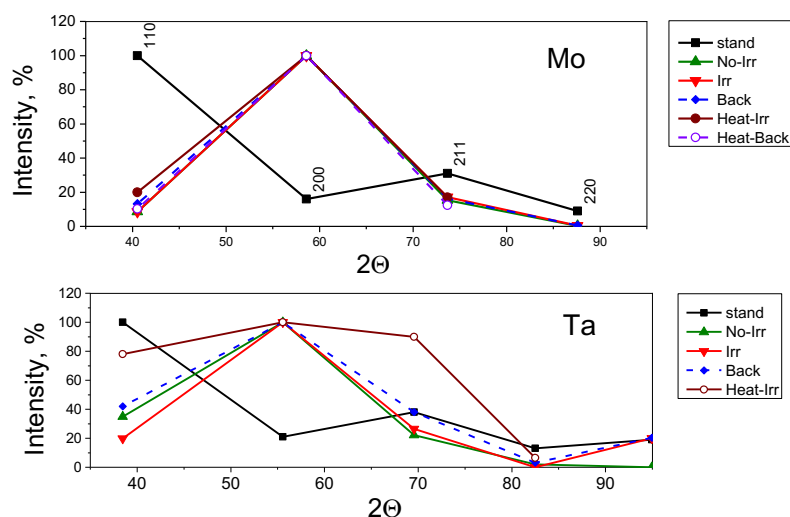


Рис. 1. Интенсивность рентгеновских рефлексов в текстурированных фольгах Mo и Ta. Stand – литературные данные; No-Irr – исходный необлученный образец; Irr – облученная сторона фольги; Back – тыльная необлученная сторона фольги.

что означает что фольги Mo и Ta текстурированы с ориентацией кристаллографических плоскостей {100} в плоскости фольги. Имплантация ионов Fe не оказала заметного влияния на текстуру, как облученной, так и тыльной сторон. Отжиг образцов Mo и Ta при температуре 700 °C вызывал небольшое ослабление текстуры, но только с облученной стороны фольги (данные Heat-Irr). Таким образом, отжиг при сравнительно небольшой температуре ослабляет текстуру в облученном слое.

Заключение

Рентгеновские данные свидетельствуют, что фольги Mo и Ta сильно текстурированы с ориентацией кристаллографических плоскостей {100} в плоскости фольги. Облучение ионами Fe не оказывало заметного влияния на текстуру. Однако последующий отжиг при температуре 700° C ослаблял текстуру с облученной стороны, при этом не оказывая влияния на текстуру необлученной стороны. Показано, что имплантация Fe вызывает уменьшение размеров кристаллических зерен.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства Науки и Высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1353. Авторы благодарны Т.Ю. Киселевой за исследования отожженных фольг Mo и Ta в Центре коллективного пользования Кафедры Физики твердого тела Физфака МГУ.

1. V.A. Andrianov, K.A. Bedelbekova, A.N. Ozernoy, M.F. Vereshchak, I.A. Manakova, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 475 (2020) 71.
2. V.A. Andrianov, K.A. Bedelbekova, A.L. Trigub, Vacuum 193 (2021) 110521.

данным для изотропных образцов Mo и Ta. Данные No-Irr соответствуют исходным фольгам Mo и Ta до облучения. Остальные данные соответствуют облученным образцам, измеренным с облученной (IRR) и тыльной (Back) сторон.

Из графиков видно, что все экспериментальные образцы имеют резкое усиление рефлекса 200,

**АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
ИОННЫМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ
ANALYSIS OF THE SURFACE OF TECHNOLOGICAL OBJECTS
ION AND ELECTRON BEAMS**

С.С. Волков¹, Т.И. Китаева¹, С.В. Николин²
S.S. Volkov¹, T.I. Kitaeva¹, S.V. Nikolin²

¹*Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия
volkovstst@mail.ru*

²*АО «Плазма», ул. Циолковского, 24, г. Рязань, 390000, Россия*

The possibility of increasing the efficiency of the use of physico-analytical equipment using electronic and ion spectroscopy methods in the study of technological processes for the production of materials and products is shown. Examples on the analysis of the composition and structure of materials and technological media are given.

На основе результатов исследований взаимодействия заряженных атомных частиц с поверхностью разработан ряд методов и физико-аналитического оборудования для диагностики поверхности и многослойных пленочных структур, в частности, широко используемые методы вторично-ионной масс-спектропии, оже-электронной спектроскопии, рентгено-электронной спектроскопии, туннельной и атомно-силовой микроскопии, дифракционные методы [1-3]. В исследовательских и аналитических целях используется также более десятка разработанных других методов, реализованных для практического применения в виде опытного и экспериментально-макетного оборудования. Суммарно аналитические возможности существующих методов принципиально позволяют решать преобладающее большинство технологических и даже исследовательских задач по созданию новых изделий, материалов и техпроцессов [4, 5]. Однако практически созданное физико-аналитическое оборудование по настоящее время остается на исследовательском уровне и редко вводится в состав технологического оборудования производственных процессов. При этом выход годной продукции может составлять не реализованный резерв десятки процентов, а в производстве новых изделий электронной техники технологический выход может составлять менее десятка процентов. Такая ситуация связана прежде всего с нерешенными научными проблемами согласования достаточности аналитических возможностей с решаемыми технологическими задачами [4, 5].

Целью данной работы являлось исследование аналитических возможностей методов диагностики поверхности ионными и электронными пучками в решении ряда конкретных технологических задач в процессах производства изделий электронной

техники, а также при разработке новых изделий и технологических операций. При разработке физико-аналитического оборудования для технологического применения и для определения его аналитических возможностей разрабатываются методические материалы по решению практических аналитических задач, а технические характеристики оборудования определяются на аттестованных специальных модельных объектах. Практическое применение физико-аналитического оборудования в технологической практике по отдельности и в комплексах показало необходимость дополнительного расширения научной базы по аналитическим возможностям применяемого оборудования применительно к конкретной решаемой технологической или исследовательской задаче. Одним из основных затруднений в решении этой системной проблемы является распространенное представление о достаточности общей методической базы для того или иного метода и решении таких проблем не научными, а организационными мерами. В качестве организационной особенности эффективного применения физико-аналитического оборудования в технологии производства изделий электронной техники, как показали наши работы в этом направлении, является решение научно-технологической задачи исследователем не до уровня «научно-технического отчета», а до «повышения выхода годной продукции» на контролируемом этапе техпроцесса.

В такой постановке дополнительно к этапам выбора методов и проведения анализа технологических объектов, обработки результатов до практического применения необходимо изучение физико-химических особенностей исследуемого объекта, технологических сред, определение их отклонений от нормы с использованием результатов применения физико-аналитического оборудования и корректировки выявленных отклонений. Наиболее простым примером такого исследования является определение причин повышенной хрупкости осей тяжелых гусеничных машин. Объектом анализа являлись пробы размером порядка см.кв или менее с поверхностями изломов. Для такого анализа предпочтительнее использовать метод спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий (метод ионного рассеяния), так как связи могут быть нарушены моноатомным слоем нежелательных примесей на поверхности, а в качестве тестера можно использовался универсальный метод оже-спектроскопии, с помощью которого один монослой можно не обнаружить. Анализ обоими методами показал сегрегацию серы на поверхности (как в известном литературном примере).

Более сложным примером является определение и устранение причин флуктуации эмиссии холодных катодов из сверхчистого алюминия. Анализом состава поверхности катода методом ионного рассеяния обнаружена при небольшом нагреве сегрега-

ция моноатомного слоя магния как сопутствующей трудноудаляемой примеси. Это создает пленочный катод Mg-[Al]. Другими методами магний на катоде не обнаруживается. Для устранения флуктуаций в алюминий введена контролируемая примесь - примесь магния для создания устойчивой пленки магния. Кроме того увеличена толщина стенок катода для устранения температурной неравномерности и создания условий формирования равномерной пленки по всей поверхности. Еще более сложным является определение причин нулевого выхода годных в начале освоения нового изделия в производстве микросхем. Сотни технологических операций, большое число оборудования, технологических помещений и сред приводят к необходимости определения наиболее вероятных причин отказов технологии с использованием наиболее экспрессного метода – оже-спектроскопии, а для контроля нарушений чистоты полупроводникового производства – вторично-ионной масс-спектроскопии. Сложные объекты исследовались комплексом методов. Анализ технологических чипов, модельных объектов, отдельно технологических сред, особенностей технологического оборудования, например внутрикамерное оборудование на имплантации, на напылении, анализ следов деионизованной воды на операциях отмывки, следов перекисно-аммиачного раствора, газов на операции окисления, фоторезистов и других показал ряд отклонений от технологических норм. Наиболее выраженными оказались загрязнения после отмывки, что привело к выводу о недостаточной чистоте деионизованной воды. Однако исследования обработки кремниевых пластин перекисно-аммиачным раствором показали адсорбцию на поверхность пластин примесей щелочных и щелочноземельных металлов (бытовых примесей), не смываемых деионизованной водой любой степени очистки и деионизации, с накоплением на повторяющихся операциях. Адсорбция усиливалась наличием дефектов, остающихся после травления на поверхности. На операции посадки чипов на ковар выяснилось, что на адгезию припоя оказывает отрицательное влияние изменения концентрации кремния в коваре в пределах ниже допустимого уровня. На всех этапах анализа технологических объектов разработаны частные методики анализа с учетом особенностей технологических объектов и процессов их обработки.

- [1] Волков С.С., Гутенко В.Т., Дмитриевский Ю.Е., Толстогузов А.Б., Трухин В.В. // Электронная промышленность. 1987. Вып. 5(163). С. 43-43.
- [2] Волков С.С., Денисов А.Г., Кратенко В.И., Сенькин И.Ф., Толстогузов А.Б., Протопопов О.Д., Шаги-муратов Г.И. // Электронная промышленность. 1990. N 10. С. 13-16.
- [3] Аристархова А.А., Волков С.С., Гутенко В.Т., Дмитриевский Ю.Е., Карманов О.Н., Кратенко В.И., Ляпин В.М., Протопопов О.Д., Сергеев Н.Н. // Приборы и техника эксперимента. 1993. N 1. С. 217-226.
- [4] Технология СБИС: В 2-х кн. Пер. с англ. / Под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986.
- [5] Броудай И., Мерей Дж., Физические основы микротехнологии. М. Мир, 1985.

СВОЙСТВА GaAs, ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ МАРГАНЦА
PROPERTIES OF GaAs IRRADIATED WITH MANGANESE IONS

Ю.А. Данилов¹, Ю.А. Агафонов², В.И. Бачурин³, В.А. Быков¹, О.В. Вихрова¹,
В.И. Зиненко², И.Л. Калентьева¹, А.В. Кудрин¹, А.Е. Парафин⁴, С.Г. Симакин³,

П.А. Юнин⁴, А.А. Яковлева¹

Yu.A. Danilov¹, Yu.A. Agafonov², V.I. Bachurin³, V.A. Bykov¹, O.V. Vikhrova¹,
V.I. Zinenko², I.L. Kalentyeva¹, A.V. Kudrin¹, A.E. Parafin⁴, S.G. Simakin³,

P.A. Yunin⁴, A.A. Yakovleva¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина,
23/3, Нижний Новгород, 603022, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
ул. академика Осипьяна, 6, Черноголовка Московской обл., 142432, Россия

³ Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, ул.
Университетская, 21, Ярославль, 150007, Россия

⁴ Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950,
Россия, yunin@ipmras.ru

It has been experimentally shown that the implantation of Mn ions into GaAs followed by annealing with an excimer KrF laser pulse makes it possible to form single-phase ferromagnetic semiconductor layers. The electrical and magneto-optical properties of the layers depend on the implantation dose. The Curie temperature is also determined by the dose of ions and reaches 100 K.

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП), обладающие наряду с полупроводниковыми еще и ферромагнитными свойствами, являются одними из основных материалов спиновой электроники. Их получение требует введения в полупроводник примесей переходных элементов до концентраций не менее нескольких ат.% [1]. Для получения РМП в лабораторных условиях обычно используют низкотемпературную молекулярно-лучевую эпитаксию [1], но высокая стоимость оборудования и низкая производительность не позволяют использовать этот метод для сколь-нибудь масштабного производства. Выходом может быть применение ионной имплантации с последующим импульсным лазерным отжигом (ИЛО) [2].

В качестве исходного материала использовали epi-ready пластины полуизолирующего GaAs с ориентацией поверхности (100). Имплантация ионов Mn^+ с энергией 180 кэВ выполнена на ускорителе марки Extrion 200-1000 (Varian). Дозы облучения составляли 1×10^{16} , 3×10^{16} и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Постимплантационный отжиг образцов проводился импульсом эксимерного лазера LPX-200 с рабочей смесью KrF. Параметры лазерного импульса составляли: длина волны излучения 248 нм, длительность импульса 30 нс, плотность энергии 300 мДж/см^2 .

Состав и профили распределения атомов Mn по глубине легированного слоя изучены методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOF.SIMS⁵ с времяпролетным масс-анализатором. Зондирование осуществлялось пучком ионов висмута (25 кэВ), а распыление по глубине – с помощью ионов кислорода с энергией 1 кэВ. Шкала времени профиля преобразовывалась в шкалу глубин с помощью измерений глубины сформированного кратера на профилометре Talystep с погрешностью не выше 2%. Структура имплантированных слоев исследована методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 Discover. Гальваномагнитные свойства изучены при развертке магнитного поля в диапазоне $\pm 3600 \text{ Гс}$. При этом образцы помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла Janis.

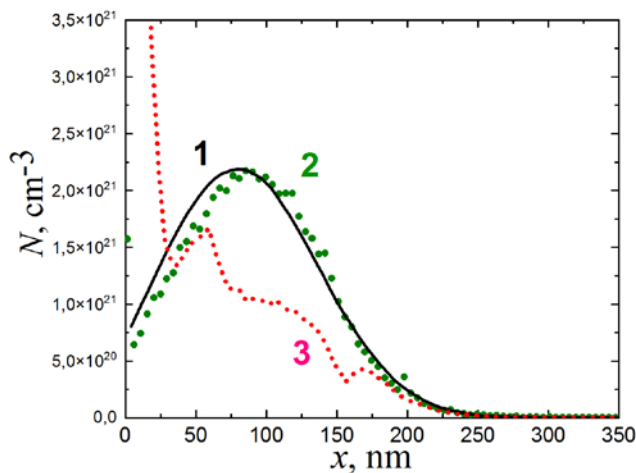


Рис.1. Профили распределения атомов Mn в GaAs: 1 – расчет с учетом распыления; 2 – результат ВИМС после имплантации; 3 – ВИМС после отжига. Доза имплантации = $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

атомов Mn к поверхности, а внутри слоя $\approx 150 \text{ нм}$ – отличное от колоколообразного распределение со средним значением $N_{\text{ср}} \approx 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Аналогичные профили (сегрегация Mn к поверхности и снижение концентрации в слое по сравнению с расчетом) наблюдаются также для доз $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($N_{\text{ср}} \approx 3.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($N_{\text{ср}} \approx 2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

На рисунке 1 показаны профили распределения атомов Mn в GaAs после имплантации с дозой $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Наблюдается хорошее соответствие экспериментального профиля (2), полученного ВИМС, с профилем, рассчитанным по программе SRIM-2012 с учетом распыления (коэффициент распыления = 7.2). В результате ИЛО произошли значительные изменения (3): наблюдается сильная сегрегация

Измерения эффекта Холла при 300 К позволили определить слоевые концентрации дырок p_s (акцепторных атомов Mn). Коэффициент электрической активности Mn (отношение p_s к дозе ионов D) уменьшается с ростом D от 21 % для $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до 7 % для дозы $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Средние концентрации акцепторов (для слоя 150 нм) составляют 1.4×10^{20} и $2.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, для указанных доз ионов, соответственно. Эффективная подвижность дырок - невысокая $\approx 5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

При уменьшении температуры измерений сопротивление образцов увеличивается, показывая полупроводниковое поведение. При этом на зависимостях обнаруживается максимум слоевого сопротивления при некоторой промежуточной температуре, которая обычно интерпретируется как температура Кюри. Однако, хотя с повышением дозы имплантации пик сдвигается к более высоким температурам, строгая корреляция с температурой Кюри, определенной из измерений эффекта Холла при низких температурах, отсутствует.

При снижении температуры измерений эффект Холла отожженных образцов становится аномальным. На рисунке 2(а) показаны магнитополевые зависимости сопротивления Холла для образца, облученного с дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

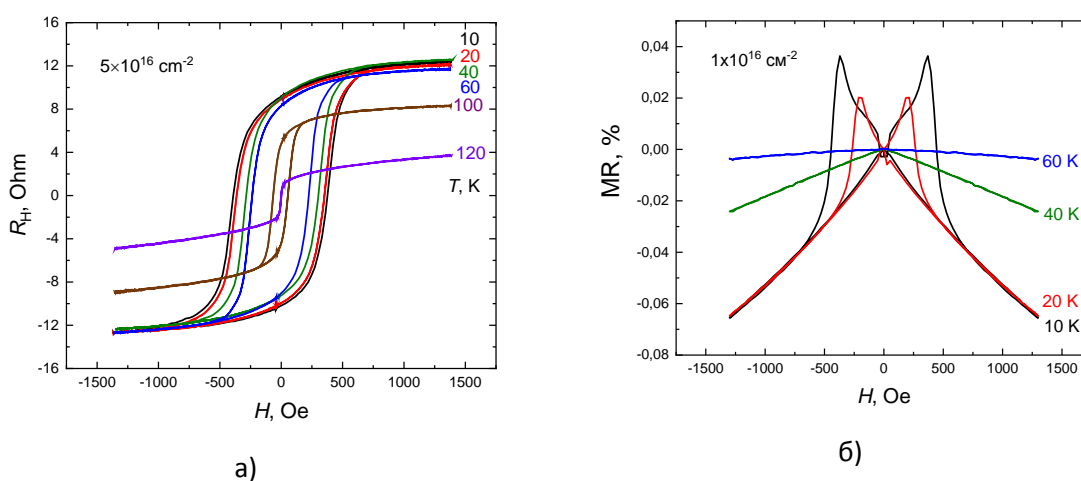


Рис.2. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла (а) и магнетосопротивления (б) при различных температурах измерения. Дозы имплантации также указаны на графиках.

Видно, что магнитополевая зависимость эффекта Холла имеет петлю гистерезиса вплоть до 100 К. Таким образом, сформированный при этих условиях слой является ферромагнитным полупроводником с температурой Кюри $\approx 100 \text{ К}$. Образцы, облученные с дозами 1×10^{16} и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, показывают аномальный эффект Холла с петлей гистерезиса вплоть до 40 К. Магнетосопротивление (MR) всех трех образцов (рис.2(б)) является отрицательным вплоть до температуры Кюри, причем при самых низких температурах MR имеет анизотропный характер.

Исследования магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) были проведены в спектральном диапазоне 1.15–2.5 эВ для геометрии отражения циркулярно-поляризованного света от поверхности структур. Внешнее магнитное поле прикладывалось перпендикулярно плоскости образца. Величина эффекта МЦД определялась как отношение разности интенсивностей отраженного от образца света с левой и правой циркулярной поляризацией к общей интенсивности света.

На рис. 3 представлены значения МЦД при 13 К в магнитном поле 3500 Э при различных энергиях фотонов для слоев GaMnAs с разными дозами ионов Mn. Наблюдается ярко выраженная спектральная зависимость МЦД, характерная для однофазных слоев GaMnAs [3]. На вставке к рис. 3 представлены магнитополевые зависимости МЦД, полученные при энергии квантов 1.66 эВ. Магнитополевые зависимости являются гистерезисными. Температура Кюри структур, определенная из исследований МЦД, согласуется с температурой Кюри, полученной из магнитотранспортных исследований.

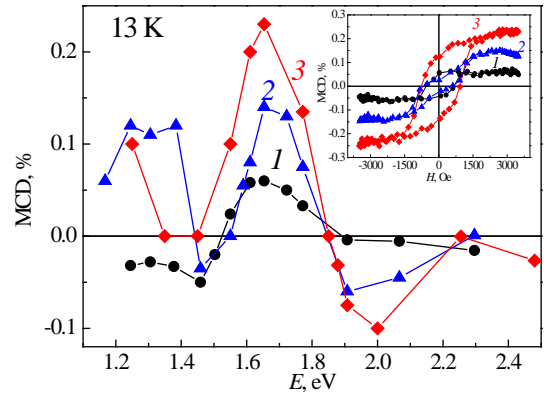


Рис.3. Спектральные зависимости МЦД при 13 К (1 – доза $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 2 – $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 3 – $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). На вставке представлены магнитополевые зависимости при 1.66 эВ.

Для имплантированных и отожженных импульсом лазера образцов проведено исследование намагниченности при 300 К методом переменного градиента магнитного поля, которое показало отсутствие ферромагнитного сигнала (наблюдалась только линейная магнитополевая зависимость намагниченности). Это также свидетельствовало об отсутствии ферромагнитных кластеров типа MnAs, температура Кюри для которых выше комнатной, в сформированных слоях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-29-00312). ВИМС-исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур».

[1] T. Dietl, H. Ohno, Rev. Mod. Phys. 86 (2014) 187.
 [2] Y.Y. Zhou, X. Liu, J.K. Furdyna, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, Phys. Rev. B. 80 (2009) 224403.
 [3] K. Ando, H. Saito, K.C. Agarwal, M.C. Debnath, V. Zayets, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 067204.

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ВИСМУТОМ

FEATURES OF DOPING GALLIUM ARSENIDE WITH BISMUTH IONS

Д.А. Здорovejщев¹, И.Н. Антонов¹, О.В. Вихрова¹, Ю.А. Данилов¹, Ю.А. Дудин¹,
В.П. Лесников¹, А.В. Здорovejщев¹, А.Е. Парафин², М.Н. Дроздов²
D.A. Zdoroveyshchev¹, I.N. Antonov¹, O.V. Vikhrova¹, Yu.A. Danilov¹, Yu.A. Dudin¹,
V.P. Lesnikov¹, A.V. Zdoroveyshchev¹, A.E. Parafin², M.N. Drozdov²

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603022 Россия. daniel.zdorov@gmail.com*

² *Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия*

This paper shows the possibility of doping GaAs with bismuth by ion implantation. Investigations of the depth distribution profiles of bismuth, the optical properties of these structures and the effect of laser and thermal annealing on them are presented.

В качестве одного из способов модифицирования полупроводников $A^{III}B^V$ может выступать легирование изовалентными примесями. Интерес представляет легирование GaAs атомами Bi, которые изовалентны мышьяку. Так как атомы висмута тяжелее атомов мышьяка, то легирование ими арсенида галлия приводит к существенному изменению его свойств. Так, в ряде работ было показано, что введение висмута приводит к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны [1], а также сказывается на электротранспортных свойствах [2]. Кроме того отмечается влияние Bi на спин-орбитальное взаимодействие в GaAs [3]. В качестве альтернативы обычно описываемым в литературе эпитаксиальным методам получения GaAs:Bi в настоящей работе применяется легирование висмутом путем ионного внедрения.

Ионы висмута имплантировались в подложки i-GaAs(001) на ускорителе «Радуга-3М», при этом варьировалось ускоряющее напряжение (30 и 80 кВ) и доза внедренных ионов. Главной особенностью используемого ускорителя является вакуумный дуговой источник, позволяющий создавать интенсивные пучки ионов при использовании металлических твердых исходных материалов. Источник работает в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульсов ≈ 200 мкс и частотой повторения 10 – 20 имп./с. Другая особенность ускорителя состоит в том, что пучок ионов содержит несколько зарядовых фракций, а распределение по фракциям зависит от конкретного металла. В частности, для Bi пучок содержит, по данным [4], 83 %

фракции Bi^+ и 17% Bi^{++} . Доза имплантации выбиралась таким образом, чтобы по расчету с помощью программы SRIM 2013 Pro в среднем по имплантированному слою содержание висмута варьировалось от 0.5 до 1.0 и 1.5 ат.%. Для ускоряющего напряжения 30 кВ такими дозами были 7×10^{14} , 1.4×10^{15} и $2.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, соответственно. Для ускоряющего напряжения 80 кВ дозы имплантации составляли 8×10^{14} , 1.6×10^{15} и $2.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Поскольку масса ионов велика ($M_1 = 209$ о.а.е.м.), то при расчете профилей распределения должен быть учтен большой коэффициент распыления ($S = 16.0$ ат/ион для энергии ионов Bi 80 кэВ).

После имплантации одна часть образцов была подвергнута импульсному лазерному отжигу (ИЛО) эксимерным KrF лазером с длительностью импульса 30 нс при разной плотности энергии (P) в импульсе (240 мДж/см² для структур, облученных при 30 кВ; 250, 300 и 400 мДж/см² для 80 кВ), а для сравнения другая часть образцов - быстрому термическому отжигу (БТО) в среде ультрачистого аргона при $T_a = 800^\circ\text{C}$ в течение 20 с. Распределение висмута в полученных слоях исследовалось с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOF.SIMS 5 (ИФМ РАН) при распылении GaAs пучком ионов Cs. Для сравнения с экспериментальными профилями с помощью программы SRIM были рассчитаны теоретические профили распределения висмута с учетом ионного распыления поверхности структуры в соответствии с [5]. Свойства полученных структур исследовались с помощью спектроскопии пропускания и отражения света в диапазоне длин волн от 0.18 до 1.8 мкм с использованием двухлучевого спектрофотометра Cary 6000i (Varian).

Профили распределения атомов висмута по глубине структур, полученные методом ВИМС, приведены на рис.1. Для сравнения там же приведены расчетные (SRIM) профили. Отметим, что для энергии ионов Bi 80 кэВ максимум распределения находится за границей рисунка (средний проецированный пробег составил 24 нм). Видно, что по сравнению с расчетом профили атомов Bi после имплантации подтянуты к поверхности (см. кривые 2 на рис.1а и рис.1б). После отжига как термического (кривая 3 на рис.1б), так и лазерного (профиль 3 на рис.1а и профили 4 и 5 на рис.1б) наблюдается увеличение концентрации висмута в приповерхностной области и уменьшение ее в более глубоких областях. Это говорит о том, что при отжиге атомы висмута движутся из объема к поверхности. Интересно, что при лазерном отжиге с $P < 300$ мДж/см² образцов, облученных как с ускоряющим напряжением 30, так и 80 кВ, наблюдается второй максимум на глубине около 5 нм, который пропадает при отжиге с

большой энергией ИЛО. Высота поверхностного пика атомов висмута возрастает с увеличением плотности энергии импульсного лазерного отжига.

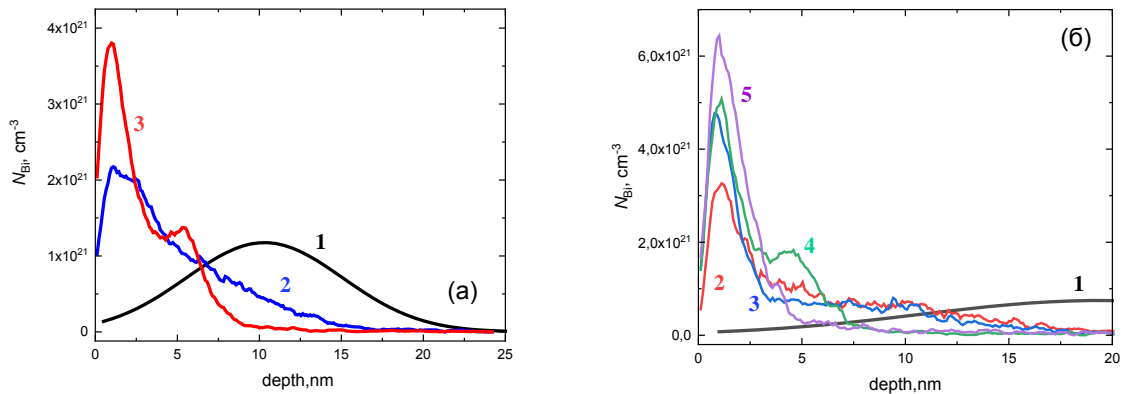


Рис. 1. Расчетные (кривые 1) и экспериментально определенные профили распределения висмута по глубине: (а) имплантация с ускоряющим напряжением 30 кВ, дозой $1.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до отжига (кривая 2) и после ИЛО с $P = 240 \text{ мДж/см}^2$ (кривая 3); (б) имплантация с ускоряющим напряжением 80 кВ, дозой $1.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до отжига (кривая 2), после БТО (кривая 3) и после ИЛО с плотностью энергии 250 (кривая 4) и 400 мДж/см² (кривая 5).

Исследованы оптические свойства образцов GaAs, облученных ионами Вi. Спектры отражения для структур с имплантацией при 30 кВ показаны на рис. 2.

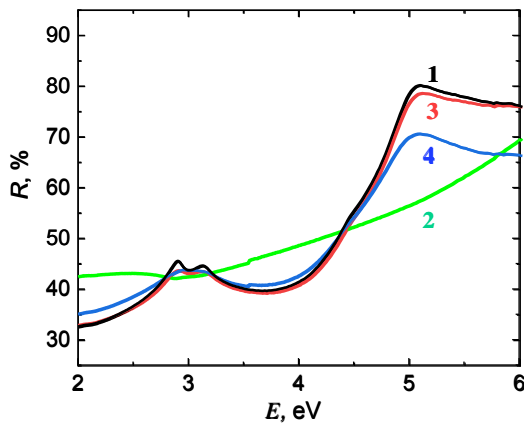


Рис.2. Спектры отражения: монокристаллического GaAs (1) и образцов GaAs, облученного ионами Вi с ускоряющим напряжением 30 кВ: после имплантации (2), БТО (3) и ИЛО (4) с $P = 240 \text{ мДж/см}^2$.

Спектр отражения монокристаллического GaAs содержит характерные особенности в виде дуплетного максимума при энергиях кванта 2.90 и 3.14 эВ и максимума при ~ 5 эВ. После имплантации спектр отражения представляет собой бесструктурную зависимость от энергии кванта, что свидетельствует о полной потере дальнего порядка (аморфизации) в приповерхностной области облученного GaAs. После проведения как термического, так и лазерного отжига кристаллическая

структура практически восстановлена, лишь недостаточное разрешение пиков вблизи 3 эВ свидетельствует об остаточных радиационных дефектах.

На рис. 3 приведены спектры пропускания облученного ионами GaAs(001); в этих экспериментах использовались пластины с двухсторонней полировкой.

Можно сделать вывод, что при введении висмута край поглощения сдвигается в длинноволновую область. Оцененные по спектрам значения ширины запрещенной зоны для GaAs с висмутом дают $E_g \approx 1.398$ эВ при комнатной температуре, что меньше, чем 1.42 эВ для монокристаллического GaAs. Оценка по данным [1] эффективной концентрации висмута, которая влияет на край поглощения, дает величину ≈ 1 ат.%.

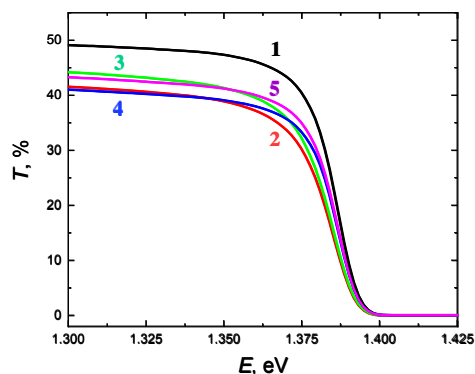


Рис.3. Спектры пропускания исходного GaAs (1) и облученных Вi образцов после БТО – дозы ионов $8 \cdot 10^{14}$ (2) и $2.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (3) и ИЛО с $P = 250$ (кривая 4) и 400 мДж/см^2 (5).

При обсуждении представленных результатов сначала следует понять причины отклонения профилей имплантированного Вi от расчетных. Обратим внимание на подобие поведения примеси («подтягивание» профиля Вi к поверхности) при отжиге и в процессе имплантации. Это может быть свидетельством того, что в процессе импульсного ионного облучения в приповерхностном слое GaAs происходит значительный нагрев, а при последующем охлаждении концентрация атомов Вi превышает предел твердотельной равновесной растворимости, соответствующей промежуточной температуре, и они сегрегируют к поверхности. Маловероятно, что атомы Вi в приповерхностном слое после имплантации занимают узлы решетки GaAs. Видимо, они вступают в химическое взаимодействие с кислородом воздуха и в виде оксидов включаются в прозрачный естественный окисел GaAs.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-29-00312) и при поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

[1] A.R. Mohmad, F. Bastiman, C.J. Hunter, R.D. Richards, S.J. Sweeney, J.S. Ng, J.P.R. David, B.Y. Majlis, Phys. Stat. Solidi B, 251 (2014) 1276.

[2] R.N. Kini, A. Mascarenhas., Bismuth-Containing Compounds, Springer, 2013, P.181.

[3] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E.C. Young, T. Tiedje, Phys. Rev. Lett., **97** (2006) 067205

[4] I.G. Brown, The Physics and Technology of Ion Sources, New York: Wiley, 1989.

[5] X. Риссел, М. Руге, Ионная имплантация, М.: Наука, 1983, С.78.

ЛЕГИРОВАНИЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ИОНАМИ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ DOPING OF GALLIUM ARSENIDE WITH IONS OF GROUP IV ELEMENTS

А.В. Здравейцев¹, Ю.А. Данилов¹, А.В. Мурель², Н. Boudinov³

A.V. Zdoroveyshchev¹, Yu.A. Danilov¹, A.V. Murel², H. Boudinov³

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина,
23/3, Нижний Новгород, 603022, Россия, zdorovei@nifti.unn.ru

² Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950, Россия

³ Institute of Physics, Federal University of Rio Grande do Sul, av. Bento Goncalves, 9500,
Porto Alegre, RS, 91501-970, Brazil

The electrical properties of GaAs layers obtained by implantation of ions of group IV elements: C, Si, and Ge, which are classified as amphoteric, have been experimentally studied. It is shown that the highest electrical activation after rapid thermal annealing is exhibited by Si atoms, while with an increase in radiation disorder (Ge^+) or its decrease (C^+), the carrier concentration is relatively low.

Общепринято считать [1], что атомы элементов IV группы Периодической системы являются амфотерными примесями в полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, т.е., могут располагаться в узлах обеих подрешеток. В эпитаксиальных технологиях GaAs структур обычно используют кремний для формирования слоев n-типа, реже используют углерод для акцепторного легирования и практически не используется германий. Отметим, что коэффициенты диффузии этих примесей в GaAs невысоки при типичных температурах процессов, что является несомненным их достоинством.

Известно [1], что для амфотерных примесей в GaAs существует проблема, заключающаяся во взаимозависимости доли электрически активных атомов IV группы от разупорядочения (концентрации и вида дефектов) кристалла, а сама концентрация дефектов зависит от содержания и типа примеси. Естественно полагать, что процессы легирования и активации примесей элементов IV группы будут сильно зависеть от метода их введения. При эпитаксиальном легировании GaAs, которое обычно происходит в почти равновесных условиях при температурах порядка 600 – 700°C и при подаче избыточного мышьяка, процесс протекает при минимальном количестве дефектов. Другая картина должна наблюдаться при ионном легировании, когда в ходе

внедрения образуется много радиационных дефектов, для устранения которых необходим отжиг. При этом процесс активации (встраивания в кристаллическую решетку GaAs) атомов IV группы происходит в условиях повышенных концентраций точечных дефектов, в первую очередь, вакансий, междоузельных атомов и антиструктурных дефектов. И эти два процесса – отжиг точечных дефектов и активация имплантированных атомов – идут параллельно, влияя друг на друга. Ясно, что количество образующихся при имплантации дефектов зависит от массы ионов: их количество будет минимальным для легких ионов C и максимальным (вплоть до аморфизации GaAs при небольших дозах) для Ge. Представляет значительный интерес проведение сравнительного исследования активации примесей IV группы при варьировании условий имплантации и термического отжига.

В данной работе исходным материалом служили пластины i-GaAs (100). Энергия имплантируемых ионов варьировалась в диапазоне 150 - 3000 кэВ (ускорители HVE и Tandetron – Institute of Physics, UFRGS, Brazil). Облучение ионами проведено в условиях, минимизирующих осевое и плоскостное каналирование. Быстрый (10 с) термический отжиг (БТО) образцов выполнялся в потоке аргона без покрытия, причем имплантированная сторона образцов находилась в контакте с кремниевым держателем-подложкой. Методы исследования включали: измерения эффекта Холла и получение профилей носителей в слоях с помощью электрохимического C-V метода.

Имплантация самых тяжелых ионов Ge^+ была выполнена при энергии 2400 кэВ. Использованы дозы имплантации (D) от 10^{13} до 2×10^{14} см^{-2} . При дозе 10^{13} см^{-2} электрическая активация атомов Ge происходит только в результате отжига при 1000°C , а для доз 5×10^{13} и 2×10^{14} см^{-2} – начиная с температуры отжига (T_a) 800°C . Во всех случаях наблюдался электронный тип проводимости. Слойная концентрация электронов возрастала монотонно с увеличением T_a от 800 до 1000°C , достигая значения 1.3×10^{13} см^{-2} при максимальной из использованных доз. Коэффициент электрической активации (отношение слоевой концентрации электронов к дозе имплантации) снижался от 30 до 7 % при увеличении дозы имплантации. Максимальная эффективная подвижность носителей достигала 3300 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T_a = 850^\circ\text{C}$ и $D = 5 \times 10^{13}$ см^{-2} и снижалась как при увеличении температуры БТО, так и дозы.

После отжига слоев, облученных ионами $^{28}\text{Si}^+$, также во всех случаях наблюдался n-тип проводимости. Слойное сопротивление монотонно уменьшалось с ростом T_a и достигало минимальных значений при максимальной из использованных доз (2×10^{14}

см⁻²). На рисунке 1 показаны зависимости слоевой концентрации электронов (n_s) от температуры БТО. Отметим, что максимальное значение n_s составляет 9.8×10^{13} см⁻².

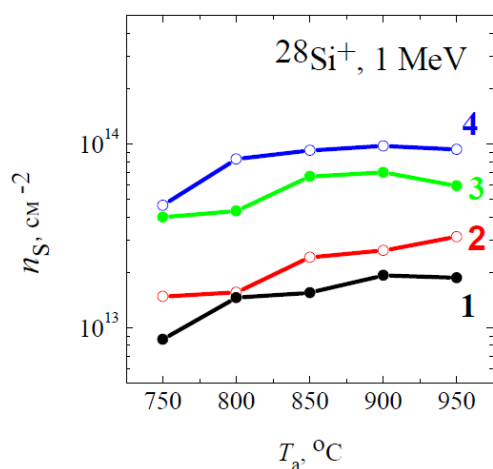


Рисунок 1. Зависимость слоевой концентрации электронов в слоях GaAs, облученных ионами Si⁺ с энергией 1000 кэВ от температуры отжига при разных дозах, см⁻²: 1 - 2×10^{13} , 2 - 5×10^{13} ; 3 - 1×10^{14} ; 4 - 2×10^{14} .

На рисунке 2 показаны профили концентрации электронов в легированных кремнием слоях GaAs после отжига при разных температурах. Отметим две особенности: во-первых, максимум концентрации носителей располагается ближе к поверхности, чем рассчитанное программой SRIM-2008 значение среднего проецированного пробега (0.83 мкм). Пик концентрации электронов практически совпадает с рассчитанным максимумом распределения радиационных дефектов (0.71 мкм). Это может свидетельствовать о том, что в активации атомов Si определенную положительную роль играют вакансии. Во-вторых, с ростом температуры отжига объемная концентрация электронов увеличивается и достигает значения 8×10^{17} см⁻³. Эти значения также типичны для имплантации Si⁺ в GaAs с невысокими энергиями и длительными термическими отжигами [2,3].

Это значение почти в 8 раз превышает величину, полученную для имплантации Ge⁺. Коэффициент электрической активации атомов кремния возрастает с увеличением температуры отжига, достигая 93 % при $T_a = 950^\circ\text{C}$ и дозе 2×10^{13} см⁻², и уменьшается с ростом D . Отметим, что подвижность электронов в слоях GaAs:Si также выше, чем в слоях GaAs:Ge. Максимальное значение подвижности электронов составило 4015 см²/В·с для случая имплантации с дозой 10^{13} см⁻² и отжиге с $T_a = 750^\circ\text{C}$.

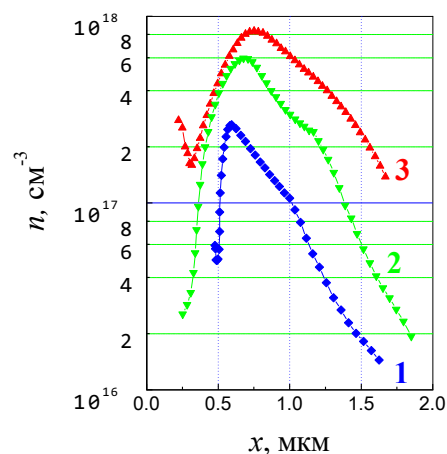


Рисунок 2. Профили концентрации электронов, полученные электрохимическим C-V методом, в GaAs, облученном ионами Si⁺ с энергией 1000 кэВ и дозой 2×10^{14} см⁻² с последующим отжигом при: 1 – 750; 2 – 800; 3 – 950°C.

Электрическая активность имплантированного углерода проявляется при использовании температур быстрого отжига $> 700^\circ\text{C}$. При всех условиях легирования слои имели дырочный тип проводимости. Как показано на рисунке 3, слоевая концентрация дырок (p_s) при увеличении дозы стремится к насыщению на уровне $4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Характерно, что значительное увеличение дозы имплантации на участке насыщения приводит лишь к незначительному уменьшению подвижности дырок.

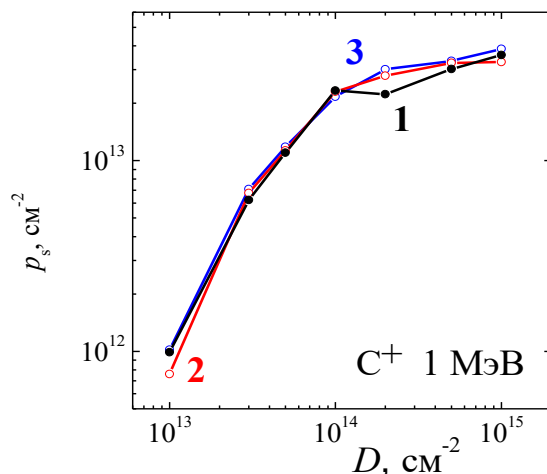


Рисунок 3. Дозовая зависимость слоевой концентрации дырок в слоях GaAs, облученных ионами C^+ с энергией 1000 кэВ и отожженных при $T_a = 850$ (кривая 1), 900 (кривая 2) и 950°C (кривая 3).

увеличиться рассеяние на заряженной примеси (для вышеприведенного примера концентрация заряженных рассеивающих центров должна была бы возрасти в 5 раз).

Заметим, что слишком большая концентрация дефектов при имплантации (Ge^+) или слишком маленькая (C^+) не приводят к хорошим условиям электрической активации амфотерных примесей (как это получилось в случае Si^+). Для повышения коэффициента электрической активации имплантированного углерода выходом может быть дополнительное дефектообразование перед отжигом (например, имплантация при пониженных температурах).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-29-00312) и программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

[1] В.И. Фистуль. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. М.: Физматлит, 2004.

[2] Арсенид галлия в микроэлектронике. Под ред. Н. Айнспрука, У. Уиссмана. М.: Мир, 1988.

[3] Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. Ионное легирование полупроводников. М.: Энергия, 1975.

В частности, для температуры отжига 900°C и доз имплантации 2×10^{14} и $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ получены значения $p_s = 2.8 \times 10^{13}$ и $3.3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, соответственно, а подвижность уменьшилась с 210 до $185 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Аналогичные изменения наблюдались и для других температур отжига. Это говорит о том, что атомы С входят только в узлы мышьяка в GaAs, т.к. при вхождении дополнительного углерода в подрешетку галлия должно было бы значительно

**РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ,
НАВЕДЕННЫХ ПОТОКАМИ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ МАГНИЯ**
**RADIATION DEFECTS IN ALKALI HALIDE CRYSTALS INDUCED BY FLUXES
OF ACCELERATED MAGNESIUM IONS**

Н.А. Иванов¹, С.А. Небогин¹, В.Л. Паперный² Л.И. Брюквина³

N.A. Ivanov¹, S.A. Nebogin¹, V.L. Paperny², L.I. Bryukvina³

¹*Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул.*

Лермонтова 83, 664074, Иркутск, Россия, ivnik@istu.edu

²*Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса 1, 664003, Иркутск,*

Россия

³*Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, ул. Лермонтова 130А,*

664033, Иркутск, Россия, baikal@ilph.irk.ru

LiF, NaCl, and KCl crystals were irradiated with accelerated Mg ions having an average energy of ~ 80 keV and an average current density in the ion beam of $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$. The irradiation dose varied from 2.2×10^{16} to 7.5×10^{16} ion/cm². In a thin near-surface layer about 60–100 nm thick, magnesium nanoaggregates and color centers were formed. The optical characteristics of the induced centers after thermal annealing and X-ray irradiation of the samples are studied. The nature of nanosized magnesium centers is discussed.

Щелочногаллоидные кристаллы (ЩГК) LiF, NaCl, KCl и KBr, легированные примесью магния (Mg), демонстрируют появление центров, связанных с примесью Mg, поглощающих в УФ области спектра (275–330 нм), природа которых до сих пор уверенно не установлена. В нашей работе изучаемые центры наводятся в беспримесных кристаллах вследствие ионной имплантации ионов магния. В работах авторов [1,2] данные центры появлялись в легированных магнием ЩГК после некоторых процедур, включая оптическое обесцвечивание, термообработку и облучение ионизирующими излучениями. Одинаковый диапазон оптического поглощения в случае ионной имплантации и в случае легированных магнием кристаллов позволяет предполагать сходство природы центров.

Центры с полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}=276$ нм, наблюдающиеся в имплантированных магнием кристаллах LiF, давно изучаются, и природа их, как наночастиц магния, установлена достаточно уверенно [2-4]. Однако в других ЩГК, имплантированных магнием, поведение центров с полосой в области 300-330 нм при различных обработках

(термический отжиг, рентгеновское облучение) не дает возможности однозначно интерпретировать их как наночастицы магния.

Методы и материалы исследования

Кристаллы LiF, NaCl, KCl и KBr, выращенные методом Киропулоса, облучались ионами Mg с помощью импульсного компактного источника ускоренных ионов со средней энергией ~80 кэВ и средней плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см². Дозы облучения находились в диапазоне от $2,2 \times 10^{16}$ до $7,5 \times 10^{16}$ ион/см². Наночастицы и центры окраски (ЦО) формировались в тонком приповерхностном слое толщиной порядка 60–100 нм. УФ и видимые спектры оптического поглощения измерялись с помощью спектрометра Shimadzu UV-3600 при комнатной температуре. Облучение кристаллов рентгеновским излучением производилось с помощью трубки 60 кВ, 50 мА в течение двух минут.

Термический отжиг кристаллов LiF, NaCl и KCl, имплантированных ионами Mg

На рис. 1 представлены оптические спектры поглощения отожженных кристаллов NaCl и KCl.

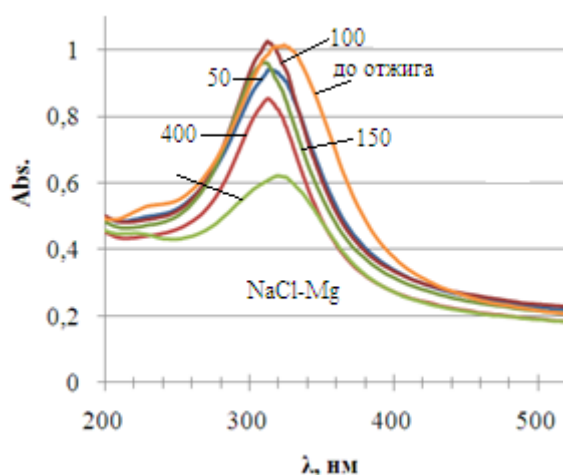


Рис. 1а. Оптические спектры поглощения отжигаемых кристаллов NaCl-Mg. Цифры около кривых - температура отжига (в °С).

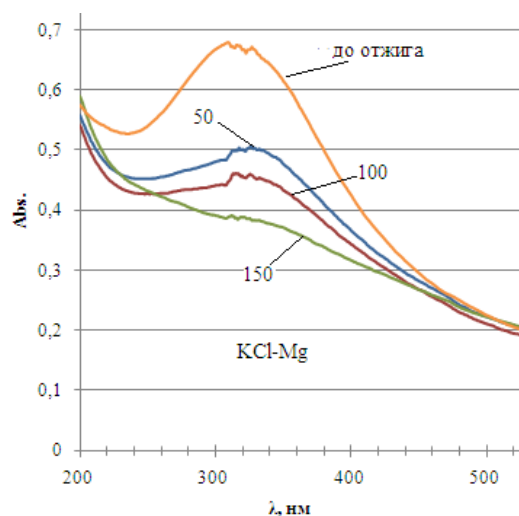


Рис. 1б. Оптические спектры поглощения отжигаемых кристаллов KCl-Mg. Цифры около кривых – температура отжига (в °С).

В таблице 1 и 2 представлены температура отжига, максимумы относительных интенсивностей и длин волн полос поглощения центров ~ 300–330 нм в спектре кристаллов NaCl, KCl и полосы ~ 274–278 нм в спектре кристалла LiF.

Таблица 1. Температура отжига, максимумы относительных интенсивностей и длин волн полос поглощения центров 300–330 нм в спектрах кристаллов NaCl и KCl.

NaCl-Mg											KCl-Mg			
Т°С	до отжига	50	100	150	200	250	300	350	400	450	до отжига	50	100	150

λ_m , нм	320	312	311	306	304	304	304	307	311	318	315	325	328	336
I_m , отн.е.д	1.01	0.94	1.02	0.96	0.96	0.97	0.95	0.91	0.84	0.62	0.67	0.5	0.45	0.38

Таблица 2. Температура отжига, максимумы относительных интенсивностей и полос поглощения центров 274–275 нм кристаллов LiF.

Т°С	до отжига	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
λ_m , нм	274	276	275	275	276	276	277	277	278	277	276	276
I_m , отн.ед	2.24	2.06	2.16	2.05	2.05	1.99	1.8	1.6	1.5	1.3	1.05	0.9

Таблица 1 демонстрирует уменьшение интенсивности и сдвиг максимума полосы поглощения при $\lambda_{\text{макс.}} = 320$ нм в кристалле NaCl-Mg. Таким образом, высокочастотный сдвиг полосы 320 нм до 304 нм при отжиге до 300 °С, а затем возврат к 318 нм при 450 °С с уменьшением интенсивности означает, что полоса 320 нм в NaCl-Mg состоит из двух перекрывающихся полос. Эти полосы принадлежат двум типам магниевых центров, имеющих разную динамику поведения в процессе отжига. В KCl-Mg полоса магниевых агрегатных центров при 315 нм в процессе отжига претерпевает последовательный сдвиг в сторону длинных волн и уменьшение интенсивности, что соответствует укрупнению магниевых агрегатов. При 150 °С полоса имеет $\lambda_{\text{макс.}} = 336$ нм, который значительно отличается от исходного ($\lambda_{\text{макс.}} = 315$ нм). Полоса поглощения магниевых центров исчезает из спектра кристалла KCl-Mg при увеличении температуры отжига до 250°С и выше.

Рентгенизация кристаллов NaCl и KCl, имплантированных ионами Mg

На рис. 2. и 3. представлены спектры оптического поглощения кристаллов NaCl и KCl, имплантированных Mg ионами, до и после рентгеновского облучения. На рисунках 2 и 3 указаны типы центров окраски, образованных после облучения. Среди них наблюдаются дырочные центры (V-типа) и электронные центры (F, F₂, R₁ и R₂).

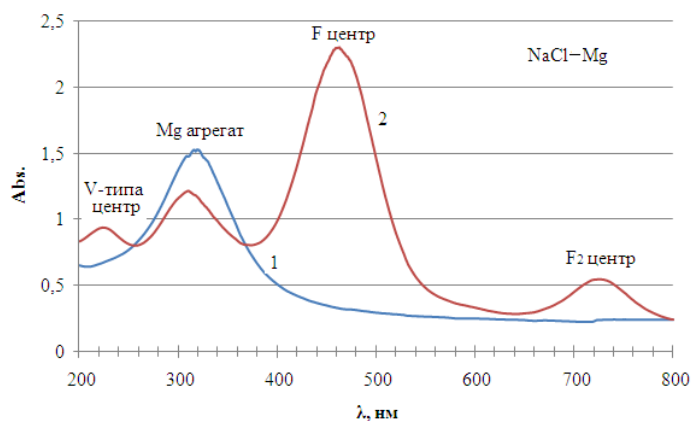


Рис. 2. Оптические спектры поглощения NaCl кристалла, имплантированного ионами магния до (1) и после (2) рентгеновского облучения в течение 2 мин, 60 kV, 50 mA.

Изменения, происходящие в тонком имплантированном слое при рентгеновском облучении, свидетельствуют о том, что интенсивность поглощения Mg агрегатов уменьшается. Это ставит под сомнение их природу как магниевых наночастиц.

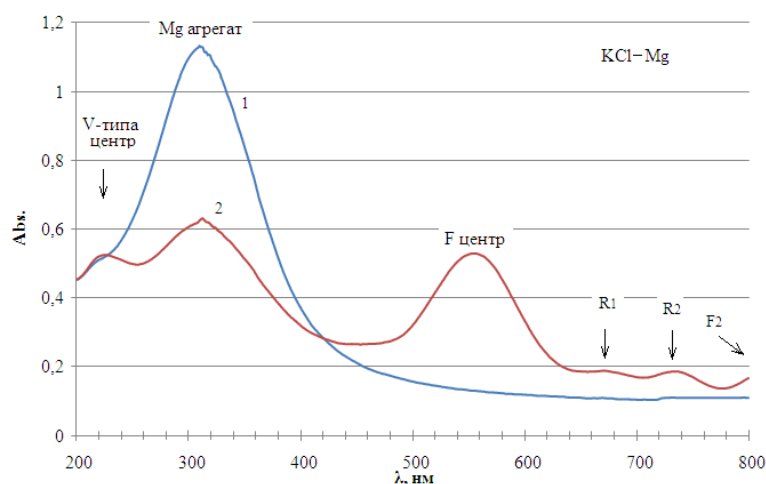


Рис. 3. Оптические спектры поглощения KCl кристалла, имплантированного ионами магния до (1) и после (2) рентгеновского облучения в течение 2 мин, 60 kV, 50 mA.

Вероятно, Mg агрегаты в NaCl и KCl, имплантированных Mg ионами, состоят ионов и атомов Mg рядом с анионными и катионными (V_a^+ и V_c^-) вакансиями, которые при рентгенизации участвуют в образовании ЦО, уменьшая концентрацию Mg агрегатов.

[1] R. Voszka, A. Watterich. Phys. Stat. Sol. (b) 55 (1973) 787.

[2] A.T. Davidson, J.D. Caminst, A.M.J. Raphuthi, A.G. Kozakiewicz, E.J. Sendezera, T.E. Derry. J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995) 3211.

[3] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo, M. Sorokin, A. E. Volkov, R. Neumann, C. Trautmann. Phys. Rev. B 76, (2007) 054114.

[4] Н.А. Иванов, В.Л. Паперный, С.А. Небогин, Л.И. Брюквина. Материалы XXVI Международного симпозиума «Нанозифика и наноэлектроника», Нижний Новгород, Россия. 1 (2022) 453.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ТИТАНА В КРЕМНИЙ В УСЛОВИЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПУЧКА НА ПОВЕРХНОСТЬ*

А.И. Иванова¹, Д.О. Вахрушев¹, О.С. Корнева¹, А.В. Гурулев¹, Д.Д. Ефимов²,
А.А. Чернышев³

INVESTIGATION OF HIGH-INTENSITY IMPLANTATION OF TITANIUM IONS INTO SILICON UNDER THE ENERGY IMPACT OF A BEAM ON A SURFACE*

A.I. Ivanova¹, D.O. Vakhrushev¹, O.S. Korneva¹, A.V. Gurulev¹, D.D. Efimov²,
A.A. Chernyshev³

1 ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, проспект Ленина, дом 30, г. Томск, Российская Федерация, bai@tpu.ru

2 ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», 236041, ул. А. Невского, дом 14, г. Калининград, Российская Федерация.

3 ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, проспект Ленина, дом 36, г. Томск, Российская Федерация.

This work is devoted to the study of the features and regularities of the realization of the synergy of high-intensity implantation of titanium ions into silicon with energy impact on the surface of a submillisecond ion beam. It has been shown for the first time that the synergy of high-intensity ion implantation and the energy impact of a high power density ion beam makes it possible to increase the depth of ion doping from fractions of a micron to 6 microns by changing the irradiation duration in the range from 0.5 to 60 min.

Развитие методов глубокого ионного легирования приповерхностных слоёв полупроводниковых материалов, а также металлов и сплавов благодаря усилению радиационно-стимулированной диффузии в условиях, когда глубокие слои облучаемого образца не подвергаются значительному температурному воздействию, представляет значительный интерес для практической реализации технологий направленного улучшения эксплуатационных свойств деталей и изделий различного назначения. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей и

закономерностей реализации синергии высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в несколько сотен mA/cm^2 с одновременным энергетическим воздействием на поверхность пучка ионов субмиллисекундной длительности с плотностью мощности, достигающей нескольких десятков kW/cm^2 .

При исследовании в качестве образцов использовались полированные кремниевые пластины размером $40 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщиной 380 мкм. Сверхвысокодозовая имплантация ионов титана в условиях частичного прогрева всего образца ионным пучком и существенного импульсного нагрева поверхности обеспечивало диффузионное легирование кремния титаном в зависимости от времени и флюенса облучения.

Методами РОР альфа-частиц, просвечивающей электронной микроскопией и рентгенофазовым анализом исследованы концентрация и пространственное распределение имплантированного титана, микроструктура и фазовый состав ионно-легированных слоев.

Показано, что в зависимости от режимов облучения, отличающихся частотой импульсов формирования ионного пучка или энергией ионов, реализуются три варианта ионно-плазменной обработки поверхности кремния. При частоте импульсов 1 имп./с имеет место режим ионно-ассистированного осаждения покрытия. Увеличение частоты импульсов ионного пучка до 2 имп./с сопровождается переходом в режим высококонцентрационной имплантации, позволяющей увеличить концентрацию имплантированных атомов благодаря частичной компенсации ионного распыления осаждением металлической плазмы. Дальнейшее увеличение частоты импульсов ионного пучка сопровождалось уменьшением влияния плазмы на динамику накопления имплантируемой примеси и увеличением энергетического воздействия ионного пучка.

Результаты обработки спектров РОР позволили установить закономерность изменения толщины титанового покрытия на кремниевой мишени в зависимости от времени ионно-ассистированного осаждения плазмы титана. Показано, что ионно-плазменная обработка в течение 30 с приводит к формированию ионно-легированного слоя с толщиной в несколько десятков нанометров. Концентрация титана в слое немного больше 30 ат.% подтверждает, что в начале облучения превалирует имплантация, а не осаждение покрытия. Увеличение времени облучения приводит к формированию покрытия с пропорциональным ростом его толщины.

Показано, что при увеличении частоты импульсов в два раза с 1 до 2 имп./с меняется режим ионно-плазменной обработки кремния. Интенсивности ионного пучка

в этом случае уже достаточно для ионного распыления осаждаемой между импульсами пленки титана. Исследования, выполненные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, показали, что в этом режиме облучения концентрация титана в приповерхностном имплантированном слое оказывается очень высокой. Это приводит к формированию протяженного приповерхностного слоя, содержащего около 60 ат.% титана и 40 ат.% кремния. Высокая концентрация титана обусловлена высококонцентрационным режимом ионной имплантации. Осаждение плазмы титана в промежутках между импульсами ионного пучка приводит к уменьшению эффективного коэффициента ионного распыления облучаемой поверхности. Уменьшение ионного распыления мишени, в свою очередь, способствует увеличению концентрации имплантируемых атомов.

Увеличение частоты импульсов ионного пучка до 3-4 имп./с при сохранении средней энергии ионов, длительности импульсов и плотности ионного тока способствовало переходу от высококонцентрационной имплантации к режиму, когда осаждение плазмы играет заметно меньшую роль.

Впервые показано, что синергия высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка ионов высокой плотности мощности, на примере имплантации титана в кремний, обеспечивает возможность роста глубины ионного легирования от долей мкм до 6 мкм за счет увеличения времени облучения от 0,5 до 60 мин.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10061, <https://rscf.ru/project/22-79-10061/>.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ
КРЕМНИЯ ИОНАМИ C₆₀
SIMULATION OF SURFACE EFFECTS IN Si UNDER C₆₀ ION BOMBARDMENT**

К.П. Карасев^{1,2}, Д.А. Стрижкин², В.Е.Пуха³, А.И.Титов², П.А. Карасев²
К.Р. Karasev^{1,2}, D.A. Strizhkin², V.E.Pukha³, A.I.Titov², P.A. Karaseov²

¹*Алферовский университет, С.-Петербург*

²*С.-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, С.-Петербург*

³*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка*

Effect of 2-14 keV C₆₀ ion irradiation on Si surface at 0-1000 K is investigated by MD simulation using Tersoff-ZBL interatomic potential. Single impact events and cumulative irradiations are considered. Surface relief formation and sputtering yield shows nonlinear dependence on ion energy and target temperature. MD results would be compared to experimental data on Si surface morphology change and carbon film growth by C₆₀ ion beam.

Облучение поверхности мишени ускоренными ионами позволяет контролируемо изменять её рельеф, модифицировать приповерхностные свойства внедряя атомы и создавая дефекты в тонком приповерхностном слое. Кроме того, существует целый ряд методов исследования свойств приповерхностных слоев, основанных на ионном облучении, например, вторичная ионная масс-спектрометрия. Помимо одноатомных ионов для облучения можно применять и кластерные, состоящие из довольно большого числа атомов. Механизмы взаимодействия и результаты бомбардировки, наблюдаемые при использовании кластерных ионов, существенно отличаются от таковых при падении атомарных. При изучении состава крупных биологических комплексов и других макромолекулярных мишеней методом вторичной ионной масс-спектрометрии кластерное распыление позволяет значительно лучше сохранять исходную структуру распыляемых молекул. Также, при распылении кластерами образуется более, чем на 3 порядка больше вторичных ионов, чем при облучении одиночными ионами Ga. Большая эффективность распыления достигается, в частности, при облучении поверхности ионами C₆₀ [1]. Также, в результате бомбардировки происходит модификация поверхности, например формирование нанопроводов [2] и других регулярных узоров на поверхности [3]. Перечисленные явления возникают в момент падения иона на поверхность подложки, когда при ударе в результате передачи энергии иона атомам мишени происходит ряд очень быстрых (до нескольких пикосекунд) процессов. Для их изучения удобно использовать метод молекулярно-динамического (МД) моделирования, поскольку приборов с достаточным временным разрешением не

существует. В настоящей работе продолжаются начатые ранее [4, 5] исследования эффектов, имеющих место при падении ионов C_{60} на поверхность кремния.

Анализ падения ионов фуллерена на поверхность монокристалла кремния проводился методом МД моделирования с помощью свободно распространяемого пакета Lammps [6]. Исходная система состояла из кремниевой мишени с открытой поверхностью (100) и расположенной над ней молекулой фуллерена. Для описания всех типов межатомных взаимодействий использовался эмпирический потенциал Терсоффа, совмещенный для описания столкновения частиц с высокой энергией с ZBL потенциалом. Монокристалл кремния размерами $39 \times 39 \times 31$ элементарных ячеек ($21 \times 21 \times 17$ нм, 403200 атомов) был окружен с боковых и нижней сторон термостатом Берендсена шириной в 1 элементарную ячейку. Нижние 3 слоя атомов были зафиксированы. В латеральных направлениях ячейки использовались периодические граничные условия. Начальная энергия ионов фуллерена варьировалась в диапазоне от 2 до 15 кэВ, исходная температура подложки равнялась 0, 300, 700 и 1000 К. В зависимости от энергии молекулы, время расчета одного события составляло от 5 до 15 пс. Для каждого значения энергии и температуры моделировалось 50 независимых случаев падения, в каждом из которых начальное положение фуллерена по поперечным координатам выбиралось случайным образом в пределах $\pm 5 \text{ \AA}$ вокруг центральной точки поверхности. Анализируемые параметры: количество вакансий, глубина и площадь открытия кратера, высота и средний радиус бруствера, распыленные частицы (по составу, энергиям, направлениям вылета).

Для моделирования дозовых эффектов облучения проведен также кумулятивный расчет последовательного падения ионов C_{60} на поверхность мишени. В конце расчета каждого падения производилось термостатирование всего объема кристалла до начальной температуры. Распыленные частицы анализировались по составу, энергиям и углам вылета, и удалялись из расчетной ячейки. После этого добавлялся следующий ион фуллерена, смещенный на малое случайное расстояние в горизонтальных направлениях, и процесс повторялся. Чтобы исключить попадание ионов в термостат, зона облучения была ограничена средней областью кристалла размером 10×10 элементарных ячеек. При этом 100 упавших ионов фуллерена эквивалентны двум монослоям и дозе облучения $3.4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В дополнение к указанным выше параметрам анализировалась шероховатость и атомарный состав облученной области.

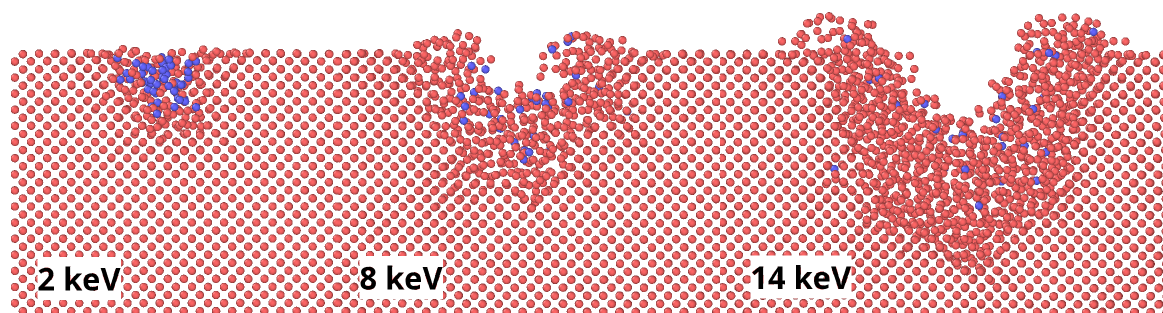


Fig.1 Cross section of a Si target (10 nm width) after single C_{60} impact event at 0K.

При падении одиночной молекулы C_{60} она начинает смещать атомы кремния, формируя вакансии и междоузлия, и разрушаться, теряя свою форму. Через ~ 0.5 пс количество атомов, смещенных со своих мест, достигает максимума, а затем уменьшается и выходит на некоторое установившееся значение. При этом часть атомов «выплескивается» над поверхностью мишени и формирует бруствер вокруг кратера. С увеличением энергии C_{60} , глубина кратера увеличивается практически линейно. Радиус бруствера сублинейно растет с увеличением энергии фуллерена. При низких энергиях падающих ионов зависимости значений исследуемых параметров от температуры в пределах статистических ошибок не обнаружено. Однако, начиная с 12 кэВ средний радиус бруствера при температурах 700 и 1000 К оказывается больше, чем при 0 и 300 К. Также, с ростом температуры уменьшаются высота и средняя глубина кратера. Таким образом, в этом случае температура оказывает влияние на процессы перестроения смещенных частиц при термализации разогретой области вокруг места падения молекулы фуллерена.

При моделировании одиночных падений (на начальном этапе облучения) большая часть атомов углерода проникает в кристалл, образуя связи с атомами кремния. С ростом энергии C_{60} распределение внедренных атомов по глубине становится более равномерным. Средний радиальный разброс внедренного углерода растет с ростом энергии падения. Рост температуры не приводит к видимым изменениям распределений.

В составе распыленных частиц наблюдаются, в основном, одиночные атомы кремния и углерода. Также появляются кластеры кремния (2, 3, 4 атома) и, в меньшем количестве, кластеры SiC, Si_2C и SiC_2 . Коэффициент распыления кремния растет практически линейно с увеличением энергии падающего иона, при этом угловое распределение распыленных частиц практически не меняется. Отражение углерода с увеличением энергии растет и достигает 6 атомов при 10 кэВ, после чего выходит на

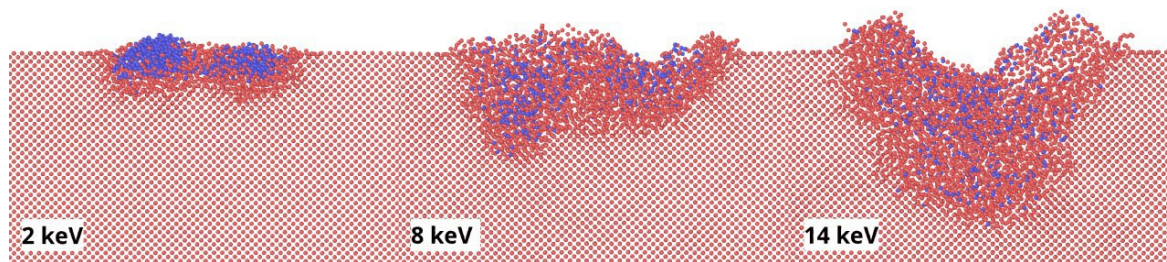


Fig.2 Cross section of a Si target after 30 cumulative C_{60} impact events at 0K.

насыщение. Изменение температуры, как и следовало ожидать, на распыление не влияет.

При последовательном падении большого числа молекул в облученной области на начальном этапе формируется лунка травления, дно которой имеет существенную шероховатость. С увеличением количества упавших ионов C_{60} приповерхностный слой все более насыщается углеродом с формированием карбидных связей. Рис. 2 показывает картину после моделирования 30 последовательных случаев падения молекул с энергиями от 2 до 14 кэВ. Видно, что при малых энергиях начинает расти углеродная пленка. С ростом энергии иона процесс формирования лунки травления продолжается дольше, и толщина формируемого переходного слоя оказывается существенно больше. Распыление атомов углерода нелинейно зависит от энергии падающего иона. Шероховатость облученной области оказывается ниже после бомбардировки при повышенной температуре. Также, повышение температуры подложки способствует более активному перемешиванию атомов углерода и кремния, в том числе и в области существенной концентрации углерода, создаваемой последовательными палениями ионов C_{60} .

Работа в СПбПУ выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

1. A.Wucher, J. Vac. Sci. Technol. B 36(3), 03F123 (2018)
2. O. Lozano, Q. Y. Chen, B. P. Tilakaratne et al., AIP Adv. 3, 062107 (2013)
3. U. Valbusa, C. Boragno, F. Buatier de Mongeot, J. Phys.: Condens. Matter 14, 8153 (2002)
4. D. Maciążek, M. Kański, Z. Postawa, Anal. Chem., 92, 7349 (2020)
5. К.П.Карасев, Д.А.Стрижкин, А.И.Титов, П.А.Карасев, Поверхность. 1, 74 (2023)
6. A.P.Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger et al. Comp. Phys. Comm. 271, 10817 (2022)

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ КРЕМНИЯ, ГИПЕРДОПИРОВАННЫХ
СЕЛЕНОМ: ЭФФЕКТЫ ЛАЗЕРНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
OPTICAL PROPERTIES OF Se-HYPERDOPED Si LAYERS: EFFECTS OF LASER
AND THERMAL TREATMENT**

Ф. Ф. Комаров^а, Л. А. Власукова^{*б}, О. В. Мильчанин^а, И. Н. Пархоменко^б,
Y. Berencen^в, А. Е. Альжанова^г, Тин Ван^б, J. Zuk^д
F. Komarov^а, L. Vlasukova^{*б}, O. Milchanin^а, I. Parkhomenko^б,
Y. Berencen^в, A. Alzhanova^г, Ting Wang^б, J. Zuk^д

^а *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского
государственного университета, Минск, Беларусь; komaroff@bsu.by*

^б *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; vlasukova@bsu.by*

^в *Центр им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф, Институт ионно-лучевой физики и
материаловедения, Дрезден, Германия; y.berencen@hzdr.de*

^г *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан;
aliya.alzhan@yandex.kz*

^д *Университет М. Кюри-Склодовской, Люблин, Польша; jotzet@hektor.umcs.lublin.pl*

Silicon layers with a selenium impurity concentration of up to 10^{21} cm⁻³, which exceeds the equilibrium solubility limit of this impurity in silicon by 4 orders of magnitude, have been obtained by high-dose ion implantation followed by pulsed laser annealing at pulse energy densities from 0.5 to 2.5 J /cm². The Rutherford backscattering of He⁺ ions showed that after laser annealing up to 70% of the implemented impurity atoms are localized at the sites of the silicon crystal lattice. The Si layers hyperdoped with selenium are characterized by increased (up to 45–55%) absorption in the spectral range of 1100–2400 nm. The theoretical evaluation of recrystallization processes of silicon layers amorphized by Se ions as well as dopants redistributions at the equilibrium thermal treatment was done.

Сейчас исследователи все чаще прибегают к радикальным подходам для реализации новых возможностей управления свойствами полупроводников. Одним из таких подходов является внедрение в полупроводники примесей в концентрациях, превышающих их равновесную растворимость (гипердопирование). По прогнозам, новые свойства гипердопированного кремния позволят существенно расширить области его применения [1]. В наноразмерном масштабе гипердопирование кремния бором, фосфором или халькогенами позволяет реализовать локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR) в среднем и дальнем ИК-диапазоне [2-4]. Гипердопирование кремния халькогенами или переходными металлами приводит к эффективному поглощению излучения в ближнем ИК-диапазоне. При ширине запрещенной зоны 1,12 эВ кремний является прозрачным в спектральном диапазоне длин волн более 1,1 мкм. Вследствие этого кремниевые фотодетекторы нечувствительны в области основных полос оптоволоконных телекоммуникационных систем: S (1,46–1,53) мкм, C (1,53–1,565) мкм и L (1,565–1,625) мкм [5], а кремниевые солнечные батареи пропускают инфракрасную часть солнечного спектра (1,1–3,0) мкм,

что составляет $\sim 30\%$ общего потока солнечной энергии [6]. Для халькогенов характерен низкий предел равновесной растворимости ($\leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Увеличить концентрацию растворенной в кремнии примеси на несколько порядков позволяет использование импульсного лазерного отжига (ИЛО) [7].

Имплантация ионов селена в подложки Si p-типа проводилась в моно- (140 кэВ, $6,1 \times 10^{15}$ ион/см²) и полиэнергетическом режимах при комнатной температуре. В полиэнергетическом режиме энергия и флюенс ионов на первом и втором этапах имплантации составляли 220 кэВ и $1,45 \times 10^{16}$ ион/см² и 100 кэВ и $5,12 \times 10^{15}$ ион/см² соответственно. Часть образцов, вырезанных из имплантированных подложек, проходила процедуру отжига рубиновым лазером (длина волны 694 нм, длительность импульса 70 нс) при плотностях энергии в импульсе W в диапазоне $0,5 \div 2,5$ Дж/см² с оптико-пирометрической диагностикой *in situ* фазовых превращений. Определение концентрации внедренной примеси по глубине, доли атомов селена в узлах кристаллической решетки кремния и степени кристаллического совершенства имплантированных слоев проводилось путем компьютерного анализа спектров резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией 1,5 МэВ в режиме каналирования (channeling) и без него (random). На рисунке 1а в качестве примера приведен спектр РОР после ИЛО при $W = 2,0$ Дж/см², а на рисунке 1б - рассчитанные концентрационные профили Se в образцах после полиэнергетической имплантации и ИЛО при W в диапазоне $0,55 - 2,5$ Дж/см². В случае лазерного отжига с W в диапазоне $1,5 - 2,5$ Дж/см² в области концентраций Se $(8-9) \times 10^{20}$ ат./см³ (на глубинах 30–150 нм)

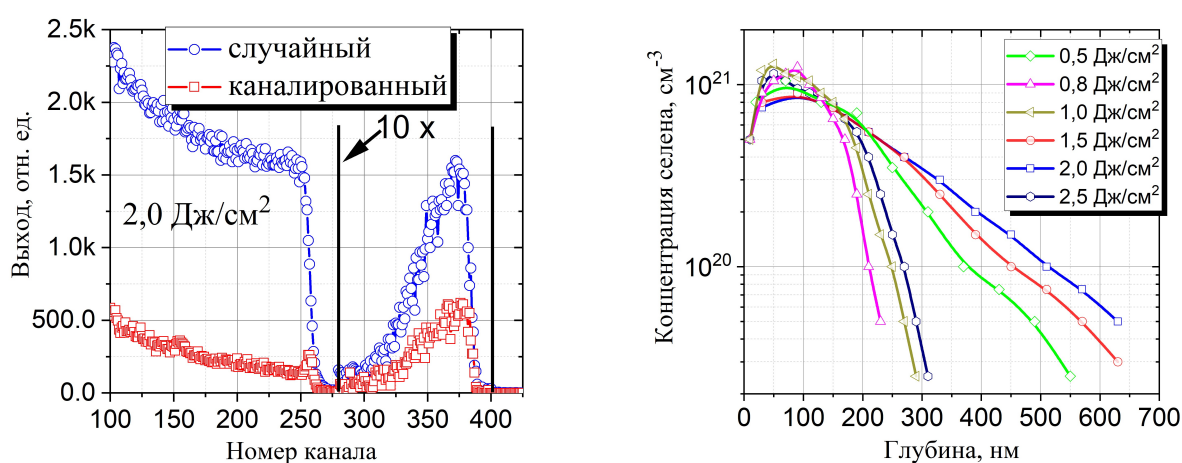


Рисунок 1 - Случайный и каналированный спектры РОР от Si после двойной имплантации Se (220 кэВ, $1,45 \times 10^{16}$ ион/см² + 100 кэВ, $5,12 \times 10^{15}$ ион/см²) и ИЛО при $W=2,0$ Дж/см² (а) и концентрационные профили атомов селена в слоях имплантированного кремния после ИЛО в различных режимах (б).

формируется плато в сочетании с диффузионными хвостами до глубин 500–600 нм. Существенное различие формы концентрационных профилей при W в диапазонах (0,55 – 1,0) и (1,5 – 2,5) Дж/см² обусловлено различием в значениях коэффициента диффузии S_e в твердой и жидкой фазе кремния.

В случае полиэнергетической имплантации ИК-поглощение (рисунок 2) после лазерного отжига увеличивается на 36–40%, причем для образцов после ИЛО при W в диапазоне 1,0–2,5 Дж/см² уровень поглощения отличается незначительно. Для образцов после моноэнергетической имплантации после ИЛО поглощение в ИК-области увеличивается от 10 до 30% в зависимости от плотности энергии в импульсе. Максимальным поглощением ~32 % характеризуется образцы после ИЛО при $W = 2,0$ или 2,5 Дж/см².

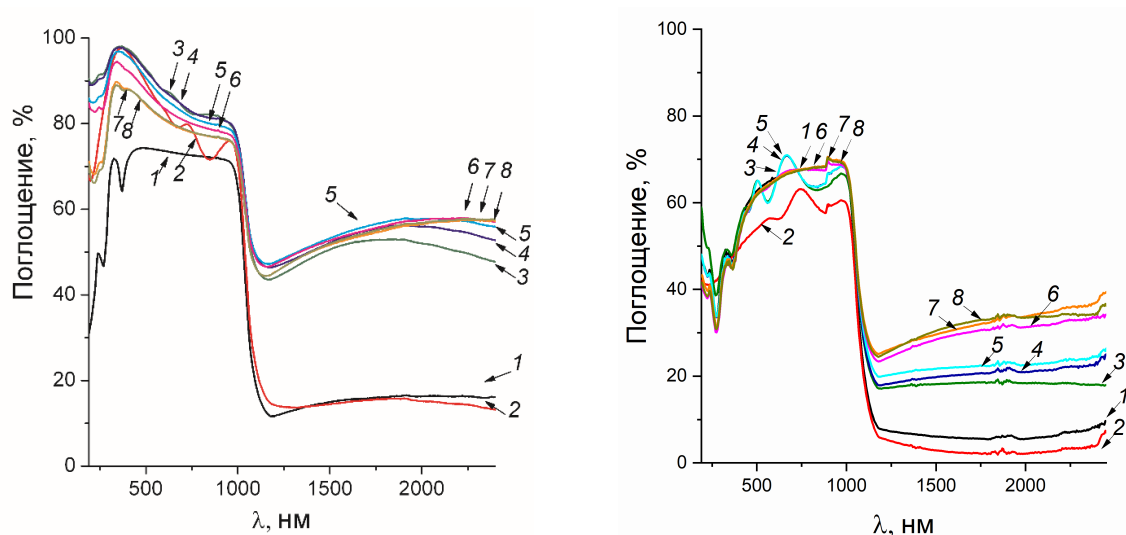


Рисунок 2 – Спектры поглощения образцов, имплантированных: (а) в режиме (220 кэВ, $1,45 \times 10^{16}$ ион/см² + 100 кэВ, $5,12 \times 10^{15}$ ион/см²) и (б) в режиме (140 кэВ, $6,1 \times 10^{15}$ ион/см²). 1 – исходный Si, 2 – сразу после имплантации, 3 – после ИЛО при $W=0,5$ Дж/см², 4 – $W=0,8$ Дж/см², 5 – $W=1,0$ Дж/см², 6 – $W=1,5$ Дж/см², 7 – $W=2,0$ Дж/см², 8 – $W=2,5$ Дж/см².

В спектре ФЛ исходного образца проявляются две слабые полосы при 1528 и 1415 нм, которые можно приписать линиям D1 и D2 дислокационной люминесценции соответственно. Лазерный отжиг импульсом с энергией $W = 1,5$ Дж/см² приводит к появлению в спектре слабой полосы при ~1190 нм (X-линия) и интенсивной узкой полосы при ~1240 нм (W-линия) с рядом ее фоновых реплик. X- и W-линии обычно связывают с межузельными или вакансионными кластерами в кремнии. Увеличение количество импульсов до трёх при данной энергии приводит к уменьшению интенсивности X- и W-линий, и увеличению интенсивности полос D1 и D2. Увеличение энергии в импульсе до 2 Дж/см² приводит к уменьшению интенсивности

дислокационных линий, тогда как W-линия проявляется очень слабо. С увеличением количества импульсов до трёх при данной энергии в импульсе W-линия исчезает полностью, тогда, как интенсивность линий дислокационной люминесценции, напротив, возрастает. На спектре образца, облученного импульсом с энергий 2,5 Дж/см², слабо проявляется только полоса дислокационной люминесценции D1, которая с увеличением количество импульсов при данной энергии незначительно увеличивается.

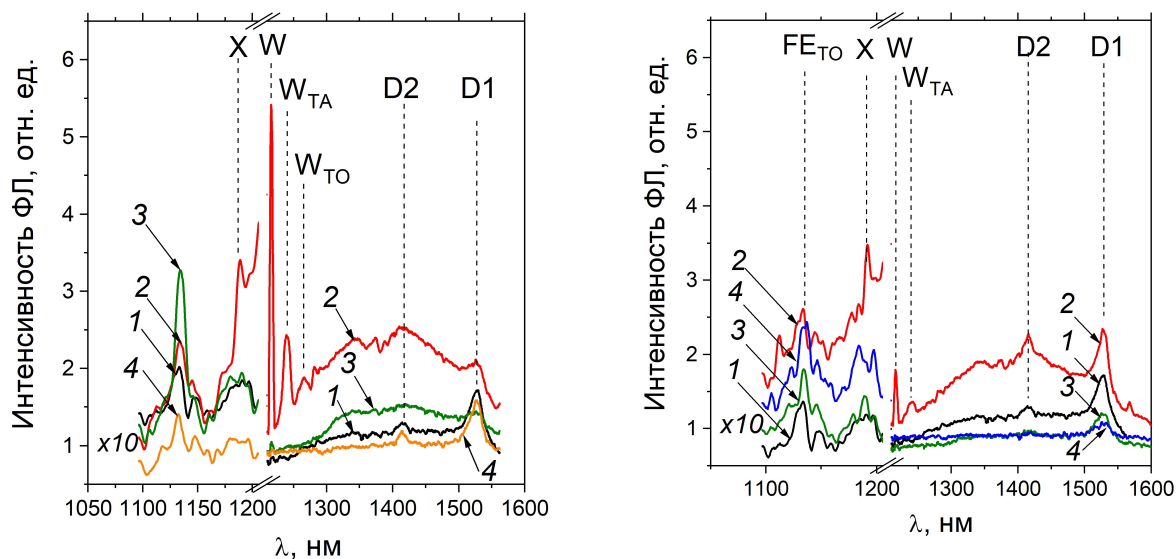


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции образцов Si, имплантированного ионами Se до (а) и после ИЛО при плотностях энергии 1,5 (2), 2 (3), 2,5 (4) Дж/см² одним (а) и тремя (б) импульсами.

Изучены структура и оптические свойства кремния, гипердотированного селеном до концентраций $\sim 10^{21}$ см⁻³. Методом имплантации Se с последующим импульсным лазерным отжигом удалось увеличить поглощение Si в ближнем ИК-диапазоне до 45-55 %. Наибольшая степень восстановления кристаллической структуры имплантированного слоя и максимальная доля примеси в узлах кристаллической решетки Si (65,6 %) наблюдалась после ИЛО при плотности энергии в импульсе 2 Дж/см².

1. Zh. Tong, M. Bu, Y. Zhang, D. Yang, X. Pi. Journal of Semiconductors, 43 (2022) 093101 (15).
2. S. Zhou, X. Pi, Z. Ni, Q. Luan, Y. Jiang, Ch. Jin, T. Nozaki, D. Yang. Particle and Particle Systems Characterization, 32 (2015) 213 – 221.
3. D. J. Rowe, J. S. Jeong, K.A. Mkhoyan, U. R. Kortshagen. Nano Lett., 13 (2013) 1317 – 1322.
4. M. Wang, Y. Yu, S. Prucnal, Y. Berencén, M. S. Shaikh, L. Rebohle, M. B. Khan, V. Zviagin, R. Hübner, A. Pashkin. Nanoscale, 14 (2022) 2826 - 2836.
5. J. E. Carey, C. H. Crouch, M. Shen, E. Mazur. Optics Letters, 30 (2005) 1773-1775.
6. A. Luque, A. Marti, C. Stanley. Nature Photonics, 6 (2012) 146-152.
7. F. F. Komarov, N. S. Nechaev, G. D. Ivlev L. A. Vlasukova, I. N. Parkhomenko, E. Wendler, I. A. Romanov, Y. Berencen, V. V. Pilko, D. V. Zhigulin, A. F. Komarov. Vacuum, 178 (2020) 109434(6).

МОДИФИКАЦИЯ И РАСПЫЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ
ОКИСЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК СЛАБОТОЧНЫМИ ПУЧКАМИ
ИОНОВ АРГОНА

MODIFICATION AND SPUTTERING OF INHOMOGENEOUS MULTILAYER
OXIDIZED METAL FILMS BY LOW-CURRENT ARGON ION BEAMS

Д.С. Лукьянцев, А.В. Лубенченко, Д.А. Иванов, О.И. Лубенченко

D.S. Lukiantsev, A.V. Lubenchenko, D.A. Ivanov, O.I. Lubenchenko

Кафедра общей физики и ядерного синтеза, ФБГОУ ВО «НИУ «МЭИ»,
ул. Красноказарменная д. 14, г. Москва, Россия, LukyantsevDS@mpei.ru

Thin metal-oxide film sputtering by low-current ion beams is analyzed. By means of X-ray electron spectroscopy (XPS), chemical and phase depth profiling of films has been performed after different sputtering times. It is found that effect of a low-current ion beam on a metal-oxide film leads not only to film sputtering but to its modification forming sub-oxide layers and layers of another phase of higher oxide than the initial phase.

Многослойные тонкие плёнки оксидов и субоксидов различных переходных металлов используются для создания мемристивных структур [1]. Одним из перспективных способов формирования неоднородных субоксидных слоёв является воздействие слаботочными пучками ионов аргона на поверхность тонкой плёнки. В работе [2] авторы с помощью ионного распыления пучком аргона тонкой плёнки пентаоксида титана изготовили устройство с улучшенными мемристивными свойствами на основе слоёв субоксидов титана, однако им не удалось определить химический фазовый состав и толщины этих слоёв.

Цель настоящей работы заключается в получении различных субоксидных слоёв тонкой окисленной плёнки ниобия с помощью модификации и распыления её поверхности слаботочными пучками ионов аргона, определяя их химический послойный фазовый состав неразрушающим методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Такой подход позволил бы контролировать процесс формирования субоксидных металлических слоёв во время их создания.

Тонкая плёнка ниобия толщиной 10 нм наносилась на окисленную кремниевую подложку методом магнетронного напыления на установке Pfeiffer Vacuum SLS630G. После изготовления плёнка экспонировалась в атмосфере, что привело к появлению

пентоксидного и углеводородного слоёв на её поверхности. Перед дальнейшим исследованием плёнка проходила многоступенчатую очистку в ультразвуковой ванне с изопропанолом и ацетоном.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры плёнки ниобия до и после ионного воздействия получены в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-6} Па) с помощью модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ) с полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 225 и рентгеновской пушкой с магниевым анодом. Модификация и распыление плёнки проводились в аналитической камере пучками ионов аргона под углом 70° , отсчитанным от нормали к её поверхности, с энергией 500 эВ и токе 50 нА. Проведено 3 цикла ионного воздействия каждый длительностью 10 минут.

В исследуемой плёнке до и после каждого цикла ионного воздействия с помощью стандартной методики анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров определён химический качественный и количественный состав. На рисунке 1 представлены обзорные спектры плёнки до и после трёх циклов ионного воздействия и результаты химического качественного и количественного анализа. После первого цикла ионного воздействия углерод распыляется практически полностью. Во втором и третьем циклах относительная концентрация ниобия увеличивается, а кислорода – уменьшается, что свидетельствует о преимущественном распылении последнего элемента. Данное утверждение обосновывается различием парциальных коэффициентов распыления и подтверждено нами ранее в работе [3].

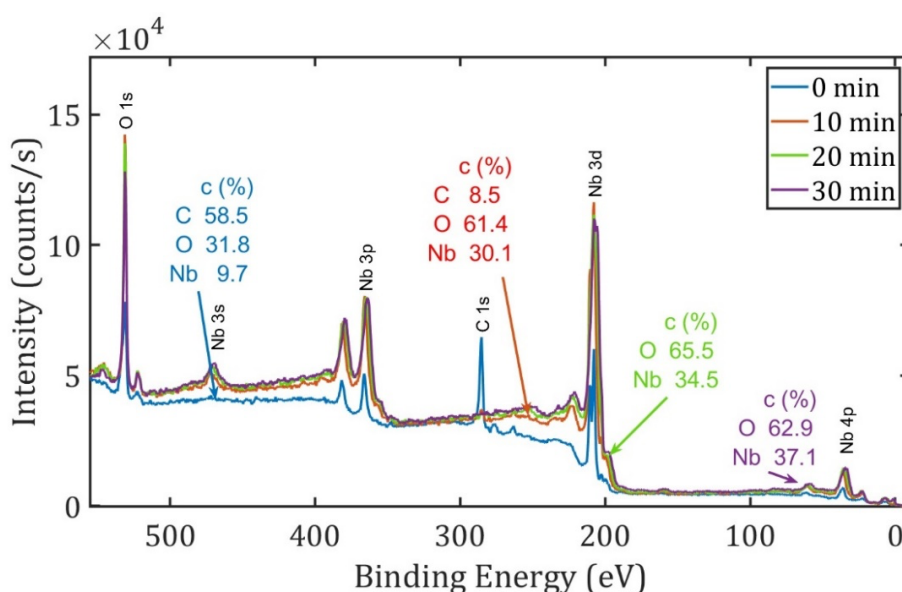


Рисунок 1. Обзорные спектры плёнки до и после трёх циклов ионного воздействия и результаты химического качественного и количественного анализа

Химический послойный фазовый состав тонкой плёнки ниобия до и после ионного воздействия проведён по методике [4]. В модели мишени предполагается, что все слои являются однородными и плоскопараллельными. При разложении спектральной линии Nb 3d на парциальные пики, которые описываются функцией Фойгта, учитывается их дублетная структура, а также дополнительные сателлитные пики, вызванные немонохромностью рентгеновской пушки. Вычитание фона проводилось по методу [5]. Толщины слоёв многослойной мишени определены по формуле [6]. Очередность слоёв мишени определена из знаний истории создания и последующей её «жизни».

На рисунке 2а представлено разложение спектральной линии Nb 3d на парциальные пики плёнки после 3 цикла ионного воздействия. Энергии связи различных химических соединений для линии Nb 3d 5/2 взяты из NIST [7]. Обнаружены две разные фазы пентаоксида ниобия с энергиями 207.6 (Nb₂O₅) и 208.1 эВ (Nb₂O₅^x). Мы предполагаем, что появление второй фазы связано с другой системой кристаллографической группы одного и того же соединения. На рисунке 2б показаны результаты разложения спектральной линии Nb 3d плёнки до и после каждого цикла ионного воздействия.

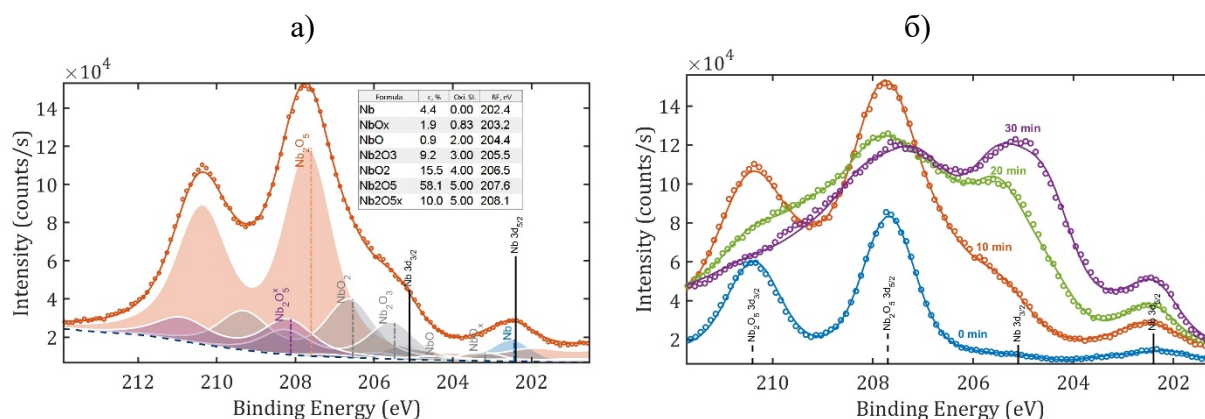


Рисунок 2. а) разложение спектральной линии Nb 3d после ионной модификации: кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией — теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями — парциальные теоретические спектры. б) результаты разложения спектральной линии Nb 3d плёнки до и после ионного воздействия

В таблице 1 сведены результаты послойного химического и фазового состава неоднородной многослойной плёнки до и после ионного воздействия. В плёнке ниобия до ионного воздействия обнаружены фаза пентаоксида ниобия (Nb₂O₅), которая образует слой толщиной 7.9 нм, а также нестехиометрический переходный слой субоксида ниобия (NbO_{x<0.8}) толщиной 1.15 нм, который, предположительно, препятствует дальнейшему окислению. Ионное воздействие приводит к распылению и модификации поверхностного пентаоксидного слоя. Формируются стехиометрические субоксидные слои

ниобия, причём их толщины увеличиваются после каждого цикла. Неоднородные островковые наноструктуры включены в один слой толщиной менее 0.5 нм.

Таблица 1. Послойный химический и фазовый состав неоднородных многослойных плёнок

слои	0 мин		10 мин		20 мин		30 мин	
	формула	<i>d</i> , нм	формула	<i>d</i> , нм	формула	<i>d</i> , нм	формула	<i>d</i> , нм
4	–	–	0.62 NbO ₂ + 0.31 Nb ₂ O ₃ + 0.07 NbO	0.32 ± 0.06	0.38 NbO ₂ + 0.41 Nb ₂ O ₃ + 0.21 NbO	1.05 ± 0.17	0.38 NbO ₂ + 0.41 Nb ₂ O ₃ + 0.21 NbO	1.52 ± 0.22
3	углево- дороды	1.57 ± 0.25	Nb ₂ O ₅ ^x	0.42 ± 0.08	Nb ₂ O ₅ ^x	0.48 ± 0.09	Nb ₂ O ₅ ^x	0.48 ± 0.09
2	Nb ₂ O ₅	7.9 ± 0.4	Nb ₂ O ₅	6.8 ± 0.4	Nb ₂ O ₅	4.7 ± 0.4	Nb ₂ O ₅	3.0 ± 0.3
1	NbO _{x<0.8}	1.15 ± 0.18	NbO _{x<0.8}	0.80 ± 0.14	NbO _{x<0.8}	0.51 ± 0.09	NbO _{x<0.8}	0.76 ± 0.13
0	Nb	–	Nb	–	Nb	–	Nb	–

Результаты исследования тонкой плёнки ниобия до и после слаботоочного ионного воздействия показывают возможность формирования различных неоднородных стехиометрических оксидных и субоксидных слоёв.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0016.

1. X.Liu, S.M.Sadaf, M.Son, J.Park, J.Shin, W.Lee, K.Seo, D.Lee, H.Hwang, IEEE Electron Device Lett. 2 (2012) 236.
2. W.D.Songa, J.F.Yinga, W.He, V.Y.-Q.Zhuo, R.Ji, H.Q.Xie, S.K.Ng, S.L.G.Ng, Y.Jiang, Appl. Phys. Lett. 3 (2015) 031602.
3. D.S.Lukiantsev, A.V.Lubenchenko, D.A.Ivanov, O.I.Lubenchenko, A.B.Pavolotsky, V.A.Iachuk, O.N.Pavlov, REEPE IEEE. (2021) 1.
4. А.В.Лубенченко, Д.А.Иванов, О.И.Лубенченко, А.Б.Паволоцкий, Д.С.Лукьянцев, В.А.Ячук, О.Н.Павлов, ЖТФ. 8 (2022) 1172.
5. A.V.Lubenchenko, A.A.Batrakov, A.B.Pavolotsky, O.I. Lubenchenko, D.A. Ivanov, Appl. Surf. Sci. 427 (2018) 711.
6. A.V.Lubenchenko, D.A.Ivanov, O.I.Lubenchenko, V.A.Yachuk, O.N.Pavlov, I.A.Lashkov, D.S.Lukyantsev, J. Phys.: Conf. Ser. 1370 (2019) 012048.
7. A.V.Naumkin, A.Kraut-Vass, C.J.Powell. NIST. (2008).

**ВЛИЯНИЕ БОМБАРДИРОВКИ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА НА
ПОВЕРХНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА KGd(WO₄)₂:Nd
INFLUENCE OF ARGON CLUSTER ION BOMBARDMENT ON THE SURFACE
OF KGd(WO₄)₂:Nd SINGLE CRYSTAL**

И.В. Николаев¹, Н.Г. Коробейщиков¹

I.V. Nikolaev¹, N.G. Korobeishchikov¹

¹ Отдел прикладной физики, Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, Россия, e-mail: i.nikolaev@nsu.ru;

The bombardment of potassium gadolinium tungstate activated with neodymium ions by argon cluster ions with the different scaled cluster energy is investigated. It has been found that the high- and low-energy cluster ions smooth the furrows formed by chemical-mechanical polishing on target surface. The roughness parameters of KGd(WO₄)₂:Nd surface is obtained by atomic force microscopy.

Монокристаллы калий-гадолиниевого вольфрамата, активированные ионами неодима (KGd(WO₄)₂:Nd, KGW:Nd) обладает низким порогом генерации и высоким коэффициентом усиления, благодаря чему используются в мощных твердотельных лазерах, работающих в режимах непрерывного излучения, синхронизации мод в ближнем ИК-диапазоне и модуляции добротности. Из-за сильного поглощения излучения накачки и короткого конфокального параметра диодного луча накачки (единицы миллиметров) область взаимодействия занимает небольшую часть активного кристалла. Таким образом, активные кристаллы с высокой степенью легирования короткой длины эффективно используются для генерации лазеров. С другой стороны, конфокальный параметр генерируемого лазерного излучения в резонаторе обычно относительно велик (несколько сантиметров). Следовательно, для оптимизации комбинационного усиления необходим длинный кристалл. Следовательно, длинные активные кристаллы, легированные неодимом, используются для непрерывного внутрирезонаторного преобразования собственной частоты комбинационного рассеяния. Также монокристалл KGW:Nd используют в качестве усилителя вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) и с их помощью можно генерировать ультракороткие импульсы с несколькими длинами волн, используя ВКР-

преобразование [1–5]. Монокристалл KGW:Nd эффективно используется в качестве рамановской среды из-за высокого коэффициента рамановского усиления, высокого порога повреждения и превосходных тепловых свойств. В результате данные монокристаллы стали использоваться для мощных и надежных рамановских лазеров на длине волны 500–600 нм [6, 7].

Газоструйные ионно-кластерные пучки используются для эффективной преобразование свойств и характеристик поверхности различных материалов, благодаря коллективному взаимодействию атомов кластера с атомами мишени, приводящего к высокой локальной плотности энерговыделения, латеральному распылению и малоинвазивному воздействию. Бомбардировка кластерными ионами используется для эффективного сглаживания и травления поверхности мишени до шероховатости в единицы нанометров и менее [8–13]. Одной из основных отличительных особенностей кластерных ионов является малая глубина повреждения приповерхностного слоя – порядка единиц нанометров [11–12].

Для обработки монокристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата, активированные ионами неодима, использовался несепарированный по размерам (массам) ионно-кластерный пучок аргона, падающий под нормальным углом к поверхности мишени. Принципиальная схема и краткое описание экспериментального стенда КЛИУС представлены в работе [13]. В более ранней нашей работе было установлено, что ионно-кластерный пучок аргона с высокой энергией атомов в кластере, порядка 100 эВ/атом, эффективно распыляет мишень и количество выбитых атомов мишени приблизительно равно количеству падающих атомом кластера на мишени. При уменьшении энергии атомов кластера на порядок (со 100 до 10 эВ/атом) в кластере энергия, коэффициент распыления уменьшается приблизительно на 2 порядка, в среднем только 100 атомов кластеров выбивают 1 атом мишени [14]. Опираясь на наши предыдущие результаты, для бомбардировки монокристаллов KGd(WO₄)₂:Nd было выбрано два режима бомбардировки: 1) высокоэнергетическими (≈ 105 эВ/атом) и 2) низкоэнергетическими кластерными ионами с энергией ≈ 10 эВ/атом. Плотность тока ионно-кластерного пучка аргона составляла 0,17 и 0,55 мкА/см² для режимов бомбардировки №1 и №2, соответственно.

Параметры шероховатости поверхности KGd(WO₄)₂:Nd определялись с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima HD на области сканирования размером 10×10 мкм² с разрешением 1024×1024 пикселей. После бомбардировки как высоко-, так и низкоэнергетическими кластерными ионами борозды на поверхности мишени,

образованные химико-механической полировкой, сгладились. После низкоэнергетического режима обработки максимальный перепад высот на поверхности мишени и среднеквадратичная шероховатость поверхности изменились незначительно по сравнению с исходным значением и составили около 1,2 нм и 0,18 нм, соответственно. Предполагается, что высокоэнергетический режим приводит, скорее к растравливанию борозд, т.к. после обработки ярко выраженные борозды не наблюдаются, тем не менее, шероховатость возрастает до $\approx 0,25$ нм. Глубина травления поверхности монокристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ составляла около 45 и 80 нм после первого и второго режимов, соответственно. Учитывая полученные результаты, предполагается, что низкоэнергетические кластерные ионы наиболее эффективно смещают атомы мишени латерально, т.е. вдоль поверхности. Таким образом, низкоэнергетические кластерные ионы сглаживают и повышают качество поверхности мишени при глубине травления мишени менее 100 нм, что необходимо для поверхности оптического материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №21-19-00046) в части обработки образцов кластерными ионами и Минобрнауки РФ (грант FSUS-2020-0039) в части подготовки и анализа образцов.

1. R. Chandra Talukder, Md. Zubaer Eibna Halim, T. Waritanant, Arkady Major, *Opt. Lett.*, 41 (2016) 3810.
2. V.A. Lisinetski, A.S. Grabtchikov, A.A. Demidovich, V.N. Burakevich, V.A. Orlovich, A.N. Titov, *Appl. Phys. B*, 88 (2007) 499.
3. J. Findeisen, H.J. Eichler, A.A. Kaminskii, *J. Quant. Elect.*, 35 (1999) 173.
4. I.V. Mochalov, *Opt. Eng.*, 36 (1997) 1660.
5. O.V. Bugarov, A.S. Grabtchikov, Y.I. Malakhov, Y.M. Popov, V.A. Orlovich, S.A. Tikhomirov, *Las. Phys. Lett.*, 9 (2012) 786.
6. J.A. Piper, H.M. Pask, *J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 13 (2007) 692.
7. A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, Lisinetskii, V.A.; G.I. Ryabtsev, V.A. Orlovich, A.A. Demidovich, *J. Alloy. Compd.*, 300 (2000) 300.
8. I. Yamada, *Materials Processing by Cluster Ion Beams: History, Technology and Applications*, London: CRC Press, 2016.
9. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, *Mat. Sci. Eng. R*, 36 (2001), 231.
10. A.T. Wu, D.R. Swenson, Z. Insepov, *Phys. Rev. Spec. Top.*, 13, (2010) 093504.
11. A. Kirkpatrick et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 307 (2013) 281.
12. A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, Yu.A. Ermakov, A.S. Trifonov, D.E. Presnov, A.V. Garshev, Yu.V. Anufriev, I.G. Prokhorova, V.A. Krupenin, V.S. Chernysh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, 421 (2018) 27.
13. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 438 (2019) 1.
14. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, V.V. Atuchin, *Appl. Phys. A*, 124 (2018) 833.

СТРУКТУРНОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В β -Ga₂O₃, ПОДВЕРГНУТОМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ БОРА
STRUCTURAL DISORDER AND DISTRIBUTION OF IMPURITY ATOMS IN β -Ga₂O₃ UNDER BORON ION IMPLANTATION

А. А. Никольская¹, Д.С. Королев¹, В.Н. Трушин¹, А.И. Белов¹, М.Н. Дроздов², П.А. Юнин², А.Н. Михайлов¹, Д.И. Тетельбаум¹
A. A. Nikolskaya¹, D.S. Korolev¹, V.N. Trushin¹, A.I. Belov¹, M.N. Drozdov², P.A. Yunin^{1,2}, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum¹

¹ *Университет Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород, 603022, Россия, nikolskaya@nifti.unn.ru;*

² *Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603087, Россия*

The presented study of β -Ga₂O₃ (-201) implanted at room temperature with boron ions shows that the structure of the layer in which the implanted atoms are located is either amorphous or strongly disordered (to a degree close to amorphization) before annealing, and the recrystallization occurs after annealing at 950 °C. The latter is accompanied by a strong redistribution of boron apparently associated with the effect of impurity segregation into disordered layer.

В последние годы большое внимание получил сверхширокозонный оксидный полупроводник Ga₂O₃ [1]. Это обусловлено его уникальными свойствами, благодаря которым он приобрел репутацию наиболее вероятного кандидата на применение в качестве базового материала для приборов нового поколения: полевых транзисторов и барьеров Шоттки для силовой электроники, «солнечно-слепых» детекторов ультрафиолетового излучения, газовых детекторов и др. Для функционирования большинства таких приборов необходимо легировать их различными примесями. Однако, наиболее контролируемый способ легирования – ионная имплантация для Ga₂O₃ нашла пока лишь ограниченное применение [2], не исчерпывающее ее потенциальные возможности связанные, например, с неравновесным характером процессов при ионном облучении и постимплантационном отжиге. В настоящей работе исследовано влияние ионного облучения β -Ga₂O₃ ионами бора на степень совершенства структуры, механические напряжения в облученных слоях и распределение атомов имплантированных и исходных примесей до и после высокотемпературного отжига.

В работе использовались полуизолирующие подложки β -Ga₂O₃ (Tamura corp.), с ориентацией поверхности образцов (-201). Мультиэнергетическая имплантация ионов В⁺ проводилась при нормальном падении ионного пучка на имплантере ИЛУ-3. Энергии имплантации составляли 40, 22, и 14 кэВ с дозами $1.9 \cdot 10^{16}$, $1.8 \cdot 10^{15}$, и $3.6 \cdot 10^{15}$

см², соответственно. При используемых энергиях и дозах формируется почти прямоугольный профиль распределения бора толщиной ~ 170 нм с концентрацией $2 \cdot 10^{21}$ см⁻³, что соответствует ~ 5 % концентрации атомов Ga в Ga₂O₃. Последующий отжиг проводился в трубчатой печи при температуре 950 °С в потоке азота в течение 30 мин. Профиль распределения внедренного бора до и после отжига исследовался методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Структурные исследования имплантированных образцов исследовались методом рентгеновской дифракции (РД).

На рис. 1 приведено ВИМС распределение атомов бора по глубине до и после отжига. Для сравнения приведен профиль, рассчитанный в программе SRIM. ВИМС профиль бора несколько отличается от рассчитанного, что может быть связано с радиационно-стимулированной диффузией бора во время имплантации. После отжига профиль бора радикально изменил форму своего распределения: концентрация бора резко снизилась на глубине ~ 100 нм, и возникло два максимума: один – на глубине ~ 50 нм, другой – при ~ 140 нм.

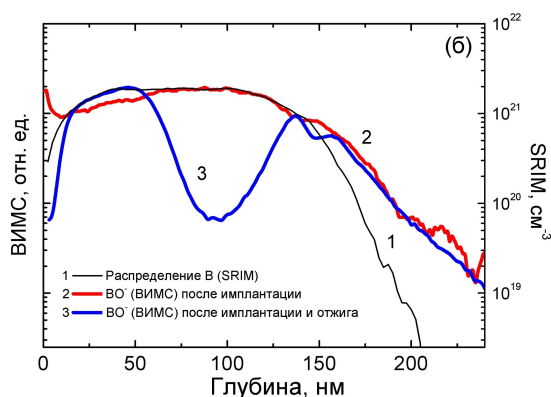


Рис. 1. ВИМС образцов β -Ga₂O₃, облученных ионами В⁺ до и после отжига при 950 °С, для сравнения приведен расчёт по SRIM профиля распределения ионов.

Такой эффект можно объяснить тем, что в процессе рекристаллизации аморфного (или сильно разупорядоченного) слоя и продвижения в сторону поверхности границы его раздела с монокристаллом происходит захват (сегрегация) примеси оставшимся (не рекристаллизованным) разупорядоченным слоем вследствие выигрыша в энергии системы при данном процессе. В результате после завершения процесса рекристаллизации максимум концентрации оказывается смещенным к поверхности по отношению к его положению до отжига. При этом на некотором этапе возможен срыв рекристаллизации, так что приповерхностный слой остается аморфным, либо переходит в поликристаллическое состояние.

На рис. 2 приведены дифрактограммы облученных образцов до и после отжига при 950 °С. Для не отожжённого образца в области меньших по отношению к дифракционному пику от подложки углов видно характерное плечо (хвост), свидетельствующее о деформации латерального сжатия. Деформация латерального сжатия (растяжения в направлении нормали к поверхности) является типичной для ионного облучения полупроводников и указывает на преобладающую роль дефектов типа междоузельных комплексов. После отжига картина качественно изменяется. Вместо асимметричного вытянутого плеча на дифрактограмме виден почти симметричный пик, центр тяжести которого несколько смещен в область меньших углов относительно пика подложки. Форма пика соответствует кривой дифракционного отражения деформированного слоя. Оценка толщины деформированного слоя по ширине данного пика дает величину 30 нм. Эта величина близка к ширине левого пика концентрации бора по данным ВИМС (рис. 1). Поэтому резонно предложить, что основной вклад в деформацию для этого пика вносят не атомы бора, а остаточные дефекты. Если это так, то атомы бора в своем большинстве не занимают узлы галлия, то есть не образуют раствор замещения, как происходило бы в случае замещения атомом бора вакансии галлия. По-видимому, такой процесс энергетически невыгоден, либо кинетически затруднен. Однако, это не исключает возможности ионно-лучевого синтеза сплава замещения при других условиях имплантации и отжига, обеспечивающих более сильное отклонение процессов от равновесных.

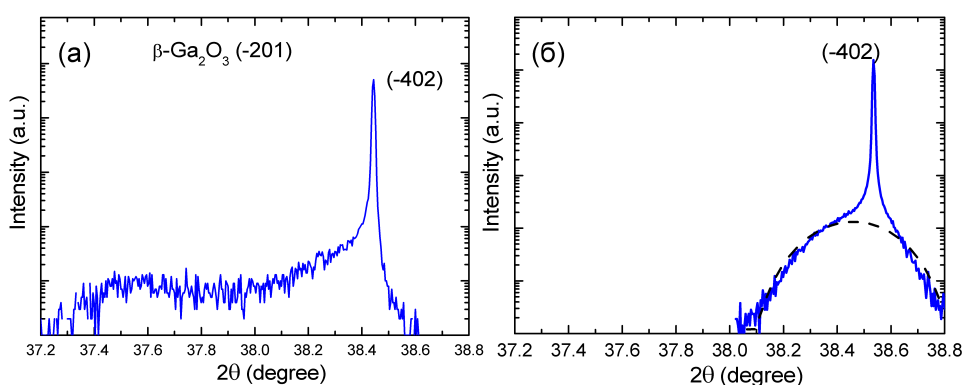


Рис. 2. РД облученных образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ до (а) и после отжига при 950 °С (б).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00052, <https://rscf.ru/project/23-79-00052/>.

[1] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary et al., Appl. Phys. Rev. 5 (2018) 011301.

[2] A. Nikolskaya, E. Okulich, D. Korole et al., J. Vac. Sci. Technol. A. 39 (2021) 030802.

К ВОПРОСУ О ДИФФУЗИОННЫХ МЕХАНИЗМАХ НАКОПЛЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ КРЕМНИЯ

ON THE ISSUE OF DIFFUSION MECHANISMS OF NEAR-SURFACE DEFECT ACCUMULATION AT IMPLANTATION OF SILICON

Д.А. Новиков, Е.А. Маркова, В.М. Микушкин

D.A. Novikov, E.A. Markova, V.M. Mikoushkin

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,
dima_slav_67@mail.ru*

Abstract. An analysis is made of the mechanisms discussed in the literature for the formation of a near-surface amorphous region or a region with a high concentration of point defects due to implantation of silicon with light medium energy ions, including the most probable mechanisms based on the diffusion of atoms or vacancies to the surface. Extrapolation of diffusion coefficients in amorphous silicon to the region of room temperatures led us to the conclusion that the diffusion mechanisms for defect accumulation on the surface are of zero efficiency.

Имплантация ионов средних энергий является одним из наиболее распространённых методов легирования полупроводников и, прежде всего, основного материала электроники - кремния [1]. Серьёзный недостаток метода - дефектообразование, проявляющееся в формировании высокодефектной или аморфной объёмной области с центром на “проекционной глубине” ($d = R_p$), обычно составляющей сотни нанометров. Являясь центрами рекомбинации электронно-дырочных пар и рассеяния носителей тока, дефекты снижают эффективность приборов. Профиль распределения плотности дефектов с одним максимумом в области $d = R_p$ хорошо описывается программой TRIM [2]. Однако в работе 1972 года А.И. Герасимова и др. [3] при имплантации кремния ионами в широком диапазоне масс с энергиями 50 кэВ была обнаружена и описана сэндвич-структура, в которой помимо аморфизованной объёмной области методом электронографии была обнаружена приповерхностная аморфная область, отделённая от объёмной кристаллическим слоем. Авторы работы предположили несколько возможных механизмов возникновения приповерхностного аморфного слоя, среди которых наиболее вероятными были указаны диффузионные механизмы накопления у поверхности междоузельных атомов или вакансий. В работе [4] было предположено, что поверхность работает как сток для междоузельных атомов. В последующих работах, вы-

полненных методом рассеяния быстрых ионов (RBS), была поддержана гипотеза образования приповерхностного аморфного слоя в результате диффузии междоузельных атомов к поверхности [напр., 5-7]. В настоящей работе был выполнен анализ литературных данных о коэффициентах самодиффузии в аморфном кремнии и оценены диффузионные длины как в процессе имплантации, допускающем возможный нагрев образца, так и в достаточно длительном послеимплантационном периоде. Показано, что диффузионные механизмы не могут быть причиной аморфизации приповерхностной области материала.

Пары междоузельных атомов и вакансий эффективно образуются в объёме материала под действием имплантируемых ионов и в ионных каскадах. Их диффузия возможна во время имплантации или после неё в период до экспериментов по определению распределения (профиля) плотности точечных дефектов по глубине образца. Длительность первого периода обычно не превышает одного часа, а второй может растянуться на неделю и более. Поэтому в оценках диффузионной длины использованы эти длительности. Особенностью первого периода является возможность некоторого нагрева образца пучком ионов до температур, не превышающих 100 - 200°C, что может существенно увеличить диффузионную длину и что также необходимо учесть.

Для оценки эффективности диффузии атомов кремния в кремнии (самодиффузии) были использованы данные работ [8, 9] по определению коэффициентов самодиффузии (D) в аморфном кремнии. Авторы работ определяли коэффициенты D методом вторичной ионной масс-спектрометрии по уширению концентрационных профилей слоёв аморфного кремния с разным изотопным составом. Нагрев продолжали не более нескольких минут при относительно низких температурах ($T = 550-700^\circ\text{C}$ [8] и $460-600^\circ\text{C}$ [9]), что, как показали контрольные опыты, не приводило к восстановлению кристаллической структуры. Данные каждого из экспериментов описываются одной прямой Аррениуса ($\ln D(1/T)$), что свидетельствует о доминировании лишь одного механизма диффузии. На Рис. 1 приведены зависимости $\ln D(1/T)$, экстраполированные в область комнатной температуры. Видно, что данные экспериментов заметно расходятся. Причиной расхождения может быть неодинаковая степень аморфизации кремния, связанная с разными способами аморфизации (ионно-лучевое напыление [8] и имплантация кремния [9]), а также с возможными погрешностями столь дальней экстраполяции. Мы использовали максимальные коэффициенты, чтобы приведённые ниже оценки эффективности диффузии были “оценками сверху”. Большими кружками на верхней кривой обозначены точки, соответствующие температурам $T = 20, 100$ и 200°C .

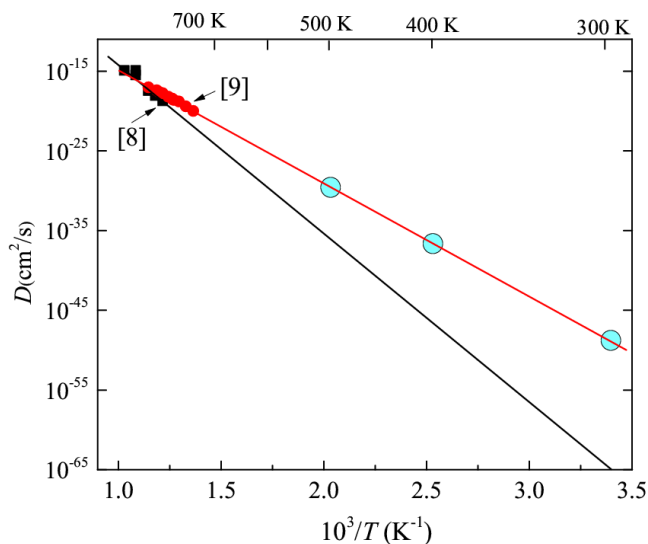


Рис. 1. Коэффициенты самодиффузии в аморфном кремнии в зависимости от обратной температуры $10^3/T$ по данным работ [8] (квадраты) и [9] (кружки). Большими кружками обозначены точки, соответствующие температурам $T = 20, 100$ и 200°C на экстраполированном участке зависимости.

Так, при температуре $T = 20^\circ\text{C}$ коэффициент самодиффузии в аморфном кремнии не превышает $D \sim 2 \times 10^{-49}$ cm^2/c .

На Рис. 2 показаны зависимости диффузионной длины ($L = 4(\ln 2Dt)^{1/2}$ [10]) атомов, диффундирующих в аморфном кремнии в процессе имплантации (а) и в послеимплантационный период (б). Поскольку при имплантации ионов весьма значительных энергий образец может нагреваться, были рассчитаны кривые, относящиеся к температурам образца $T = 20, 100$ и 200°C . Кривые нагретых образцов умножены на фактор 3×10^3 и 3×10^9 , соответственно. Видно, что незначительный нагрев изменяет эффективность диффузии на много порядков. Однако даже в случае довольно высокой температуры (200°C) и длительной экспозиции диффузионная длина остаётся практически нулевой ($L \sim 10^{-6}$ нм). Ещё более ничтожной оказывается диффузия при комнатной температуре в послеимплантационный период, даже если он растягивается на годы (Рис. 2б). Приведённые зависимости в равной мере характеризуют диффузию атомов и “вакансий”, находящихся в равной концентрации в области проекционной глубины.

Диффузия не в аморфном слое, а в дефектном кристалле (включая кристаллический слой, который необходимо преодолеть атомам аморфизованного объёма при движении к поверхности) должна быть ещё менее эффективной, поскольку в ней участвуют не междоузельные атомы, а атомы кристаллической решётки. В этом случае доминирующим является вакансионный механизм диффузии: $D \sim \exp(E_m/kT) \times C$, где E_m - энергия активации миграции, а C - плотность вакансий. Коэффициент D в кристалле всегда меньше из-за большей энергии E_m и меньшей плотности C .

Интересен вопрос, возможно ли перетекание атомов или вакансий из аморфизованной объёмной области к поверхности при относительно высокотемпературном отжиге, если, конечно, этот отжиг не приводит к существенному восстановлению кристаллической структуры. Имеющиеся данные позволяют положительно ответить на этот вопрос. Оценки показывают, что междоузельные атомы преодолевают 100 нм

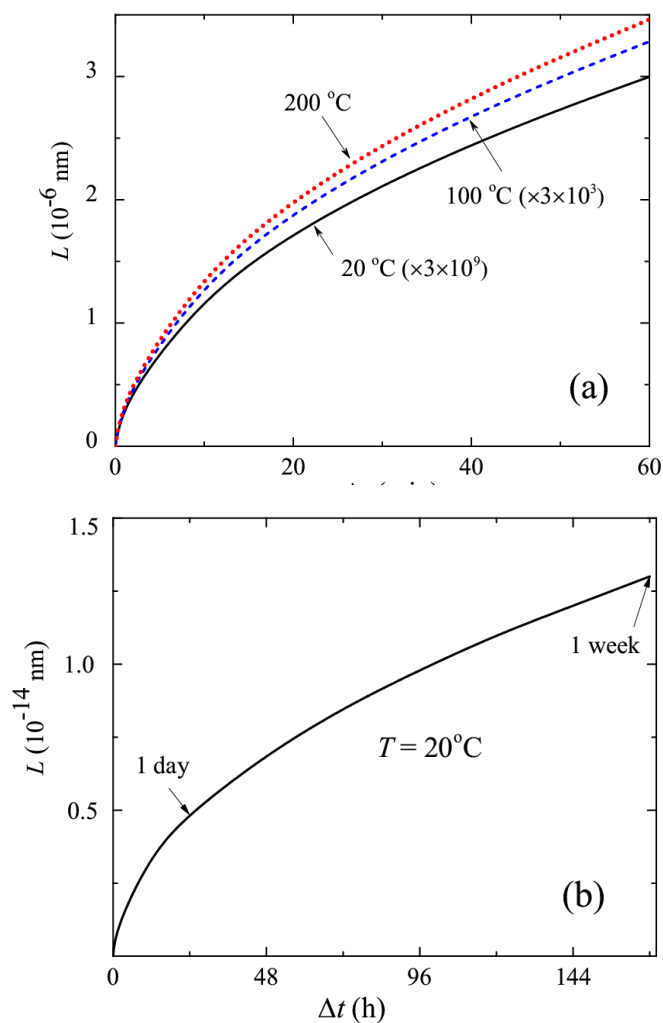


Рис. 2. Диффузионная длина L в зависимости от длительности имплантации (а) и послеимплантационного периода (б). Кривые имплантационного периода приведены для образцов, нагретых до температур $T = 20, 100$ и 200°C . Кривые умножены на фактор 1, 3×10^3 и 3×10^9 , соответственно. Кривые послеимплантационного периода соответствуют комнатной температуре.

при температуре 700°C за 2 часа. Однако по известным экспериментальным данным [5-7] отжиг не увеличивает относительную плотность дефектов приповерхностного слоя, а в примерно равной степени уменьшает концентрацию дефектов и поверхности, и объема.

Таким образом, выполненные оценки самодиффузии в аморфном и дефектном кристаллическом кремнии показывает её исключительно низкую эффективность при температурах, не

превышающих 200°C . Диффузионные механизмы “стекания” междоузельных атомов или вакансий к поверхности из объёмной аморфной области или области, характеризующейся высокой концентрацией дефектов, не позволяют объяснить формирование аморфного или высокодефектного приповерхностного слоя при имплантации кремния ионами.

[1] J.S. William and I.M. Poate, Eds., Ion Implantation and Beam Processing, Academic Press, Sydney New York London, 1984.
 [2] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan, Nucl. Instr. Meth. B **35**, 215 (1988).
 [3] A.I. Gerasimov, E.I. Zorin, P.V. Pavlov, D.I. Tetelbaum, Phys. Stat. Sol (a) **12**, 679–685 (1972).
 [4] R.B. Fair, IEEE Transactions on Electron Devices **37**, 2237–2242 (1990).
 [5] T. Lohner, M. Fried, N. Q. Khanh, P. Petrik, H. Wormeester, M. A. El-Sherbiny, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B **147**, 90–95 (1999).
 [6] L. Xiaoqin, L. Chenglu, Y. Genqin, Z. Zuyao, Z Shichang, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B **55**, 589-592 (1991).
 [7] A.I. Titov, G. Carter, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B **119**, 491-500 (1996).
 [8] F. Strauß, L. Dörrer, T. Geue, J. Stahn, A. Koutsioubas, S. Mattauch, H. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **116**, 025901 (2016).
 [9] J. Kirschbaum, T. Teuber, A. Donner, M. Radek, D. Bougeard, R. Böttger, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, M. Posselt, H. Bracht, Phys. Rev. Lett. **120**, 225902 (2018).
 [10] V. M. Mikoushkin, V. V. Bryzgalov, E. A. Makarevskaya, D.A. Novikov, Semiconductors **52**, 2057 (2018).

**ГАШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЕФЕКТАМИ
ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ GaAs, ИМПЛАНТИРОВАННОГО
ИОНАМИ АЗОТА С ЭНЕРГИЕЙ 250 КЭВ**

PHOTOLUMINESCENCE QUENCHING BY NEAR-SURFACE DEFECTS OF GaAs
IMPLANTED WITH 250 KEV NITROGEN IONS

Д.А. Новиков, А.Е. Калядин, Н.А. Соболев, К.В. Карабешкин, В.С. Калиновский,
Е.А. Гребенщикова, В.М. Микушкин

D.A. Novikov, A.E. Kalyadin, N.A. Sobolev, K.V. Karabeshkin, V. S. Kalinovskii,
E.A. Grebenschikova, V.M. Mikoushkin

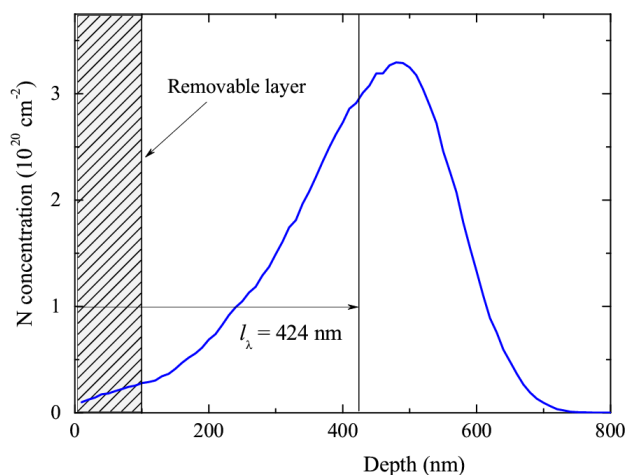
*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,
dima_slav_67@mail.ru*

Abstract. The edge photoluminescence (PL) spectra of GaAs implanted with N^+ ions at an energy of 250 keV and annealed at a temperature of 750°C were measured before and after the removal of a near-surface layer ~100 nm thick. An increase in the intensity of the edge PL line by a factor of 1.3 was found, indicating the presence of a relatively high concentration of radiation defects in the near-surface layer. It was shown that the density of these defects is almost twice as high as the maximum density of point defects in the volume, calculated using the TRIM program.

Дефектообразование при имплантации ионов средних энергий (десятки-сотни кэВ) ограничивает применение технологии легирования полупроводников в оптоэлектронике [1]. Вместе с тем, многолетние исследования этого процесса позволили добиться весьма точного описания распределения (профиля) плотности дефектов по глубине материала с помощью программы TRIM [2]. Профили плотности дефектов, рассчитанные по программе TRIM, во всех материалах характеризуются одним максимумом в области, близкой к проекционной глубине (R_p), которая соответствует максимуму плотности имплантированных ионов. Однако экспериментальные исследования профилей дефектов, генерируемых имплантируемыми ионами в кремнии, обнаружили высокодефектную область вблизи поверхности, которая не описывается TRIM расчётами [3-5]. Аналогичная область была найдена и в GaAs - одном из наиболее важных материалов оптоэлектроники [6,7]. Методом обратного резерфордского рассеяния ионов (RBS) было установлено, что плотность точечных дефектов в приповерхностном слое GaAs, облучённого ионами N^+ с энергией 250 кэВ, сопоставима с объёмной плотностью. Наличие дополнительной

области повышенной концентрации дефектов не только приводит к дополнительному механизму гашения люминесценции, но и подсказывает способ устранения этого канала гашения путём удаления поверхностного слоя. В настоящей работе приповерхностный слой толщиной ~ 100 нм был удалён химическим травлением, что привело к увеличению пика краевой люминесценции на $\sim 30\%$. Моделирование распределения дефектов по данным фотолюминесценции позволило оценить плотность дефектов в приповерхностной области и показать, что она почти в два раза превышает максимальную объёмную.

Пластина монокристаллического n -GaAs (100), легированная кремнием ($n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), была использована в качестве подложки. Для получения кристаллического слоя GaAs с низким содержанием протяжённых дефектов методом газофазной эпитаксии в хлоргидридной системе (ХГФЭ) на пластине вырастили эпитаксиальный слой GaAs толщиной $h = 46$ мкм. Слой был компенсирован акцепторной примесью (Р) с концентрацией $p = 3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, чтобы получить собственный полупроводник. Эпитаксиальный слой имплантировали ионами азота N^+ с энергией $E = 250$ кэВ и дозой $Q = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока $j \sim 0.45$ мкА/см². Для восстановления кристаллической структуры и возможности наблюдать ФЛ при комнатной температуре одну из частей пластины подвергли отжигу в атмосфере азота при температуре $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 15 минут. Подобный отжиг позволяет понизить плотность точечных дефектов в 2.5 - 3 раза по всей глубине имплантированного слоя [8]. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли с помощью монохроматора МДР-23 с InGaAs фотодиодом и красного лазера с длиной волны $\lambda = 730$ нм и мощностью $P = 50$ мВт. Калибровку спектров ФЛ проводили по спектру калибровочной лампы AvaLight-HAL-CAL-Mini. Спектры ФЛ отожжённого образца измеряли до и после удаления приповерхностного слоя толщиной $h = 100 \pm 50$ нм. Для этого поверхность подвергали анодному окислению, травлению и промывке. Скорость травления определяли в специальном эксперименте путём удаления слоя толщиной ~ 200 нм, достаточной для её измерения по краю



мезы с помощью микроскопа Альтами МЕТ 6С с кратностью увеличения 2000

Рис. 1. TRIM профиль концентрации азота в GaAs, имплантированном ионами N^+ с энергией 250 кэВ. Заштрихованная область соответствует стравленному слою. Вертикальной линией отмечена глубина проникновения лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 730$ нм до удаления слоя.

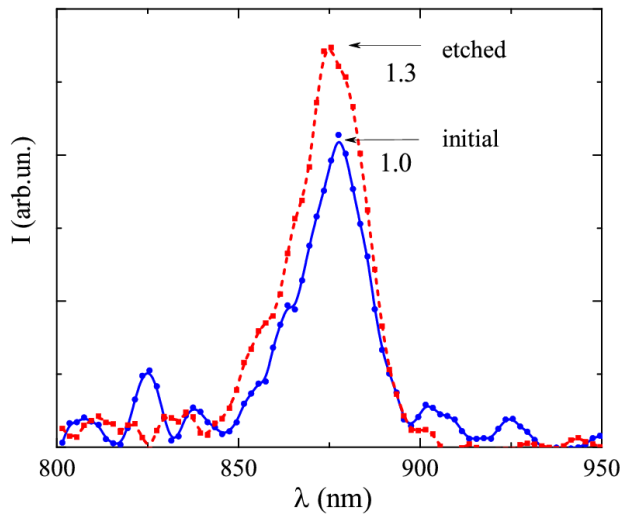


Рис. 2. Спектры краевой фотолюминесценции GaAs, имплантированного ионами N^+ с энергией 250 кэВ, до (сплошная кривая) и после (пунктирная кривая) удаления слоя толщиной $h = 100 \pm 50$ нм.

и профилометра Dektak 3030. Данные о толщине, полученные двумя методами, оказались близкими. На Рис.1 показан расчётный TRIM профиль концентрации азота в GaAs, имплантированном ионами N^+ с энергией 250 кэВ. Заштрихованная область соответствует стравливаемому

слою. Вертикальной линией отмечена глубина проникновения лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 730$ нм до удаления поверхностного слоя. Видно, что, несмотря на большую дозу имплантации, основной сигнал ФЛ формируется в GaAs с незначительным ($\sim 0.2 - 0.3$ ат. %) содержанием азота как до, так и после удаления поверхностного слоя. Поэтому основное отличие ФЛ исследуемого материала от ФЛ кристаллического GaAs состоит в высокой плотности дефектов, профиль которой близок к профилю имплантированного азота.

Спектры краевой фотолюминесценции имплантированного и отожжённого GaAs, измеренные до (сплошная кривая) и после (пунктирная кривая) удаления приповерхностного слоя, показаны на Рис.2. Видно, что удаление приповерхностного слоя приводит к возрастанию интенсивности пика краевой ФЛ на $\sim 30\%$, что примерно на порядок превышает погрешности измерений, связанные с неоднородностью поверхности образца и воспроизводимостью измерений. Увеличение интенсивности ФЛ, очевидно, обусловлено удалением дефектов приповерхностной области, которые являются центрами безизлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар. Приведённое на Рис. 3 модельное распределение дефектов позволяет оценить относительные плотности дефектов в приповерхностной (S) и объёмной (B) областях, а также их связь с наблюдаемыми интенсивностями ФЛ до (I_{B+S}) и после (I_B) удаления поверхностного слоя. Полагая обратнопропорциональную зависимость интенсивности ФЛ от количества дефектов, получаем: $I_{B+S} \sim (D_B + D_S)^{-1}$ и $I_B \sim D_B^{-1}$. Количество дефектов на Рис. 3 определяется площадью прямоугольников (S- и D-defects), или произведением усреднённой плотности на толщину поверхностного (100 нм) или объёмного слоёв. Последняя равна толщине диагностируемого слоя и определяется глубиной проникновения лазерного излучения $l_\lambda \sim 424$ нм, отмеченной стрелками. Количество объёмных B-дефектов в прямоугольнике

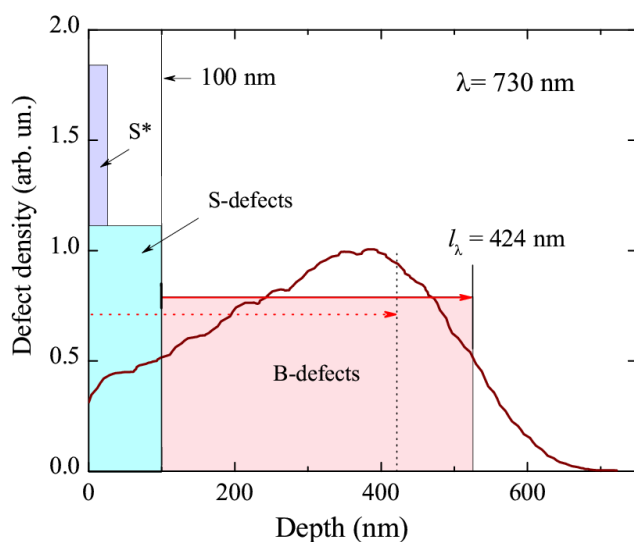


Рис. 3. Модельное (прямоугольники) и TRIM распределения концентрации точечных дефектов по глубине образца GaAs, имплантированного ионами азота с энергией 250 кэВ. Длина волны зондирующего лазера $\lambda = 730$ нм. Глубина проникновения лазерного излучения $l_\lambda \sim 424$ нм.

соответствует интегралу от TRIM профиля и остаётся примерно одинаковым при удалении поверхностного слоя. Используя экспериментально наблюдаемое ослабление линии ФЛ,

получаем: $I_B/I_{B+S} = 1 + D_S/D_B = 1.3$ и $D_S = 0.3D_B$. Следовательно, количество дефектов в приповерхностном слое толщиной 100 нм составляет около трети от количества объёмных дефектов в слое толщиной $l_\lambda \sim 424$ нм при плотности S-дефектов, несколько большей объёмной. Однако, если учесть, что толщина приповерхностного дефектного слоя значительно меньше толщины стравленного и не превышает 20 - 30 нм [8], то плотность поверхностных S* дефектов почти в 2 раза превосходит плотность объёмных дефектов в максимуме TRIM распределения (Рис.3).

Таким образом, исследование спектров фотолюминесценции GaAs, имплантированного ионами азота N^+ с энергией 250 кэВ, позволило обнаружить увеличение интенсивности линии краевой ФЛ в 1.3 раза при удалении приповерхностного слоя толщиной 100 нм. Усиление ФЛ было объяснено высокой концентрацией радиационных дефектов в приповерхностной области, которые являются центрами безизлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар. Установлено, что плотность поверхностных дефектов примерно в два раза превосходит максимальную плотность точечных дефектов в объёме, рассчитанную с помощью программы TRIM. Показано, что удаление высокодефектного поверхностного слоя позволяет значительно увеличить интенсивность фотолюминесценции имплантированного слоя.

- [1] J. P. De Souza, D. K. Sadana, IEEE Transactions on Electron Devices **39**, 166–175 (1992).
- [2] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon, New York, 1985).
- [3] A.I. Gerasimov, E.I. Zorin, P.V. Pavlov, D.I. Tetelbaum, Phys. Stat. Sol (a) **12**, 679–685 (1972).
- [4] R.B. Fair, IEEE Transactions on Electron Devices **37**, 2237–2242 (1990).
- [5] T. Lohner, M. Fried, N. Q. Khanh, P. Petrik, H. Wormeester, M. A. El-Sherbiny, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B **147**, 90–95 (1999).
- [6] A. I. Titov, G. Carter, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **119**, 491–500 (1996).
- [7] N.A. Sobolev, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, A.E. Kalyadin, K.V. Karabeshkin, V.M. Mikoushkin, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, E.I. Shek, E.V. Sherstnev, N.M. Shmidt, Tech. Phys. Letters **44**, 574–576 (2018).
- [8] N.A. Sobolev, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, A.D. Bondarev, K.V. Karabeshkin, E.V. Fomin, A.E. Kalyadin, V.M. Mikoushkin, E.I. Shek, E.V. Sherstnev, Semiconductors **53**, 415–418 (2019).

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ Ga-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ.

FEATURES OF DEFECT FORMATION AS A RESULT OF IRRADIATION OF Ga-CONTAINING MATERIALS.

Е.О. Паршин, Н.С. Мелесов
E.O. Parshin, N.S. Melesov

Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук, 150007, ул. Университетская, д. 21, г. Ярославль, Россия, par1959@yandex.ru

Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, Russia, par1959@yandex.ru.

A study of the structure of GaAs defects by the method of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) of channeled ions is presented. GaAs samples were implanted with N⁺ ions with energy of 250 keV and doses of 2×10^{16} , 3×10^{16} and 5×10^{16} cm⁻² at an ion current of 0.25 μA/cm². The RBS study was carried out with He⁺ ions with an initial energy of 1.3 MeV at an angle of 160°.

В последние годы проводятся обширные исследования, направленные на создание эффективных и интенсивных излучателей на основе разбавленных твёрдых растворов GaAs_{1-x}N_x для инфракрасной оптоэлектроники. Такие структуры могут быть изготовлены с помощью ионной имплантации, позволяющей достаточно просто и эффективно вводить азот в GaAs с концентрацией выше равновесной. Однако при ионной имплантации происходит образование большого количества радиационных дефектов, причём в Ga-содержащих структурах динамика дефектообразования значительно отличается от подобных процессов в кремнии или германии. В частности, в имплантированном GaAs довольно часто в монокристаллических слоях образуются нанокристаллы GaN и GaAsN [1,2]. Образование нанокристаллов может быть связано с генерацией имплантационных дефектов, что требует их изучения и контроля.

Исследования вводимых дефектов в слоях GaAs:N, образующихся при имплантации ионов азота с разными дозами, проводились методом резерфордского обратного рассеяния протонов [3], а также методами рентгеновской дифракции (РД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) [4]. В этих работах был получен необычный результат: увеличение дозы имплантации на порядок не приводит к изменению

концентрационных профилей. Кроме того, на глубинах меньше 200 nm наблюдается существенное увеличение концентрации дефектов по направлению к поверхности. Такое возрастание концентрации дефектов в приповерхностном слое в процессе имплантации свидетельствует о диффузии атомов из объёма к поверхности. При исследовании имплантированных образцов на микроскопе с большим ($\times 1000$) увеличением и на сканирующем электронном микроскопе обнаружены выделения, которые, по-видимому, связаны с диффузией атомов Ga. Ранее аналогичный эффект диффузии Ga и его преципитации на поверхности наблюдался при имплантации ионов Er в сверхрешетки AlGaIn/GaN [5]. Такие эффекты проявлялись и при имплантации различных ионов в другие Ga-содержащие соединения A^{III}B^V [6].

В данной работе дефектная структура имплантированных слоёв исследовалась с помощью метода резерфордского обратного рассеяния (ROR) ионов He⁺ с энергией 1,3 MeV на угол рассеяния 160° в режимах каналирования (падение ионного луча на образец вдоль нормали образцов) и псевдослучайного направления пучка (падение ионного луча на образец под углом 7°). Для регистрации обратно рассеянных ионов использовался кремниевый детектор с поверхностным барьером с телесным углом 3,4 мср, разрешение измерительного тракта составляло 13 кэВ, используемый многоканальный анализатор спектра имел 1024 канал с шириной 1,5 кэВ на канал. Доза облучения образца ионами He⁺ в каждом эксперименте составляла 10 мкКл при ионном токе около 3,5 нА. Работа проводилась на установке K2MV фирмы High Voltage Engineering Europe в ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

Имплантация ионов N⁺ проводилась при комнатной температуре с энергией 250 кэВ, плотностью тока $\sim 0,25$ мкА/см² и дозами 2×10^{16} , 3×10^{16} и 5×10^{16} см⁻² на ускорителе фирмы High Voltage Engineering Europe в слое GaAs толщиной ~ 40 мкм, выращенные методом газовой эпитаксии в хлоридной системе на сильнолегированных (100) GaAs-подложках. Образцы изготавливались двумя партиями при несколько различных условиях газовой эпитаксии. Первая партия содержала образцы с имплантациями 2×10^{16} см⁻² и 5×10^{16} см⁻² и сопроводительный образец без имплантации. Вторая партия – образец с имплантацией $3 \cdot 10^{16}$ см⁻² и сопроводительный без имплантации.

На рисунке 1 приводятся спектры ROR для первой партии образцов. Сверху рисунка также приводится шкала с глубиной, на которой произошло рассеяние. Данная шкала рассчитана в предположении стехиометрического соотношения Ga и As и для

рассеяния ионов He^+ на подрешётке As (шкала рассеяния на подрешётке Ga смещена влево на 24 нм у поверхности образца и на 15 нм в глубине ~ 1 мкм). Образец без имплантации показывает высокий уровень каналирования (кривая 4), характерный для монокристаллического GaAs. Профили повреждений в образцах с имплантацией имеют очень вытянутую к поверхности форму, причём при высокой деканалирующей способности повреждённого слоя наблюдается лишь небольшое количество прямого рассеяния на дефектах. Скорее всего, это говорит о том, что в образцах значительная часть постимплантационных дефектов представлена протяжёнными дефектами. При этом аморфизации образца не произошло даже при дозе имплантации в $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (кривая 2 не касается кривой 1). Стоит отметить, что у образца с самой большой дозой имплантации N^+ (кривая 2) поверхностный пик As имеет очень низкую интенсивность, что может свидетельствовать об отклонении от стехиометрического состава образца на поверхности – Ga на поверхности содержится избыточное количество, а As недостаточное. На кривой 3 ($2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) такого явного искажения не заметно.

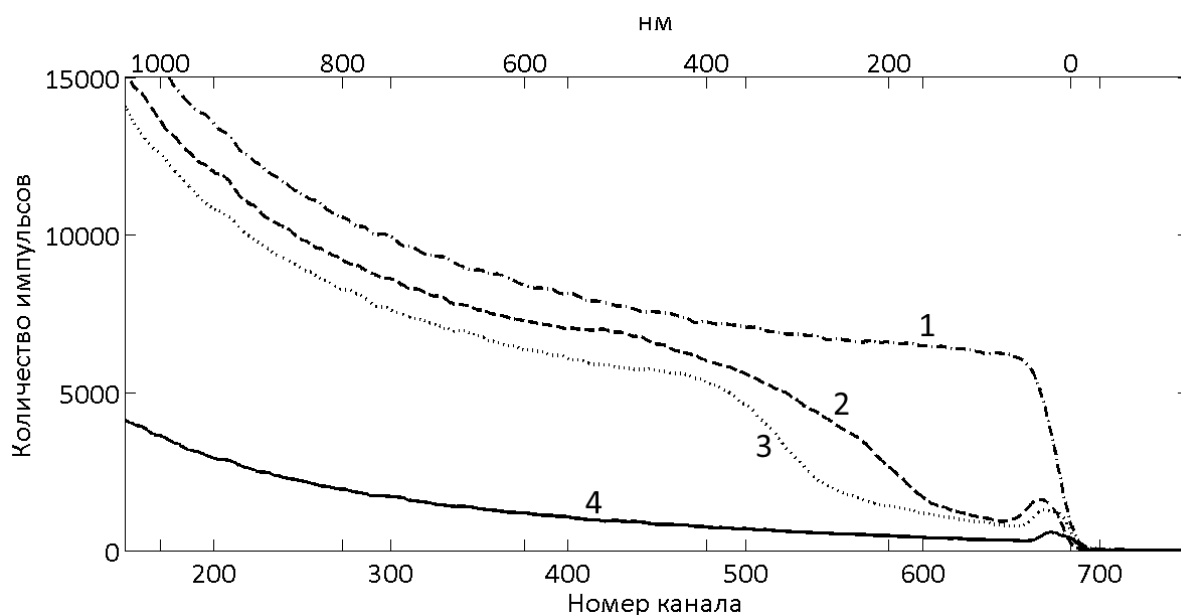


Рисунок 1. Спектры ROP, набранные на образцах GaAs первой партии (имплантация N^+ с энергией 250 кэВ). Номерами обозначены: 1 – псевдослучайный спектр от образца без имплантации; 2 – спектр каналированных ионов от образца с имплантацией $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 – спектр каналированных ионов от образца с имплантацией $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 4 – спектр каналированных ионов от образца без имплантации.

На рисунке 2 представлены спектры от второй партии образцов. Аномально здесь выглядит спектр от образца без имплантации: разница между спектром с каналированием (кривая 3) и без него (кривая 2) очень небольшая. Но при этом даже спектр при наклоне образца на 7° (кривая 2) имеет сильно заниженную интенсивность по сравнению с тем, что должно наблюдаться при отсутствии каналирования (кривая 1

на рисунке 1). Возможно, это объясняется тем, что данный слой GaAs имеет поликристаллическую структуру с несколько более вероятной ориентацией кристаллитов вдоль нормали образца. Что характерно, образец с имплантацией N^+ в псевдослучайной ориентации даёт более высокий по интенсивности спектр (кривая 1), который близок (хотя и не полностью совпадает) со спектром 1 с рисунка 1. Если гипотеза с изначальной поликристаллическостью образца верна, то это означает, что в ходе имплантации приповерхностный слой стал близок к монокристаллическому. Спектр каналированных ионов от образца с имплантацией $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (кривая 4) очень близок к спектру образца $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ из первой партии (кривая 3 рисунка 1).

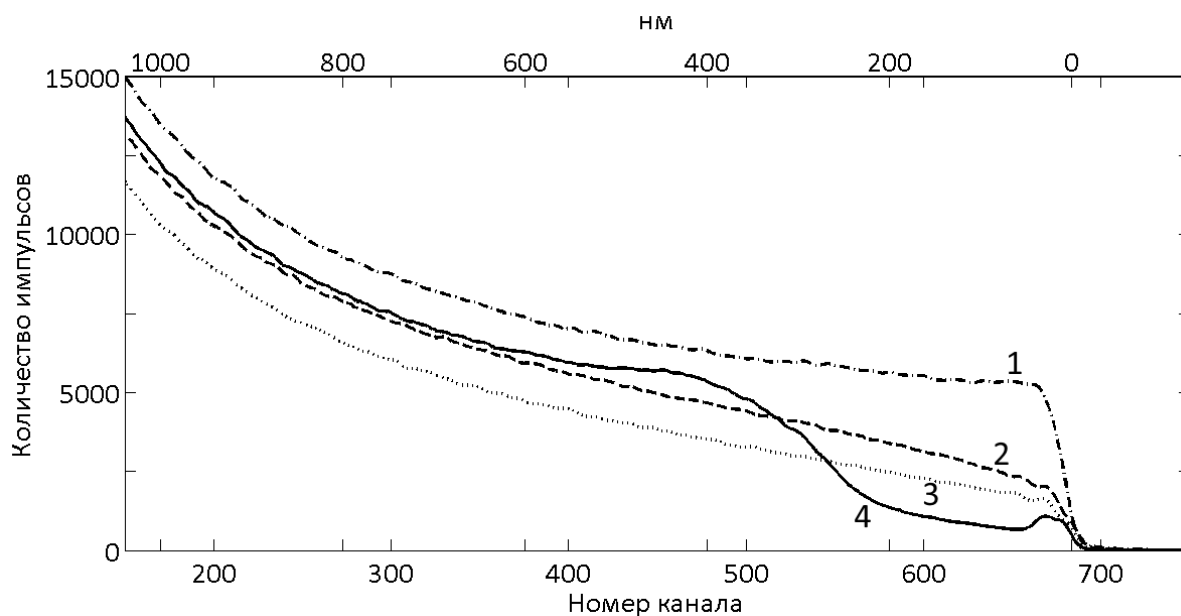


Рисунок 2 – Спектры РОР, набранные на образцах GaAs второй партии (имплантация N^+ с энергией 250 кэВ). Номерами обозначены: 1 – псевдослучайный спектр от образца с имплантацией $3 \times 10^{16} \text{ ат./см}^2$; 2 – псевдослучайный спектр от образца без имплантации; 3 – спектр каналированных ионов от образца без имплантации; 4 – спектр каналированных ионов от образца с имплантацией $3 \times 10^{16} \text{ ат./см}^2$.

- [1] Weng X., Clarke S.J., Ye W., Kumar S., Goldman R.S., Daniel A., Clarke R., Holt J., Sipowska J., Francis A., Rotberg V. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. N 7. P. 4012–4018.
- [2] Woo H.-J., Kim G.-D., Choi H.-W., Kim J.-K. // J. Korean Phys. Soc. 2012. V. 60. N 3. P. 383–387.
- [3] Соболев Н.А., Бер Б.Я., Казанцев Д.Ю., Калядин А.Е., Карабешкин К.В., Микушкин В.М., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Шек Е.И., Шерстнев Е.В., Шмидт Н.М. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 44–50.
- [4] Соболев Н.А., Калядин А.Е., Карабешкин К.В., Кютт Р.Н., Микушкин В.М., Шек Е.И., Шерстнев Е.В., Вдовин В.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 18. С. 24–3
- [5] Баранов Е.Е., Емельянов А.М., Лундин В.В., Петров В.Н., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Соболев Н.А., Титков А.Н., Шек Е.И., Шмидт Н.М. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 12. С. 61–64.
- [6] Соболев Н.А., Емельянов А.М., Лундин В.В., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Усиков А.С., Емельянов А.М. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 6. С. 674–676.

**СВОЙСТВА NV⁻ ЦЕНТРОВ В НАНОСТРУКТУРАХ (111) АЛМАЗА ПОСЛЕ
ТРАВЛЕНИЯ СФОКУСИРОВАННЫМ ПУЧКОМ ИОНОВ Ga
NV CENTER PROPERTIES IN (111) DIAMOND NANOSTRUCTURES
AFTER ETCHING WITH A FOCUSED BEAM OF Ga IONS**

С.Н. Подлесный¹⁾, В.А. Антонов¹⁾, И.А. Карташев¹⁾, В.П. Попов^{1*)}, Ю.Н.Пальянов²⁾
S. Podlesnyi¹⁾, V. Antonov¹⁾, I. Kartashev^{1,2)}, V. Popov¹⁾, Yu. Palyanov²⁾

¹⁾ *Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, пр. ак. Лаврентьева,
13, 630090, Новосибирск, Россия*

²⁾ *Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева,
пр. ак. Коптюга, 3, Новосибирск 630090, Россия*

The optically detectable magnetic resonance (ODMR) spectra of negatively charged nitrogen-vacancy (NV⁻) centers have been studied in nanoholes and nanopillars formed by a focused ion beam (FIB) Ga⁺ on (111) diamond surface, when the lower spin sublevels are populated by microwave radiation. Both a significant decrease in the gyromagnetic ratio and the quenching of luminescence from NV⁻ centers inclined to the nanopillar axis were revealed due to FIB residual defects and stresses.

Отрицательно заряженные NV⁻ центры в алмазах многими исследовательскими коллективами рассматриваются в качестве прецизионных детекторов магнитного поля с высоким пространственным разрешением и квантовых регистров [1, 2]. Люминесценция этих атомно-подобных квантовых объектов, благодаря спин-орбитальным и спин-спиновым взаимодействиям, чувствительна к магнитным, электрическим, а также внутрикристаллическим деформационным полям. Долгоживущая спиновая когерентность основного состояния позволяет фиксировать малые сдвиги спиновых резонансов, вызванных внешними полями. Регистрация таких электронных парамагнитных резонансов выполняется оптическими методами, что особенно важно для обнаружения локальных полей в нанообъектах [3].

Гамильтониан NV⁻ центра без учета сверхтонкого расщепления, вызванного взаимодействием электронного спина NV-центра азотной вакансии с ядерным спином атома азота из этого дефекта, можно записать следующим образом [4]:

$$H = \hbar D S_z^2 + \hbar E (S_x^2 - S_y^2) + g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1),$$

где z – ось квантования центра азот-вакансия, S_z , S_x , S_y – компоненты матрицы Паули, \hbar – постоянная Планка, μ_B – магнетон Бора, $g \cong 2$ – фактор Ланде для электронов NV-центра, $D \approx 2870$ МГц – осевой параметр расщепления в нулевом внешнем поле, E –

внеосевой параметр расщепления в нулевом поле, \vec{B} – магнитная индукция внешнего поля, \vec{S} – оператор электронного спина центра вакансии. Внеосевой параметр E сильно зависит от деформационных внутрикристаллических полей (Рис. 1а).

В слабых магнитных полях частоты парамагнитных спиновых резонансов определяются формулой [4]:

$$v_{\pm}(B_z) = D \pm \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{h} B_z\right)^2 + E^2} \quad (2) ,$$

где B_z – проекция индукции внешнего магнитного поля на ось квантования центра азотной вакансии. При отсутствии внешнего поля $v_{\pm} = D \pm E$.

При наложении слабых внешних магнитных полей спиновые резонансы начинают расщепляться в соответствии с величиной индукции внешнего поля и гиромангнитного соотношения $\gamma = g \cdot \mu_B = 2.8$ МГц/Гс и провалы в люминесценции уширяются, что происходит из-за постепенного проявления спиновых резонансов трех других ориентаций осей NV^- центров, с индукцией поля $B_z \cdot \cos(70.2^\circ) = 0.3 B_z$.

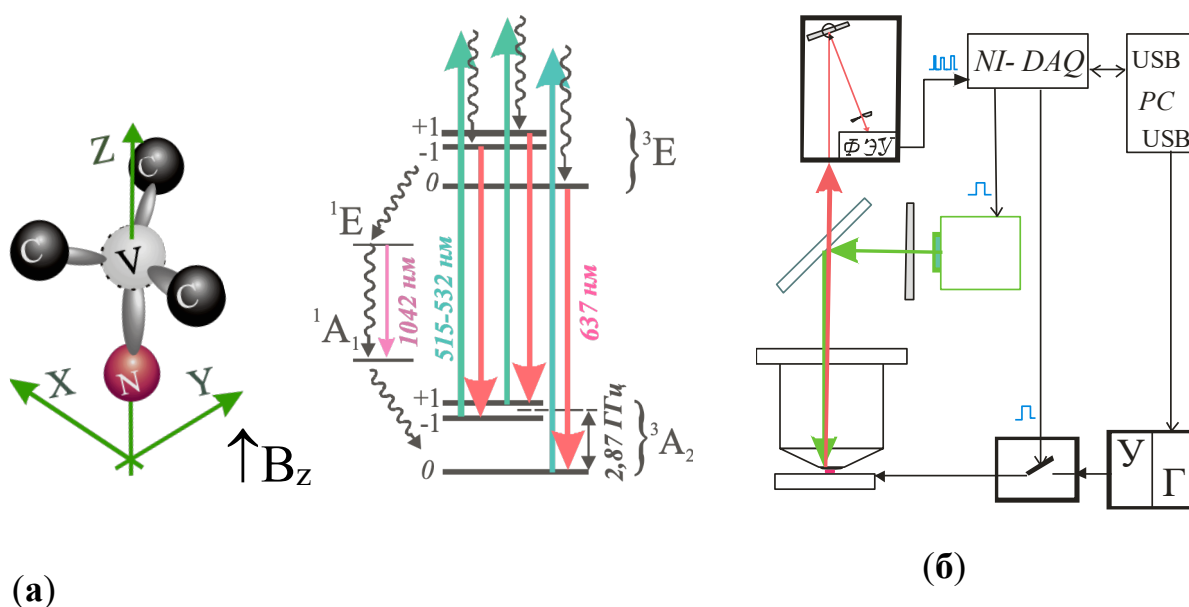


Рисунок 1 NV^- центр в решетке алмаза с осью в направлении $\langle 111 \rangle$ и оптическая схема энергетических уровней NV^- центра (а); схема экспериментальной установки ОДМР (б).

Для экспериментов по оптическому детектированию магнитных резонансов (ОДМР) были взяты монокристаллические алмазные пластинки $3 \times 4 \times 0,5$ мм, вырезанные перпендикулярно кристаллографическому направлению $\langle 111 \rangle$ из кристаллов искусственных алмазов типов Па (NF2, NF10), Пб (B7) и Ib (NG2), синтезированных на установке «БАРС» при высоком давлении и температуре (НРПТ) в

ИГиМ СО РАН. Концентрации узловых атомов азота N_s (С-центры) в этих образцах составляли менее 0.5 и ~ 150 ppm, соответственно. NV центры формировались либо имплантацией ионов N^+ для типов Па и Пб, либо N_2^+ для типа Пв. Отжиги имплантированных образцов проводились в вакууме или в НРНТ камере «БАРС» при температурах 800-1500°C. Максимальная концентрация NV- центров NNV в 300 нм имплантированных слоях не превышала после отжигов $N_{NV} \sim 5$ ppm. [5].

Запись ОДМР спектров проводилась на установке, схематично показанной на рисунке 1б. Внешнее магнитное поле создавалось тремя парами катушек Гельмгольца, размещенных на гранях куба $10 \times 10 \times 10$ см³ с образцом в его центре. Изменяя токи в трех парах катушек на противоположных гранях куба можно было изменять величину и вектор направления внешнего поля \mathbf{B} по отношению к кристаллографическим осям алмазной пластины после калибровки положения и значения поля на месте образца. Алмазная пластина размещалась на предметном столике из немагнитного материала пьезоэлектрической х-у подвижкой под короткофокусным микроскопным объективом с числовой апертурой 0,63.

В экспериментах использовался 50 мВт зеленый лазер на $\lambda = 532$ нм с импульсным драйвером PicoLAS LDP-V 03-100 [7], управлявшимся от внешнего программируемого источника прямоугольных импульсов. Микроволновое излучение поступало от цифрового синтезатора частоты TPI RF v4.9, управляемого извне через USB интерфейс. Выходную мощность синтезатора можно было программно изменять от -55 dBm до 10 dBm с единичным шагом. Перестройка частоты и регулирование мощности микроволнового генератора осуществлялась программно через USB интерфейс напрямую от компьютера. Сбор данных с ФЭУ, управление оптической накачкой и прерывателем микроволнового излучения выполнялись внешним микроконтроллерным блоком NI cDAQ-7194, связанным по USB с компьютером для формирования импульсов нужной длительности и произвольных временных интервалов между оптической накачкой, спиновой поляризацией и считыванием квантового состояния.

Для формирования ансамблей, содержащих от 25 до 2500 NV центров, на (111) пластинах алмаза с NV центрами изготавливались матрицы из круглых меза-структур (наностолбов) диаметром 50-300 нм и высотой от 300 до 500 нм с периодом 1.5 – 3 мкм безмасочным ионным травлением сфокусированным ионным пучком (FIB) Ga^+ (Рис. 2а). Для формирования литографической маски пластины алмаза покрывались слоем вольфрама толщиной 100-130 нм с помощью магнетронного напыления. После FIB травления интенсивность ФЛ в наностолбе при $\lambda = 637.5$ nm в 15 раз меньше, чем в

сплошном слое, что соответствует 2500 NV^- центров в нем. Между наностолбами ФЛ слабее ещё на порядок. В отличие от сплошного слоя, в спектрах ОДМР от наностолбов не видны резонансы от NV^- центров с осью под углом 70.5° к оси наностолба при полях свыше 5 Гс (Рис. 2b),

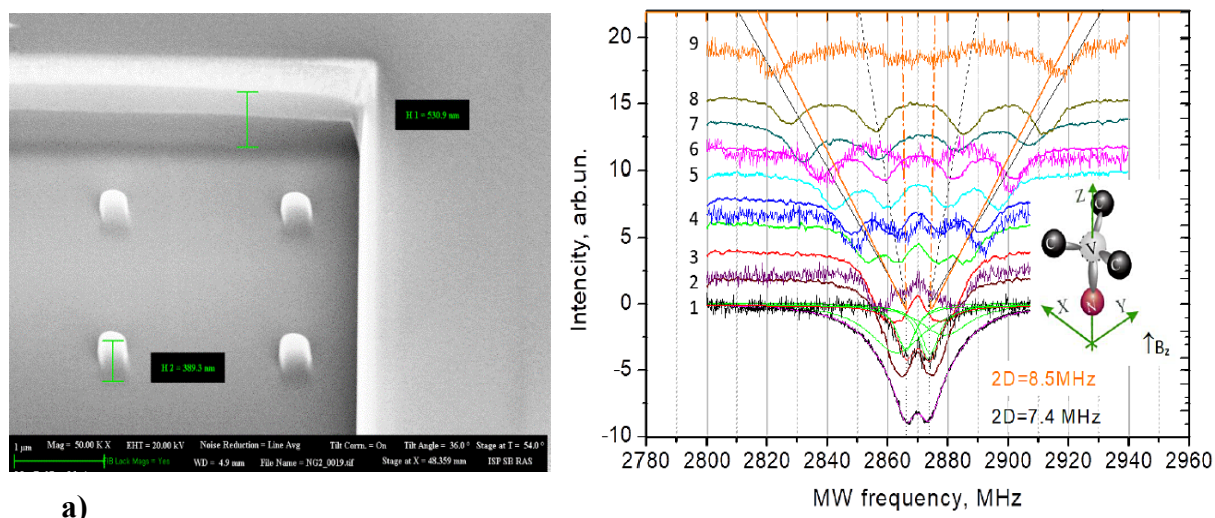


Рисунок 2 (а) СЭМ микроизображение массива 3×3 наностолбов алмаза диаметром 300 нм и высотой 400 нм, содержащих 2500 NV^- центров; (б) спектры ОДМР NV^- центров, индуцированных протонами с энергией 36 кэВ (H_2^+ , 72 кэВ, $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), при непрерывной накачке сфокусированным лазерным пучком диаметром 2 мкм на длине волны $\lambda=532 \text{ нм}$ в образце типа Ib в нормальном к поверхности магнитном поле напряженностью: Спектры сдвинуты по вертикали на величину B_z , равную магнитной индукции в Гс.

Полученные результаты объяснены в рамках двух эффектов. Во-первых, уменьшение люминесценции NV^- центров с непараллельными поверхности дипольными моментами, обусловлено снижением эффективности поглощения лазерного поля в наностолбах, что соответствует теоретическим модельным расчетам [8]. Во-вторых, данные КРС свидетельствуют о присутствии на поверхности наностолбов 20 нм графитовой пленки после FIB травления, что увеличивает поглощение их поляризованного излучения [9], а также ведет к формированию упругих напряжений в наностолбах.

Работа выполнена по проекту №075-15-2020-797 Минобрнауки РФ.

- [1] M. Pelliccione, A. Jenkins, P. Ovarthaiyapong, et al. Nature Nanotech. 11 (2016) 700.
- [2] J. F. Barry et al. Rev. Mod. Phys., Vol. 92 (2020) 015004-2.
- [3] D. Phone, D. Punto, G. Kim, et al. Journ. Appl. Phys. 129 (2021) 024306.
- [4] L. Rondin, J-P. Tetienne, T. Hingant, et al. Reports on Progress in Physics. 77 (2014) 056503.
- [5] V.P. Popov, A.K. Gutakovskii, V.A. Antonov, et al. Int. J. Nanotechn., 12 (2015) 226.
- [6] Kh. Bayat, J. Choy, M. Farrokh Baroughi, et al. Nano Lett. 14 (2014) 1208.
- [7] T. Oeckinghaus, R. Stöhr, R. Kolesov, et al. Review of Scie. Instrum. 85 (2014) 073101.
- [8] K. Volkova, et al. Nanomaterials. 12 (2022) 1516.
- [9] D. Braukmann, et al. Phys. Rev. B, 97 (2018) 125426.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ
ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА
FEATURES OF THE FORMATION OF ALLOYED LAYERS ON THE SURFACE
OF VALVE METALS IN THE PROCESS OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION
OF METALS FROM VACUUM ARC DISCHARGE PLASMA**

В.В. Поплавский, О.Г. Бобрович, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс,
V.V. Poplavsky, O.G. Bobrobich, A.V. Dorozhko, V.G. Matys

*Беларуский государственный технологический университет,
220006, ул. Свердлова, 13а, Минск, Беларусь
Belarusian State Technological University,
220006, Sverdlov St, 13a, Minsk, Belarus, e-mail: vasily.poplav@tut.by*

Layers on the surface of aluminum, aluminum alloy, titanium and tantalum was formed by ion beam assisted deposition (IBAD) of metals. Formation of layers in IBAD mode, by means of the deposition of metal and mixing of precipitating layer with the substrate by accelerated ($U = 20$ kV) ions of the same metal from metal vapor and ionized plasma of vacuum ($\sim 10^{-2}$ Pa) pulsed electric arc discharge, was carried out. When alloying the surface of materials with metal ions having getter properties (Zr, Cr, Er, Dy, etc.), from the residual atmosphere of the vacuum working chamber significant amounts of gases are captured and incorporated into the composition of the formed layer. Multicomponent layers obtained, including atoms of the deposited metal, components of the substrate material, including oxygen of the surface oxide film, as well as hydrocarbon molecules as impurities.

Типичными представителями вентильных металлов, на поверхности которых в атмосфере воздуха образуется оксидная пленка толщиной ~ 10 нм, защищающая металл от коррозии в воздушной среде и в слабоагрессивных средах, являются алюминий, титан и тантал. Контакт между металлом и оксидной пленкой обладает односторонней проводимостью. Этими же свойствами обладают и сплавы металлов.

Вследствие химической инертности эти материалы используются для изготовления электродов электрохимических устройств (электролизеров получения водорода, топливных элементов), в условиях работы которых коррозионной стойкости, обусловленной наличием оксидной пленки, зачастую недостаточно [1–3]. При этом электроды наряду с устойчивостью к коррозии должны обладать каталитической активностью по отношению к соответствующим электрохимическим процессам. Повышение коррозионной стойкости изделий из сплавов этих металлов, создание активных электрокатализаторов на их основе, а также улучшение механических эксплуатационных свойств материалов может быть достигнуто в процессе легирования поверхности ускоренными ионами металлов [3–8].

Слои на поверхности подложек из алюминия марки А7, алюминиевого сплава Д16Т, титана ВТ1-0 и тантала формировали в процессе ионно-ассистированного осаждения (IBAD)

легирующих металлов. Осаждение металла и перемешивание наносимого слоя с поверхностью подложки ускоренными ($U = 20$ кВ) ионами того же металла осуществляли в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции паров металла и ионизированной плазмы импульсного вакуумного ($p \sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что морфология поверхности образцов при формировании на них легированных осаждаемыми металлами слоев не изменяется. Исследование полученных слоев методом энергодисперсионного анализа (EDX) обнаруживает в их составе атомы осажденных металлов и основных компонентов материала подложки, а также кислорода и углерода. Распределены атомы элементов по поверхности практически равномерно. Имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров, что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника. При исследовании методом дифракции отраженных электронов (EBSD) слоев, полученных при ионно-ассистированном осаждении хрома на алюминий [7], платины на тантал [6] и стеклоуглерод [9], установлено, что слои, формируемые в используемом режиме IBAD, характеризуются аморфной атомной структурой.

Установлены особенности состава формируемых в процессе легирования слоев. При легировании поверхности материалов ионами переходных металлов, обладающих геттерными свойствами (Zr, Cr, Er, Dy и др.), имеют место захват значительного количества газов из остаточной атмосферы вакуумной рабочей камеры и включение их в состав формируемого слоя. По данным спектрометрии резерфордовского рассеяния (RBS) в составе слоев, получаемых при осаждении геттерных металлов, содержится незначительное количество атомов материала подложки и наряду с легирующим металлом преобладают другие элементы, прежде всего кислород и углерод. Так, анализ спектров рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов в слоях, полученных на алюминии и алюминиевом сплаве, по расположению сигналов рассеяния от поверхности образцов показывает, что алюминий и компоненты сплава Д16Т (Al, Mg, Cu) не выходят на поверхность (рис. 1). Содержание атомов этих металлов в слоях составляет $\sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в то время как содержание атомов циркония и хрома – $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$,

Аналогичные результаты получены и при исследовании слоев, сформированных на поверхности титана. Так, компьютерное моделирование спектра RBS ионов ^4He на ядрах атомов элементов в слое, полученном при ионно-ассистированном осаждении хрома на титан, дает удовлетворительное соответствие с экспериментом при учете наличия в составе слоя титана, хрома, кислорода, азота, углерода, а также водорода,

который не идентифицируется методом RBS, и подтверждает незначительное содержание титана в слое (рис. 2).

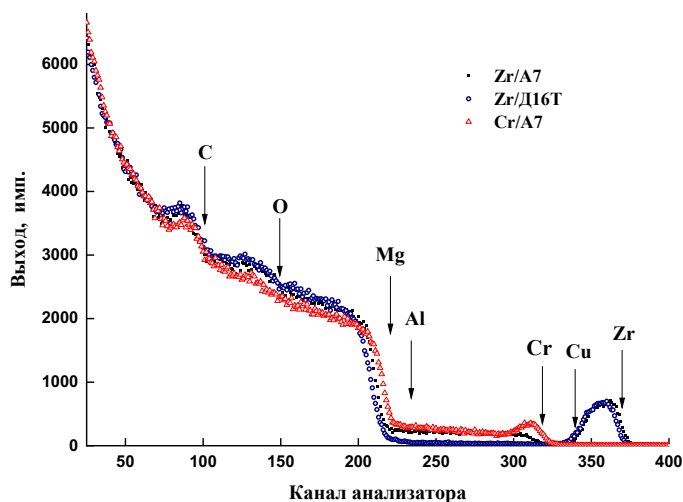


Рис. 1. Спектры RBS ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности алюминия А7 и алюминиевого сплава Д16Т в процессе осаждения циркония и хрома. $E_0 = 1,3$ МэВ

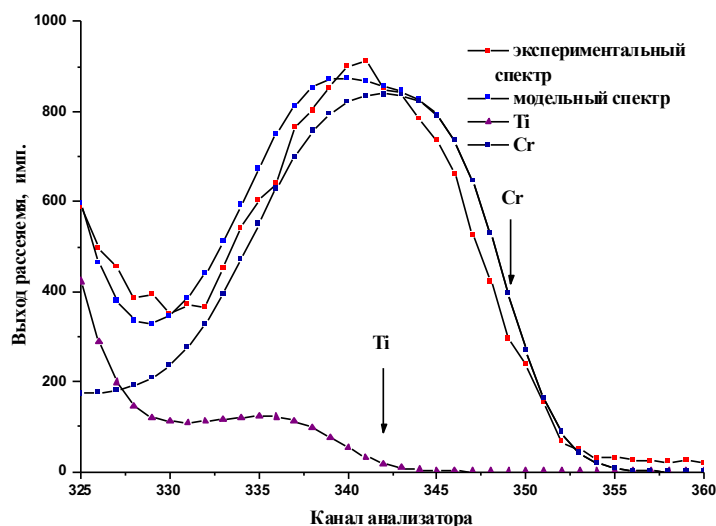


Рис. 2. Участок спектра RBS ионов ^4He на ядрах атомов титана и хрома, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве титана ВТ1-0 в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома, в сравнении со спектром, полученным компьютерным моделированием с учетом наличия в составе слоя элементов: Cr, Ti, O, N, C, H. $E_0 = 1,0$ МэВ

Наличие кислорода в формируемых слоях обусловлено оксидной пленкой на поверхности металлов, а также сорбционными процессами. Наличие водорода наряду со значительным количеством углерода может свидетельствовать о том, что в состав слоев входят молекулы углеводородов – компоненты вакуумного масла.

При ионно-ассистированном осаждении металлов, не проявляющих геттерных свойств (например, Pt, Ir), содержание примесей в полученных слоях существенно меньше, в их составе содержатся атомы осажденного металла и материала подложки.

Поочередное осаждение на поверхность тантала одного из редкоземельных металлов (Er, Dy, Ho) и платины приводит к формированию слоев, в составе которых также значительное содержание легких примесей и незначительное атомов подложки – тантала (рис. 3). В то время как при осаждении только платины (спектр Pt/Ta) сформирован слой с меньшим содержанием примесей, включающий платину и тантал [6].

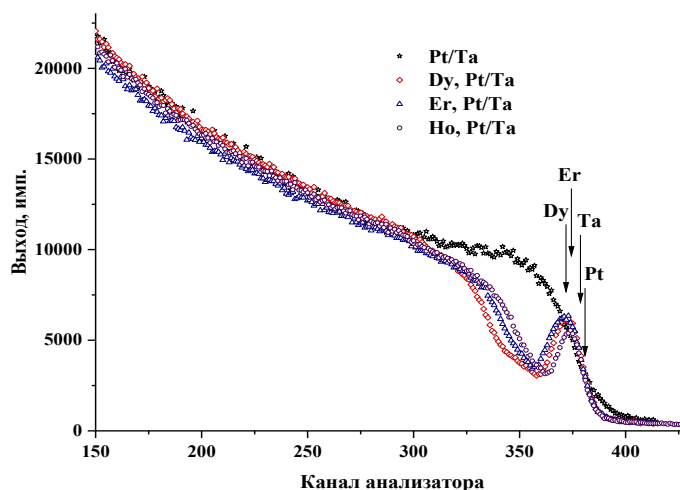


Рис. 3. Спектры RBS ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности тантала в процессе осаждения платины (Pt/Ta), эрбия и платины (Er, Pt/Ta), диспрозия и платины (Dy, Pt/Ta), гольмия и платины (Ho, Pt/Ta)

Таким образом, при ионно-ассистированном осаждении металлов из плазмы вакуумного дугового разряда на поверхность вентильных металлов (Al, Ti, Ta) получены многокомпонентные аморфные слои толщиной $\sim 30\text{--}50$ нм, включающие атомы осажденных металлов, компоненты материала подложки, включая кислород поверхностной оксидной пленки, а также молекулы углеводородов в качестве примесей. Причем значительные количества газов включаются в состав формируемых слоев при осаждении металлов, обладающих геттерными свойствами. Процесс формирования слоев отличается одностадийностью, экономичностью и позволяет повышать коррозионную устойчивость [3, 7, 8] и обеспечивать каталитическую активность материалов [4–6].

[1] S. Karimi, N. Fraser, B. Roberts, F.R. Foulkes, Adv. Mater. Scie. and Engineering, ID 828070 (2012) 1.
 [2] Y.-S. Kim, I.-S. Lee, J.-Y. Choi, S. Jun, D. Kim, B.-C. Cha, D.-W. Kim, Materials 14 (2021) 4972.
 [3] В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс, И.П. Смягликов, С.О. Селифанов, Известия ВУЗов. Физика. 58 (2015) 126.
 [4] В.В. Поплавский, Т.С. Мищенко, В.Г. Матыс, ЖТФ 80 (2010) 138.
 [5] В.В. Поплавский, Т.С. Мищенко, В.Г. Матыс, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 7 (2010) 33.
 [6] В.В. Поплавский, Т.С. Стельмах, В.Г. Матыс, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 9 (2012) 45.
 [7] V.V. Poplavsky, F.F. Komarov, V.G. Luhn, V.V. Pil'ko, J. Partyka, Acta Physica Polonica A. 128 (2015) 946.
 [8] В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 9 (2016) 104.
 [9] В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 4 (2013) 9.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И
ОКИСЛЕННЫХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
STUDY of SILICON OXIDE FILMS IMPLANTED by ZINC and OXIDIZED at ELEVATED
TEMPERATURES

В.В. Привезенцев^{1, *}, А.П. Сергеев¹, А.А. Фирсов¹, В.С. Куликаускас², А.В. Горячев³
V.V. Privezentsev^{1, *}, A.P. Sergeev¹, A.A. Firsov¹, V.S. Kulikauskas², A.V. Goryachev³

¹ ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Москва, Россия, *e-mail: v.privezentsev@mail.ru

² НИИЯФ, МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ ИИМЭ РАН, Москва, Россия

In paper there are investigated the 140 nm thick SiO₂ film obtained by e-beam evaporation. This film was implanted by Zn with a dose of $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ and energy of 40keV. These structures were oxidized at temperature from 400 up to 900°C with a step of 100°C in 1 hour. During annealing Zn phase transformed to the ZnO and to the Zn₂SiO₄ (at temperatures more, than 700°C) phases are sequentially formed. After annealing at 700°C the ZnO clusters and craters with a size of 1µm were revealed in a sample.

ВВЕДЕНИЕ

Работы по исследованию оксида цинка проводятся сравнительно давно. Этот материал широко используется в микроэлектронике в качестве прозрачного контакта, а также, поскольку ZnO является пьезоэлектриком, то он используется как основа для линий задержки поверхностных акустических волн.. НЧ оксида цинка также играют важную роль, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37эВ, имеет большую энергию экситона 60мэВ, что больше, чем у широко используемого сейчас для этих целей GaN 24.8мэВ и ZnSe 25 мэВ. Поэтому НЧ ZnO могут использоваться в источниках УФ-излучения и электролюминесцентных дисплеях, которые могут работать при температурах выше комнатной. В соответствии с другими уникальными свойствами ZnO, например, эффектом адсорбции, ферромагнетизмом при комнатной температуре и др., НЧ ZnO, помещенные в различные матрицы, например, кварц, пленки SiO₂ и т.п. смогут найти применение в различных микроэлектронных устройствах. Поэтому становится важным исследование технологии создания пленок SiO₂, легированных Zn.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Тестовая структура состояла из подложки кристаллического кварца, на которую методом электронно-лучевого испарения напылялась пленка SiO_2 толщиной 140 нм. Этот метод нанесения позволяет напылять пленки оксида кремния на любые подложки, в том числе и на проводящие. Пленка SiO_2 имплантировалась Zn с дозой $3 \times 10^{16}/\text{см}^2$ и энергией 40 кэВ. При имплантации ионный ток не превышал $0.35 \text{ мА}/\text{см}^2$, так что температура образцов не превышала 40°C . Затем эти структуры отжигались в окислительной среде в диапазоне температур от 400 до 800°C с шагом 100°C в течение 1 часа. В работе исследовались состав, структура и свойства полученной пленки и их изменения в процессе отжига.

Химическое состояние цинка определялось из оже-спектров и профилей, полученных на электронном оже-спектрометре JAMP-9510F (JEOL). Электронная пушка с термополюсным авто-эмиссионным катодом (катод Шоттки) имела следующие параметры: ускоряющее напряжение первичного электронного пучка 10 кВ; при регистрации спектров первичный ток электронов составлял 37 нА, а при получении изображений в режиме вторичной электронной эмиссии (РЭМ-ВЭ) и в оже-электронах он был равен 2 нА. Угол наклона образца, угол между нормалью к поверхности образца и первичным электронным пучком, равнялся 60 градусам. При профильном анализе энергия ионов аргона составляла 2 кэВ, угол травления 49° относительно плоскости образца. В оже-анализе глубина рассчитывалась по скорости распыления термического SiO_2 .

Профили имплантированного цинка, а также сопутствующих оксидных ионов, образующихся в процессе отжига имплантированных образцов, исследовали методом масс-спектрометрии вторичных ионов с использованием времяпролетного масс-спектрометра TOF.SIMS 5–100 (ION-100 TOF). Распыление проводилось ионами O^{2+} с энергией 0,5 кэВ при анализе положительных вторичных ионов Si, O и Zn и ионами Cs^+ с энергией 0,5 кэВ при анализе отрицательных вторичных ионов O, Si, SiO, SiO_2 , ZnO и Zn_2SiO_4 . Энергия аналитического пучка Bi^+ составляла 30 кэВ. В TOF.SIMS при профильном анализе глубина кратера определялась с помощью контактного профилометра П-17 (KLA Tencor).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методом Оже-электронной спектроскопии

На рис.1 представлены профили цинка и элементов пленки SiO₂: кремния и кислорода, а также углерода. Из этого рисунка следует, что после имплантации (а) максимум распределения имплантированного цинка расположен на глубине 40 нм, что соответствует расчетному значению по программе SRIM-2013. Вблизи поверхности зафиксированы загрязнения углеводородами, что характерно для диэлектрических материалов, хотя откачка проводилась турбомолекулярным насосом. После отжига при 700°C (б) профиль имплантированного цинка несколько расширяется в обе стороны, а при 800°C и выше он смещается в сторону внешней поверхности, которая является для него неограниченным стоком.

Из рис. 2.а следует, что на протяжении всего профиля энергетическое положение пика цинка не меняется и составляет 988эВ. Углерод детектируется только на поверхности.

После отжига при 700°C на протяжении всего профиля энергетическое положение пика цинка не меняется и составляет 985эВ. В этом случае углерод не детектируется

В обоих случаях после имплантации и после отжига форма пика Zn и его положение сохраняется для образца: после имплантации 988 эВ и после отжига 985 эВ.

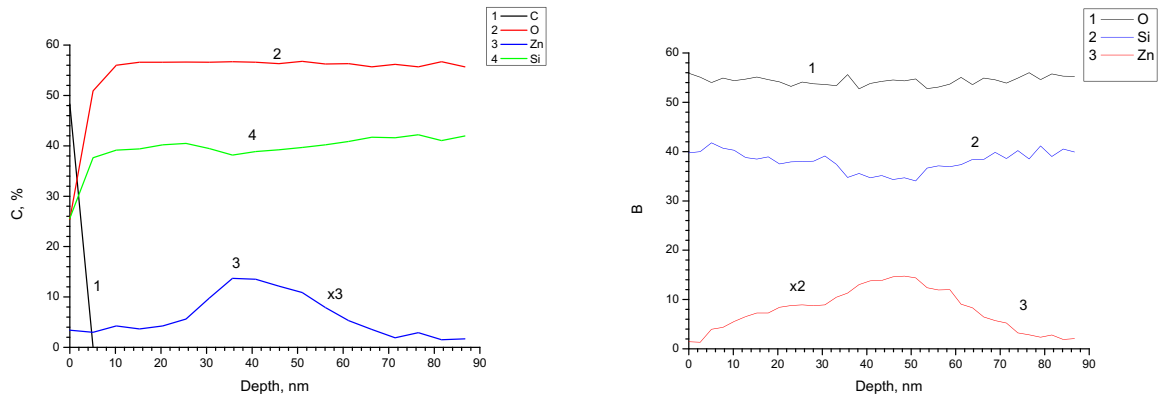
По данным базы JEOL, положение пика чистого Zn составляет 993 эВ, а окисленного ZnO – 989 эВ. Следует заметить, что положение пика углерода на поверхности исследованного образца после имплантации тоже сильно смещено: 266 эВ вместо 272 эВ. Исходя из этого, можно сделать вывод, что после отжига при 700°C цинк переходит в более окисленное состояние с меньшей кинетической энергией.

Исследование методом врем пролетной масс-спектрометрии

Методом TOF.SIMS определены профили нескольких положительных и отрицательных ионов (см. выше). Следует отметить, что профиль ионов ZnO⁻ с максимумом около 40 нм зафиксирован уже после имплантации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

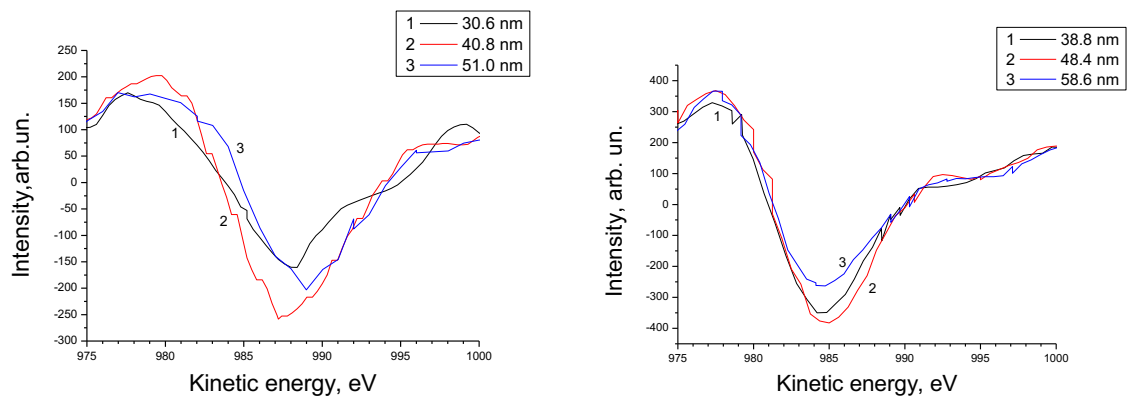
Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН № FNEF-2022-0003 "Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их технологии их изготовления" (1021060808723-2-1.2.1).



a)

б)

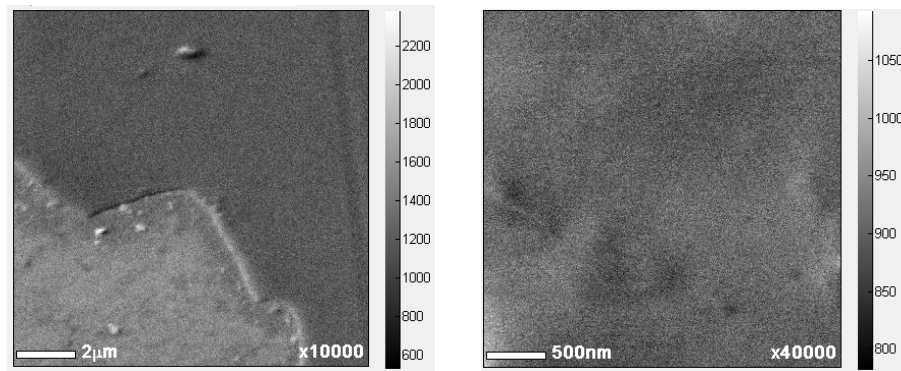
Рис.1. Профили элементов после имплантации (а) и после отжига при 700°C (б)



a)

б)

Рис.2. Дифференциальные Оже-спектры для цинка при разных глубинах: после имплантации (а) и после отжига при 700°C (б).



a)

б)

На рис. 3. РЭМ-ВЭ изображения в Оже-спектрометре на глубине около 40 нм (максимум интенсивности пика Zn) после имплантации (а) и после отжига при 700°C (б).

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МИКРОСТРУКТУРА ОЦК-
СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ,
ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КРИПТОНА.

PHASE STABILITY AND MICROSTRUCTURE OF BCC-BASED
CONCENTRATED SOLID SOLUTIONS IRRADIATED WITH KRYPTON IONS

В.В. Углов^{1,*}, М.М. Белов^{1,*}, С.В. Злоцкий¹, А.Е. Рыскулов², И.А. Иванов², Д. Ке³,
V.V. Uglov^{1,*}, M.M. Belov^{1,*}, S.V. Zlotski¹, A.E. Ryskulov², I.A. Ivanov², K. Jin³,

¹*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

²*Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*

³*Пекинский технологический институт, Пекин, Китай*

^{*}e-mail: uglov@bsu.by, mb17023@gmail.com

The study examined the impact of low-energy krypton ion irradiation on multicomponent solid solutions based on the V-Nb-Ta-Ti system at room temperature. The results alloys have compressive micro- and macro-stresses. Despite the irradiation, no significant changes were observed in the structural-phase state, and there was no decay or disruption of the equiatomic and uniform element distribution in the near-surface layer. However, irradiation led to a change in the level of micro- and macro-stresses for all alloys in the V-Nb-Ta-Ti system.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются перспективными материалами для создания радиационно-стойких материалов благодаря их высокой прочности, термической и коррозионной стойкости, сопротивлению ползучести и радиационной стойкости. ВЭС представляют собой однофазные твердые растворы, которые содержат более пяти основных элементов в эквимольных или почти эквимольных соотношениях. ВЭС также обладают высокой прочностью и устойчивостью к различным факторам, благодаря таким свойствам как высокая энтропия, большая деформация решетки, многоэлементность состава и замедленная диффузия [1]. Однако на данный момент данных о воздействии низкоэнергетического облучения ВЭС, в частности ионами гелия, достаточно мало. Имплантация атомов газа и формирование радиационных дефектов, таких как междоузельные атомы и вакансии, изменяют параметры решетки и создают неупорядоченную структуру вблизи поверхности, вызывая поперечные напряжения в зоне имплантации. Дальнейшее облучение приводит к образованию и увеличению блистеров, что снижает целостность материала

и изменяет физико-химические свойства его поверхности, в конечном счете снижая его характеристики [2].

Многокомпонентные твердые растворы на основе системы V-Ti-Nb-Ta были синтезированы с использованием металлов высокой чистоты (>99,9%) методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. Далее проводился отжиг на протяжении 24 ч и 72 ч при температуре 1150°C с промежуточной холодной прокаткой до 85 % сокращения толщины. Образцы облучались при комнатной температуре ионами Kr¹⁴⁺ с энергией 280 кэВ и флюенсом 5×10^{15} см⁻².

Фазовый состав образца изучался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения ($\lambda = 0,15418$ нм). Для исследования воздействия имплантированного гелия на приповерхностный слой, съемка образцов производилась при малом фиксированном угле падения рентгеновских лучей (1°).

Согласно литературным данным, эквиатомный состав многокомпонентных твердых растворов может указывать на образование однофазных твердых растворов [1]. Исследование, проведенное методом рентгеноструктурного анализа, подтверждает это предположение (рис. 1).

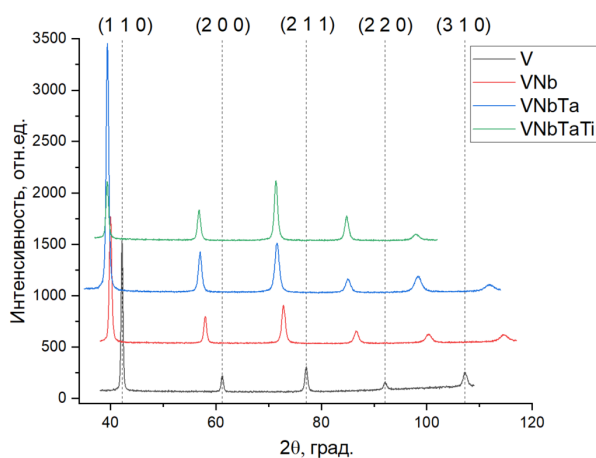


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходных образцов системы V-Nb-Ta-Ti

Общий вид рентгеновской дифракционной картины необлученных двойных, тройных и четверных сплавов характеризуется небольшой асимметрией дифракционных линий, которая обусловлена возможной неоднородностью структуры из-за локальной неоднородности элементов сплава с различными атомными радиусами элементов и характерна для многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы. Как видно из рис. 1, все образцы представляют собой однофазные твердые растворы с ОЦК-решеткой. Параметр решетки для образцов V, Nb, VNbTa, VNbTaTi

увеличивается с увеличением сложности состава систем и составляет 0,3027, 0,3177, 0,3227, 0,3234 нм соответственно. Рост параметра решетки связан с увеличением атомного радиуса элементов в составе.

Дифрактограммы образцов V, VNb, VNbTa и VNbTaTi, облученных ионами криптона, показывают, что фазовый состав не изменяется (распада твердых растворов обнаружено не было), однако наблюдается более выраженная асимметрия пиков и их смещение в сторону меньших углов по сравнению с исходными дифрактограммами, что указывает на деформацию фазового состава. кристаллическая решетка в приповерхностной области, вызванная облучением (рис. 2).

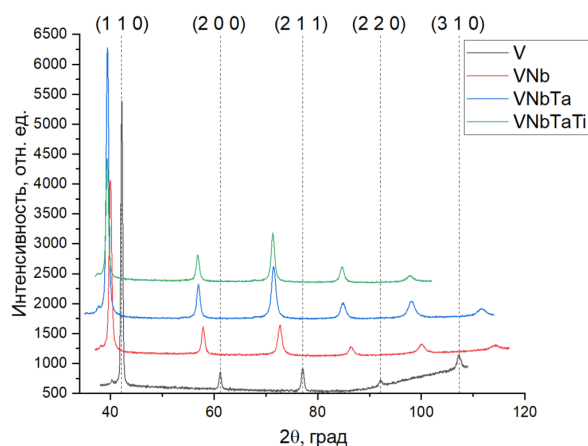


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов системы V-Nb-Ta-Ti, облученных ионами Kr^{14+} с энергией 280 кэВ

Для количественной оценки влияния радиационных повреждений были рассчитаны остаточные макро- и микронапряжения в исходных и облученных образцах (рис.3). Ориентация (110) использовалась для определения макронапряжений. Полученные зависимости были аппроксимированы линейной функцией ($= B - Ax$) для получения значений напряжений.

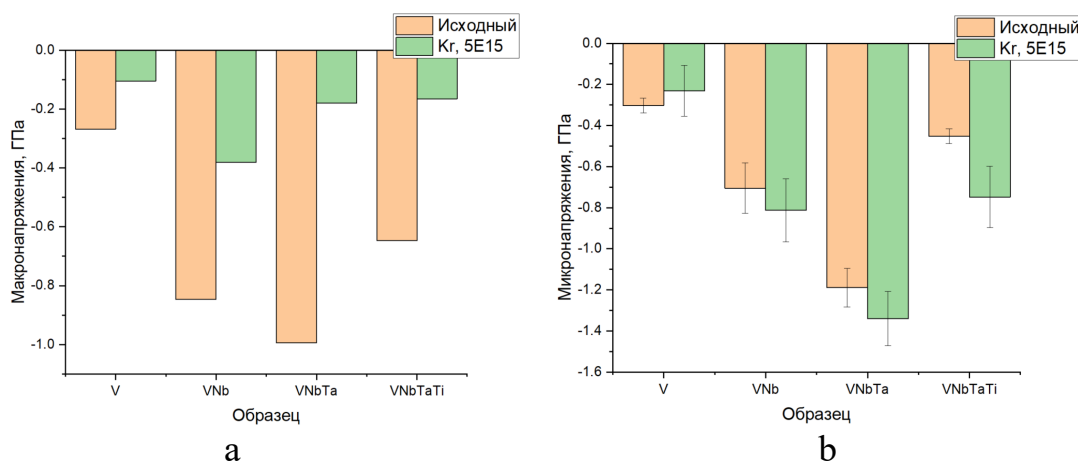


Рисунок 3. Значения макро- (а) и микронапряжений в исходных и облученных ионами Kr^{14+} с энергией 280 кэВ образцах системы V-Nb-Ta-Ti

Сжимающие напряжения преобладают во всех исходных образцах. Добавление Nb и Ta в образцы VNb и VNbTa приводит к увеличению уровня сжимающих напряжений, что связано с большим атомным радиусом этих элементов по сравнению с V. В сплаве VNbTaTi, благодаря присутствию Ti, который имеет меньший атомный радиус, а также снижает модуль упругости сплава, наблюдается более низкий уровень сжимающих напряжений. Облучение ионами криптона приводит к снижению макронапряжений, что может быть объяснено несколькими причинами. Вероятно, разница в атомном размере между элементами приводит к уменьшению средних свободных пробегов электронов и фононов, что может повлиять на энергию образования и миграционные барьеры дефектов в материале [3]. Разница в атомных размерах элементов в твердых растворах также способствует увеличению рассеяния атомов и уменьшению сфокусированного перемещения междоузлий в направлении плотной упаковки, что препятствует быстрому перемещению междоузлий из области с высокой концентрацией вакансий. Это способствует рекомбинации дефектов в этих сплавах. Кроме того, искажение решетки также может снизить подвижность дефектов, поэтому многие из промежуточных кластеров были стационарными и оставались в области, где образовались дефекты, что приводило к более высокой скорости рекомбинации дефектов. [4]. В результате образуется большое количество междоузельных кластеров небольшого размера, что вызывает растягивающие напряжения и приводит к снижению общего уровня сжимающих напряжений [5]. Напротив, в микронапряжениях наблюдается увеличение сжимающих напряжений, что может быть обусловлено стимулированной излучением диффузией более легких элементов к границам области когерентного рассеяния [6]. Однако оценить, какой из элементов на данный момент более стабилен, невозможно. Также трудно с уверенностью сказать, что существует зависимость напряжений от сложности состава.

[1] Tsai MH, Yeh JW, High-Entropy Alloys: A Critical Review, Mater Res Lett, 2014

[2] Zinkle S.J., Was G.S., Material challenges in nuclear energy, Acta Mater., 2013

[3] Zhang, Y., Stocks, G., Jin, K., et al., Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys, Nat Commun, 2015

[4] Lu, C., Niu, L., Chen, N. et al., Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys, Nat Commun, 2016

[5] Mohammad W., Yanwen Z., Neila S. et al., Evolution of irradiation-induced strain in an equiatomic NiFe alloy, Scripta Materialia, 2017

[6] Li C., Leonard K.J., Bei H. et al., Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation, Acta Materialia, 2016

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КАРБИДА КРЕМНИЯ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ
MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF SILICON
CARBIDE UNDER IRRADIATION WITH HELIUM IONS

В.В. Углов^{1,*}, В.М. Холод^{1,*}, П.С. Гринчук², И.А. Иванов^{3,4}, А.Л. Козловский⁴, М.В.
Здоровец^{3,4}
V.V. Uglov^{1,*}, V.M. Kholad^{1,*}, P.S. Grinchuk², I.A. Ivanov^{3,4}, A. L. Kozlovskiy⁴,
M.V. Zdorovets^{3,4}

¹*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

²*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Беларусь*

³*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан,
Казахстан*

⁴*Институт ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан*

*^{e-mail}: uglov@bsu.by, valentinakholad@mail.ru

In this paper, changes in silicon carbide were investigated when irradiated with low-energy (40 keV) helium ions at high-temperature fluences (1×10^{14} - 2×10^{17} cm⁻²). The results showed that irradiation leads to a change in the lattice parameters, which is associated with stresses that are formed as a result of the formation of helium bubbles. Amorphization is also observed in the near-surface layer, with a thickness of about 500 nm.

Карбид кремния (SiC) представляет собой полупроводник с широкой запрещенной зоной, имеющий более 200 политипов с вариациями запрещенной зоны, отличной теплопроводностью и низким тепловым расширением, химической стабильностью, радиационной стойкостью. Он может быть использован для изготовления электронных устройств и структурных компонентов в системах термоядерной энергетики. Фундаментальное понимание накопления и восстановления радиационных повреждений в SiC необходимо для продвижения технологического применения.

Керамические образцы SiC были получены в ИТМО НАН РБ путём связывания двух фракций порошков SiC M5 и M50 (размер зёрен 5 мкм и 50 мкм соответственно) с помощью термопластичного связующего на основе парафина Р-2 и последующим силицированием при температуре 1800°C и давлении 0,13 Па.

Облучение образцов ионами He^{2+} при комнатной температуре с энергией 40 кэВ проводилось на линейном ускорителе тяжёлых ионов ДЦ-60 (Институт ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан). Облучения проводились при флюенсах 1×10^{14} , 1×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} и 2×10^{17} см^{-2} .

Исследование структурно-фазового состояния исходных и облучённых образцов карбида кремния проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Ultima IV (Rigaku) с использованием геометрии параллельного пучка в медном ($\text{CuK}\alpha$) излучении с длиной волны 0.154179 нм, а также методом рамановской спектроскопии. Рамановские спектры регистрировались при комнатной температуре с использованием спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder HighEnd» (LOTIS-III, Беларусь - Япония). Длина волны возбуждения составляла 532 нм.

Методом РСА было установлено, что исходные образцы представляют собой многофазную систему: SiC-6H, Si, SiC-15R. Основной фазой является SiC-6H (около 80%), содержание фазы SiC-15R – около 15 %, Si – менее 5 %.

На рисунке 1 показана зависимость относительного изменения параметров решетки a и c от дозы. На этих графиках можно выделить три области. Область I (1×10^{14} - 1×10^{15} см^{-2}) характеризуется формированием радиационных вакансий, а также вакансионных комплексов. Последние являются зародышами формирования вакансионных и газовых пор (пузырей). Относительное изменение обоих параметров по модулю увеличивается, отличие заключается в напряжениях: сжимающие напряжения в направлении параметра a и растягивающие напряжения в направлении параметра c . Область II (1×10^{15} - 1×10^{16} см^{-2}) характеризуется сбросом напряжений, связанный с формированием пузырьков гелия, являющихся стоками для дефектов. Следовательно, для обоих параметров решётки относительное изменение уменьшается. В области III (1×10^{16} - 2×10^{17} см^{-2}) происходит рост деформации. Это, по-видимому, связано как с уменьшением концентрации газо-вакансионных кластеров, так и ростом их размера, вследствие процессов коалесценции, происходящих в полях наведенных напряжений. Следует также отметить увеличение параметра решетки a и уменьшение c . Такое поведение кристаллической решетки называется радиационным ростом. Этот эффект характерен в основном для ГПУ решеток металлов, особенно для циркония.

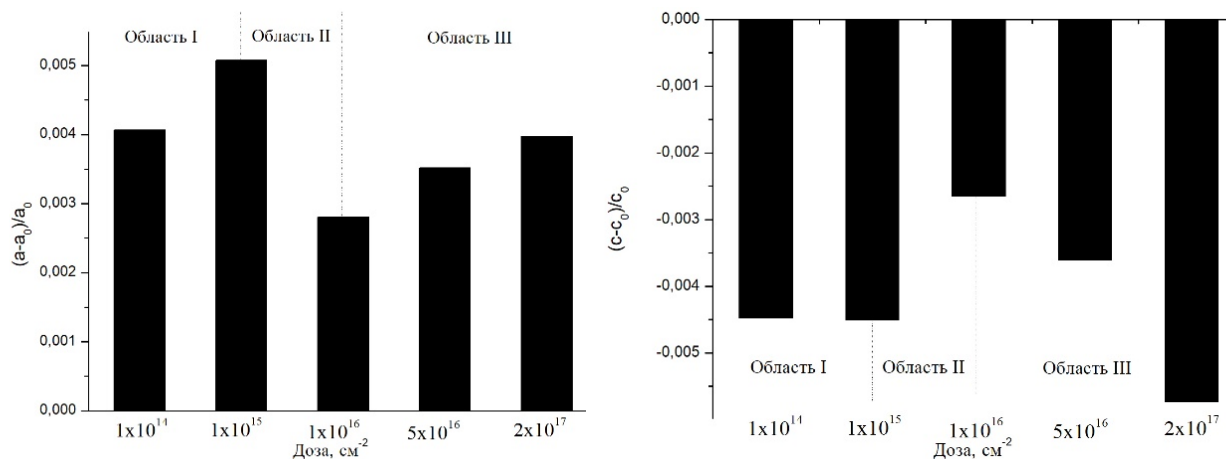


Рис. 1. Зависимость относительного изменения параметров a и c кристаллической

6H-SiC обладает гексагональной симметрией со структурой вюрцита и имеет симметрию C_{6v} . Правило выбора теории групп предсказывает, что A_1 , E_1 , E_2 являются активными модами в спектре комбинационного рассеяния. Они далее разделяются на продольные (LO) и поперечные (TO) оптические моды.

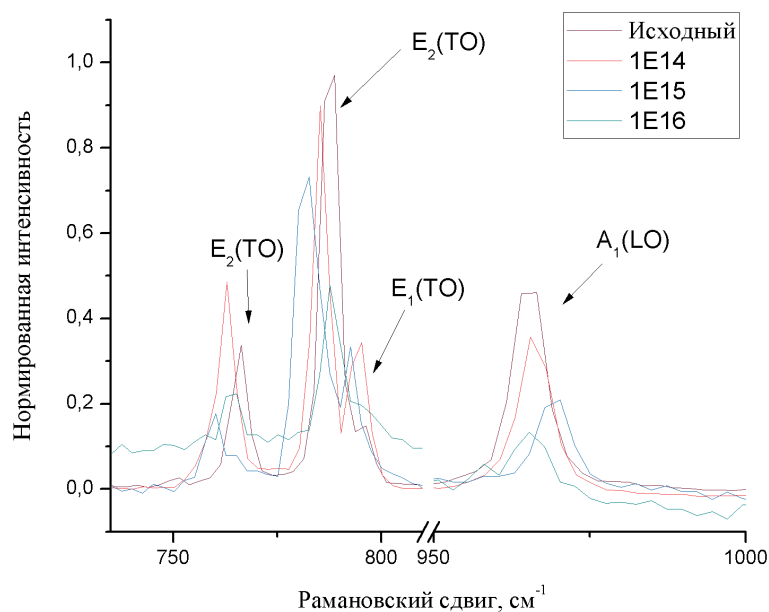


Рис. 2. Рамановские спектры исходного и облученных гелием образцов SiC.

Для описания рамановских спектров диапазон значений доз можно разделить на такие же области, как и при описании деформации (см. рисунок 1). Первая область характеризуется сдвигом моды $A_1(LO)$, которая отвечает за параметр c кристаллической решетки, в сторону больших длин волн (рис.2), что связано с растягивающими напряжением в этом направлении. Остальные три моды, которые относятся к параметру a кристаллической решетки, сдвигаются в сторону меньших

длин волн, что связано с сжимающими напряжениями в этом направлении. Как говорилось выше, в области II происходит спад напряжений, о чём на спектрах свидетельствует сдвиг пиков в обратном относительно области I направлении. Также происходит уменьшение интенсивности и уширение пиков, что связано с накоплением радиационных дефектов.

При дальнейшем увеличении дозы на рамановских спектрах нет пиков. Это связано с тем, что при увеличении дозы происходит увеличение коэффициента поглощения, что обусловлено накоплением оптически поглощающих центров, индуцированных гелием, а также с аморфизацией приповерхностного слоя.

На рисунке 5 показаны спектры для дозы $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, которые были сняты при различных z от облученной поверхности образца. В слое толщиной около 0,5 мкм пиков не наблюдается, но при последующем увеличении глубины наблюдаются пики SiC первого порядка.

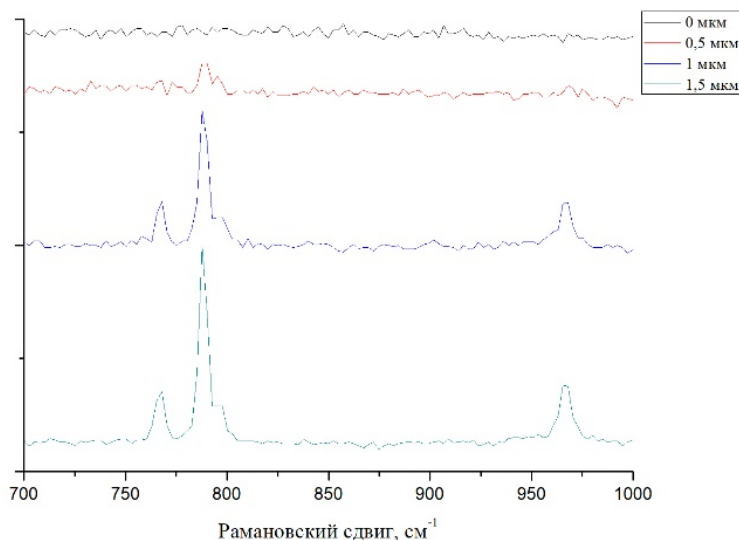


Рис. 3. Рамановские спектры для облученного дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ образца SiC, снятые при различных z .

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были исследованы облученные ионами гелия с энергией 40 кэВ и дозами 1×10^{14} - $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ образцы карбида кремния. Изменение кристаллической решетки можно описать тремя этапами: увеличение напряжений (в направлении a сжимающих, в направлении c растягивающих), что связано с зарождением пузырьков гелия, потом сброс напряжений (спад деформации) в результате образования пузырьков, а затем увеличение напряжений из-за роста их размера. Также облучение приводит к аморфизации приповерхностного слоя толщиной порядка 0,5 мкм.

ПОРОГОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ СТЕКЛА,
ПРИВОДЯЩЕГО К ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ РАЗРЯДАМ

THRESHOLD VALUES FOR ELECTRON IRRADIATION OF GLASS, LEADING TO
ELECTROSTATIC DISCHARGE

Р.Х. Хасаншин^{1,2}, Д.В. Уваров¹

R.H. Khasanshin^{1,2}, D.V. Uvarov¹

¹Акционерное общество “Композит”, 141070, Пионерская ул. д. 4, Королев Московская область, Россия

²Кафедра физики, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, Россия

Experimental data are presented on the minimum values of energies and flux densities of electrons, the impact of which on the cover glasses of solar batteries and reflecting elements of thermoradiators of artificial Earth satellites leads to electrostatic discharges. It has been established that the addition of protons to the composition of the particle flux acting on the studied samples can suppress the development of discharges. For a qualitative interpretation of the results obtained, a mathematical model is proposed.

Материалы, используемые в условиях космоса, под действием потока заряженных частиц [1-3] подвергаются большим радиационным нагрузкам. Например, при взаимодействии с горячей магнитосферной плазмой в стекле образуется электронно-дырочная плазма и накапливается объемный заряд. Захват электронов и дырок, имеющимися в стекле соответствующими ловушками, приводит к появлению в нем центров окраски и, как следствие, к росту его оптической плотности.

Ранее [4-6] нами были исследованы электростатические разряды (ЭСР), возникающие при электронном облучении покровных стекол (ПС) элементов солнечных батарей и отражающих элементов (ОЭ) терморadiаторов искусственных спутников Земли (ИСЗ). При этом величины плотности потоков и энергии бомбардирующих частиц соответствовали значениям, при которых проводились ускоренные испытания на стойкость материалов, используемых на ИСЗ, к воздействиям факторов космического пространства (вакуум, электромагнитное, электронное и протонное излучения). Для более обоснованного выбора эффективной энергии и плотности потока частиц моделирующей условия космоса установки, на которой проводятся испытания диэлектрических материалов и фрагментов спутника на стойкость к факторам электризации и электрических разрядов, необходимы дополнительные расчетно-экспериментальные исследования. Целью данной работы является определение минимальных значений энергии и плотности потока электронов, воздействие которых приводит к ЭСР, и влияние на развитие этого процесса протонов горячей магнитосферной плазмы.

Для исследования условий возникновения ЭСР на ПС и ОЭ использовались образцы, изготовленные на основе пластин стекла К-208 с размерами 40×40×0.17 мм. Если ПС – это пластина стекла К-208, то ОЭ – такая же пластина, на одну из сторон которой методом магнетронного напыления последовательно нанесены слои алюминия (отражающий слой) и стали (защитный слой) [7].

В первой серии экспериментов образцы ПС и ОЭ облучали в вакууме 10^{-4} Па электронами с энергиями (E_0) в диапазоне (5 – 45) кэВ. Значение плотности потока электронов (φ_e) варьировалось от $5 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹. В таблице 1 приведены полученные в экспериментах минимальные значения E_0 и соответствующие ПС и ОЭ

минимальные значения плотностей потока электронов (φ_{eb1}) и (φ_{eb2}), при воздействии которых на образцах возникали ЭСР. Здесь же приведены длины пробегов электронов R_e в незаряженном стекле К-208, рассчитанные методом Монте-Карло.

Таблица 1. Параметры электронного облучения образцов ПС и ОЭ

№ п/п	E_0 , кэВ	R_e , мкм	φ_{eb1} , $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$	φ_{eb2} , $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$
1	7,5	0,9	$1,5 \cdot 10^{12}$	
2	10	1,3	$5,4 \cdot 10^{10}$	
3	12,5	1,9	$4,9 \cdot 10^{10}$	$8,4 \cdot 10^{10}$
4	15	2,6	$2,3 \cdot 10^{10}$	$7,0 \cdot 10^{10}$
5	20	4,3	$1,7 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$
6	25	6,4	$1,8 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^9$
7	30	8,8	$8 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^9$
8	35	11,5	$5 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^9$
9	40	14,5	$4 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$
10	45	21,4	$3 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$

Из представленных данных следует, что на образцах ПС разряды начинают происходить при меньшей энергии электронов ($E_0 = 7.5$ кэВ), чем на ОЭ ($E_0 = 12.5$ кэВ). Это объясняется тем, что при облучении ОЭ поле внедренного в образец заряда сосредоточено в основном между максимумом распределения термализованных электронов и металлизированной подложкой. Необходимо отметить, что с ростом E_0 от 10 до 45 кэВ значения φ_{eb1} и φ_{eb2} снижаются почти на два порядка. Расчеты и АСМ-исследования показали, что при $E_0 = 7.5$ кэВ происходят ЭСР, развивающиеся вдоль облучаемой поверхности образца, оставляющие на ней разрядные каналы (см. рис.1).

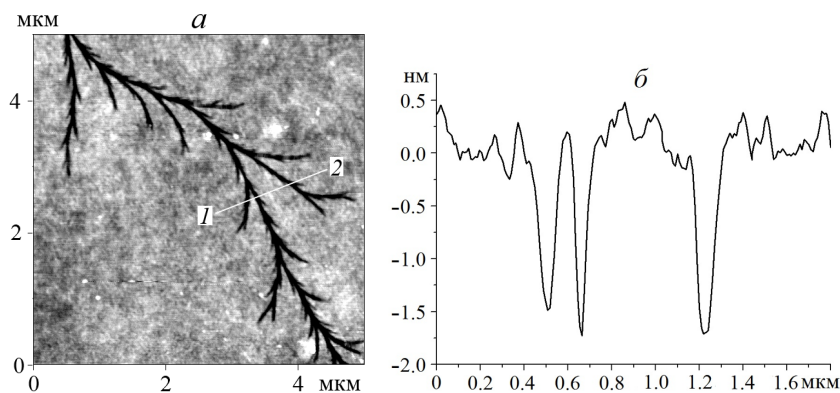


Рис. 1. 2D-изображение фрагмента 5×5 мкм поверхности облученного образца (а) и его сечение вдоль линии 1–2 (б)

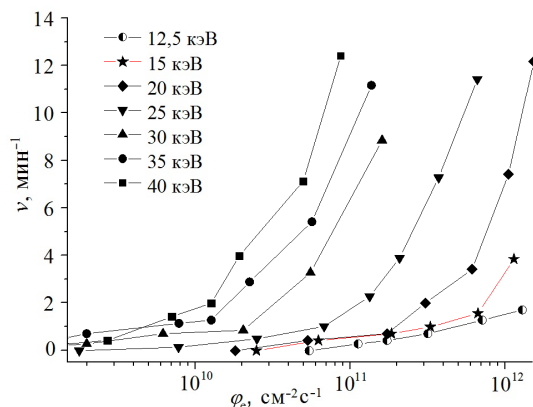


Рис.2 Зависимость частоты разрядов от плотности потока электронов для разных значений E_0

Из экспериментальных данных, полученных при варьировании величины φ_e (см. рис.2), следует, что чем больше E_0 (в исследованном диапазоне значений), тем быстрее растёт частота разрядов с увеличением φ_e .

Самосогласованная дрейфово-диффузионная модель, использованная для проведения оценочных расчетов, очень громоздка, поэтому здесь приводится только схема расчетной области (рис.3) и часть результатов вычислений. Как показали расчеты, максимум распределения концентрации термализованных в стекле электронов смещается в сторону облучаемой поверхности ПС. Это обусловлено тем, что по мере облучения во внешнем поле инжектированного в ПС заряда первичные электроны теряют все большую часть своей энергии на подлете к пластине (см. рис. 4а). При этом изменяется распределение φ_e по поверхности ПС (рис. 4б, 4в, 4г,) и угол входа электронов в образец, что также уменьшает глубину их проникновения.

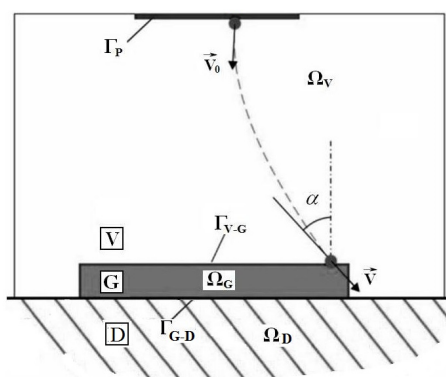


Рис. 3. Схема расчётной области: V – вакуум; G – стекло; D – диэлектрик; Γ_{V-G} – граница вакуум-стекло; Γ_{G-D} – граница стекло-диэлектрик; \vec{v}_0 и \vec{v} – скорости электрона при выходе из электронной пушки и при входе в стекло соответственно.

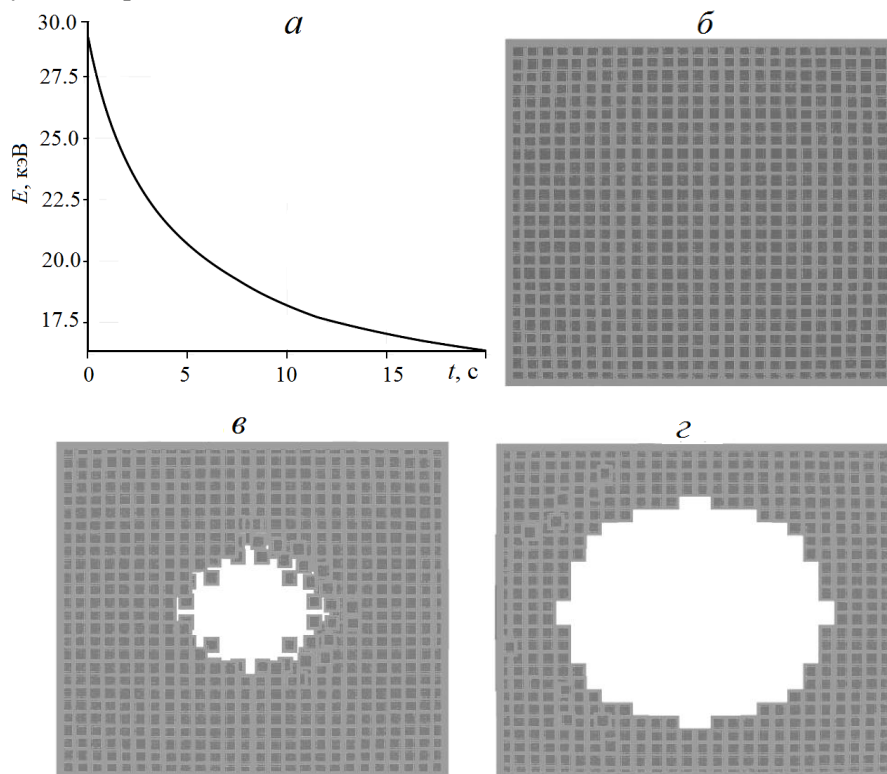


Рис. 4. Зависимость энергии первичных электронов при вхождении в мишень от времени облучения (а) и распределение их плотности потока по поверхности ПС на разные моменты времени облучения: 0,1 с (б); 10 с (в); 20 с (г).

Во всех экспериментах первой серии наблюдалось голубоватое свечение облучаемых образцов, которое связано с катодолюминесценцией стекла К-208. Интенсивность свечения во время экспериментов менялась, в частности, максимальная в начале, она снижалась в процессе облучения, а далее, если происходил разряд, интенсивность резко возрастала. И такая цепь событий многократно повторялась. Это объясняется тем, что в процессе облучения поле инжектированного в стекло заряда начинает тормозить первичные электроны и интенсивность катодолюминесценции снижается. При разрядах образец избавляется от части накопленного в нем заряда и напряжённость поля над образцом падает, следовательно, сразу после разряда на образец падают электроны с энергией близкой к E_0 и интенсивность свечения увеличивается.

Таким образом, интенсивность катодолюминесценции образца является очевидным индикатором текущей стадии облучения, характеризующим взаимодействие электронов со стеклом и накопление в нем инжектированного заряда. Корреляцию интенсивности катодолюминесценции с эволюцией сопровождающих облучение процессов можно использовать при исследованиях пространственно-энергетического перераспределения электронов, бомбардирующих диэлектрик. В частности, интенсивность свечения может дать информацию об энергии и плотности потока падающих частиц, что и подтвердили результаты проведенных экспериментов.

Одна из современных трактовок возникновения разрядов при облучении образца диэлектрика, размеры которого превышают глубину проникновения бомбардирующих его электронов, заключается в следующем. В образце формируется две области локализации зарядов. За счет эмиссии вторичных электронов приповерхностный слой облучаемого образца приобретает положительный заряд. Одновременно формируется отрицательно заряженная область локализации инжектированных в диэлектрик термализованных и захваченных соответствующими ловушками электронов. При этом полагается, что после достижения напряженности поля между этими двумя областями критического значения происходит разряд. Для проверки такого предположения была проведена серия экспериментов, в которых на образцы ПС одновременно воздействовали электронами и протонами. При постоянной плотности потока $4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ энергия протонов составляла $E_0 = 10 \text{ кэВ}$, что должно было обеспечить формирование положительно-заряженного слоя толщиной менее 0.28 мкм . При постоянной энергии электронов равной 20 кэВ значение φ_e варьировалось. Из сравнительного анализа полученных результатов следует, что формирование положительно заряженного слоя, обусловленного присутствием протонов в потоке воздействующих на образец частиц, привело к снижению частоты ЭСР по сравнению со случаем электронного облучения при прочих равных условиях.

- [1] Модель космоса. Научно-информационное издание / под ред. Л.С. Новикова. Т.2. М. КДУ, 2007, 1144 с.
- [2] D.C. Ferguson, S.C. Wimberly, Proceed. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. January, (2013) AIAA 2013-0810.
- [3] Kazuhiro Toyoda, Teppei Okumura, Satoshi Hosoda, Mengu Cho, J. of Spac. and Roc., 42, (2005) 947.
- [4] R.H. Khasanshin, L.S. Novikov, Adv. in Space Res. 57(2016) 2187.
- [5] Р.Х. Хасаншин, Л.С. Новиков, Л.С. Гаценко, Я.Б. Волкова, Перспективные материалы, 1 (2015) 22.
- [6] Р.Х. Хасаншин, Л.С. Новиков, Поверхность. Рентген., синхр. и нейтронные иссл., 11 (2018) 48.
- [7] В.П. Свечкин, А.А. Савельев, С.П. Соколова, О.В. Бороздина, Космич. техника и технология, 2 (2017) 99.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА К-208 ПОСЛЕ
ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ РАЗНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

STRUCTURAL CHANGES OF THE K-208 GLASS SURFACE AFTER PROTON
IRRADIATION OF DIFFERENT INTENSITY

Р.Х. Хасаншин^{1,2}, Л.С. Новиков³

¹Акционерное общество “Композит”, 141070, Пионерская ул. д. 4, Королев Московская
область, Россия

²Кафедра физики, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, Россия

³НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобильцына, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Changes in the structure of the surface of K-208 glass irradiated in vacuum (10^{-4} Pa) by 30 keV protons have been studied. It has been established that the nature of the changes depends on the proton flux density (φ_p). At $\varphi_p < 3.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, the changes are mainly associated with the emergence of percolation channels on the irradiated surface. As φ_p increases, the formation of gas-filled bubbles in the near-surface layer of the glass begins to play a significant role.

Материалы внешних поверхностей высокоорбитальных космических аппаратов взаимодействуют с частицами горячей магнитосферной плазмы (ГМП) [1-3], основными компонентами которой являются электроны и протоны средних энергий. Воздействие ГМП на диэлектрические материалы, к которым относятся и стекла, сопровождается рядом сложных взаимосвязанных процессов. Воздействие на стекла сопровождается генерацией радиационных дефектов, включая центры окраски, накоплением инжектированного заряда, индуцирующего интенсивные электрические поля, возникновением электростатических разрядов, которые приводят к изменению стехиометрии материала, разрушению его структуры и т.д. [4-9]. Результаты расчетов показали, что покровные стекла (ПС) солнечных батарей толщиной 170 мкм служат надежной защитой фотоэлементов от электронов и протонов с энергиями менее 150 кэВ и 4,3 МэВ соответственно, но испытывают большие радиационные нагрузки, особенно во время геомагнитных бурь. Деграция оптических свойств ПС приводит к снижению мощности солнечных батарей. Для надежного предсказания изменения

свойств ПС в условиях космоса и возможности развития негативных явлений на солнечных батареях под действием ГМП необходимо исследование воздействия на ПС отдельных компонентов ГМП.

В работе представлены новые экспериментальные результаты в рассматриваемой области, полученные при облучении ПС из стекла марки К-208 [12] протонами с энергией 30 кэВ. Облучение ПС с размерами $40 \times 40 \times 0.17$ мм, прикрепленных к полированной поверхности металлического термостатированного столика, проводилось на автоматизированном стенде УВ- $\frac{1}{2}$ АО «Композит» при следующих условиях: давление в вакуумной камере 10^{-4} Па; φ_p $5.0 \cdot 10^9 - 5.0 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$; флюенс протонов (Φ_p) $5.0 \cdot 10^{14} - 2.5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$; температура столика составляла 20 ± 1 °С.

Изменения морфологии поверхностей образцов контролировались АСМ-методами, а деградация их оптических свойств исследовалась с помощью двухлучевого спектрометра. В качестве примера на рис. 1 приведено АСМ-изображение фрагмента поверхности исходного образца, из которого видно, что шероховатость поверхности не превышает 1 нм.

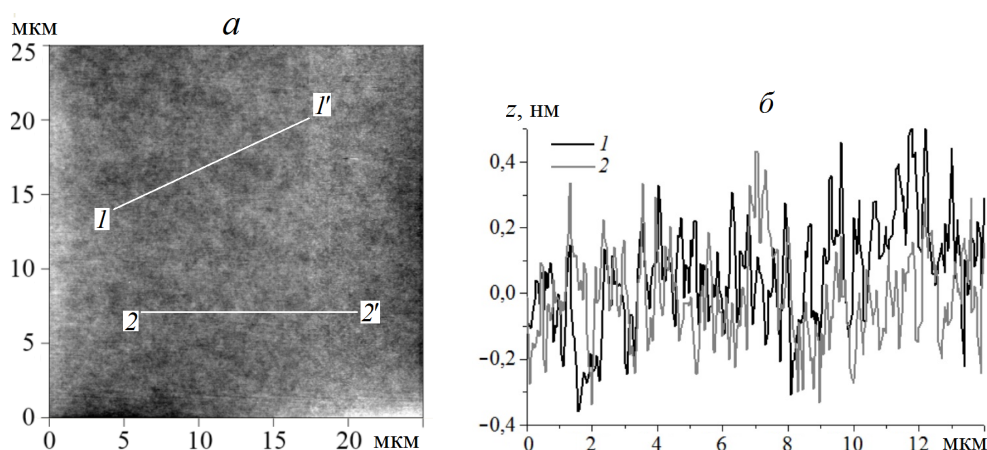


Рис. 1. АСМ-изображение фрагмента поверхности необлученного (исходного) образца: 2D-кадр 25×25 мкм (а) и его сечения вдоль линий 1–1' (линия – 1), 2–2' (линия – 2) (б)

Для определения изменения состава облученного слоя стекла специально изготовленные образцы были исследованы в просвечивающем/растровом электронном микроскопе TITAN 80–300 (ThermoFisher Scientific, США) с корректором сферической абберации зонда в режимах светлого и темного поля. Полученные результаты подтвердили трактовку экспериментальных данных, представленных ранее в работе [12], где указывалось, что при протонном облучении в стекле К-208 происходит перераспределение ионов щелочных металлов, самым подвижным из которых является ион Na^+ . В поле инжектированного заряда миграция Na^+ протекает, в основном, по

перколяционным каналам, выходящим на облучаемую поверхность. Исследования облученных ПС показали, что при $\varphi_p < 3.0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $\Phi_p > 7.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наблюдаемые изменения морфологии облучаемой поверхности можно объяснить в основном выходом на нее перколяционных каналов (см. рис. 2).

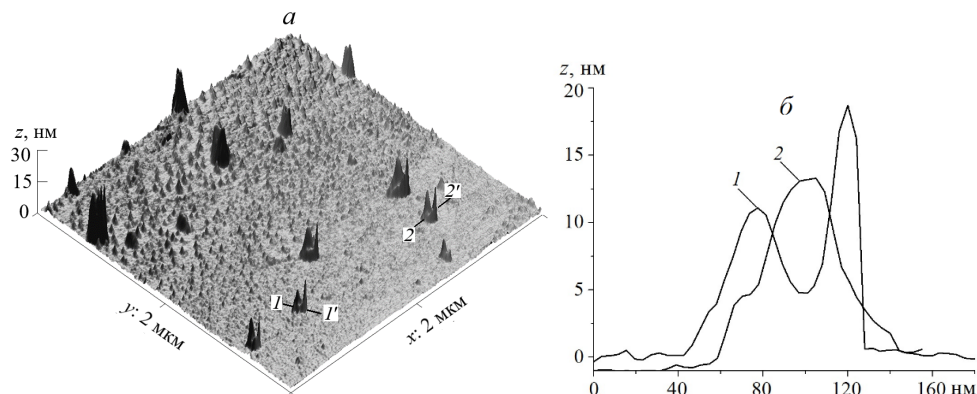


Рис. 2. АСМ-изображения фрагмента поверхности облученного образца ($\varphi_p = 2.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $\Phi_p = 9.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$): 3D-кадр $2 \times 2 \text{ мкм}$ (а); сечения кадра вдоль линий 1–1', 2–2' (б).

Это предположение подтвердилось при исследовании состава приповерхностного слоя образцов, облученных до разных флюенсов. Часть полученных при этом результатов представлена на рис. 3, из которого следует, что в приповерхностном слое стекла концентрация натрия $C_{\text{Na}}(x)$ растет вместе со значением Φ_p .

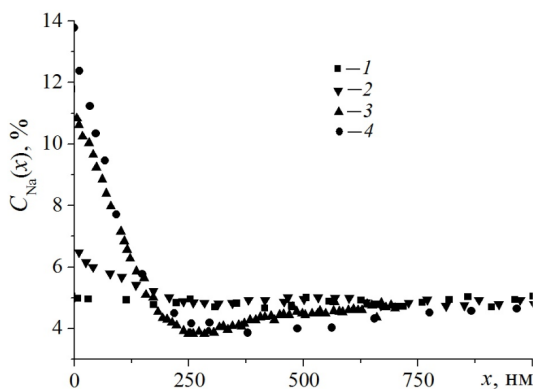


Рис.3. Распределение $C_{\text{Na}}(x)$ в приповерхностном слое образцов облученных до флюенсов: 1 – 0 ; 2 – $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 3 – $9.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 4 – $1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ($\varphi_p = (2.5 \pm 1) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$)

С увеличением значения φ_p все более заметную роль в изменении структуры поверхности образцов начинает играть формирование газонаполненных пузырьков. При $\varphi_p > 1.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ экспериментально выявлена закономерность, не имеющая пока однозначной интерпретации (рис. 4): было обнаружено, что газонаполненные пузырьки (сечения вдоль линий 2–2', 3–3' на рис. 4а) и натриевые микровыступы (сечение вдоль линии 1–1' на рис. 4а) формируются на облучаемой поверхности стекла парами.

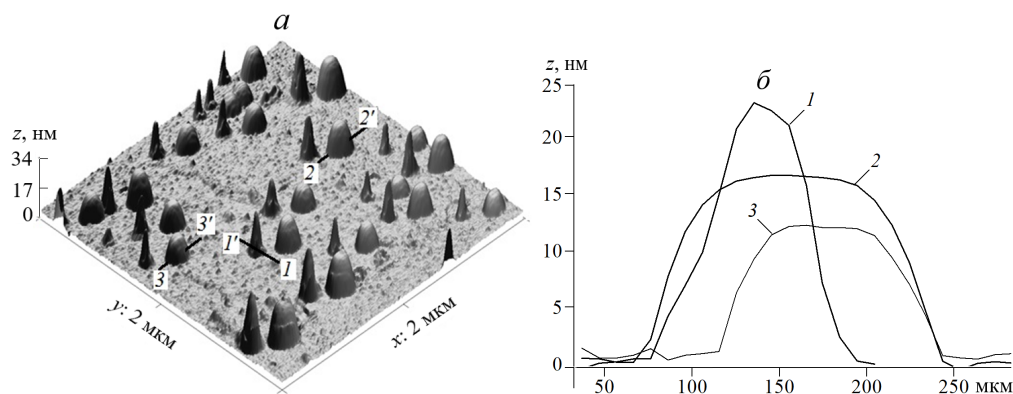


Рис. 4. АСМ-изображения фрагмента поверхности облученного образца ($\phi_p = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $\Phi_p = 5.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$): 3D-кадр $2 \times 2 \text{ мкм}$ (а); сечения 2D-кадра вдоль линий 1–1', 2–2', 3–3' (б).

Измерения спектральных коэффициентов пропускания ПС показали (см. рис.5), что облучение до $\Phi_p = 5.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, сопровождающееся структурными изменениями поверхности стекла, не приводит к значительной деградации его оптических свойств.

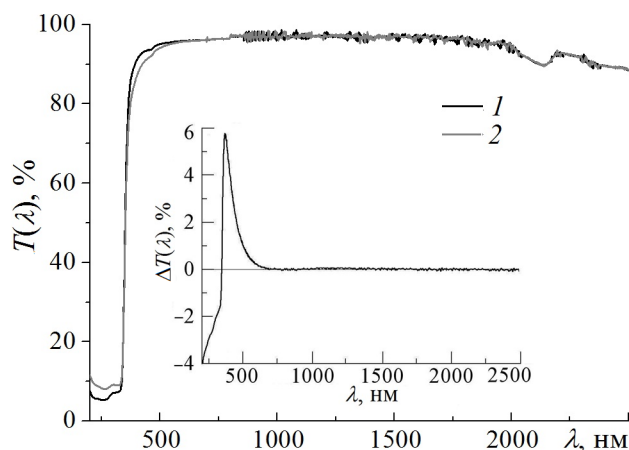


Рис.5. Спектральный коэффициент пропускания ПС до (1) и после (2) облучения. Разница спектров представлена в виде вставки.

[1] S.R. Messenger, F.Wong, B.Hoang, C.D.Cress, R.J.Walters, C.A.Kleuver, G.Jones, IEEE Transaction on Nuclear Science, 61 (2014) 3348.
 [2] D.C. Ferguson, Wimberly S.C. / Proceed. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. January, (2013) AIAA 2013-0810.
 [3] Kazuhiro Toyoda, Teppei Okumura, Satoshi Hosoda, Mengu Cho, J. of Spac. and Roc., 42, (2005) 947.
 [4] J. Čermák, L. Mihai, D. Sporea, Y. Galagan, J. Fait, A. Artemenko, P. Štenclová, B. Rezek, M. Straticiu, I. Burducea, Solar Energy Materials and Solar Cells, 186, (2018) 284.
 [5] Q.Wang, H.Geng, Ch.Sun, X.Li, H.Zhao, W.Liu, J.Xiao, Zh. Hu, J. Appl. Phys., 119 (2016) 023103.
 [6] K.Jurek, O.Gedeon, V Hulinsky, Mikrochimica Acta Supplement, 15 (1998) 269.
 [7] O.Gedeon, V.Hulinsky, K.Jurek, Mikrochimica Acta, 132 (2000) 505.
 [8] R.H.Khasanshin, L.S.Novikov, Adv. in Space Research, 57 (2016) 2187.
 [9] В.С.Ковивчак, Т.В. Панова, Поверхность. Рентген., синхр. и нейтронные иссл., 8 (2017) 59.
 [10] Р.Х.Хасаншин, Л.С. Новиков Поверхность. Рентген., синхр. и нейтронные иссл., 11 (2018) 48.
 [11] Tadeaš Gavenda, Ondrej Gedeon, Karel Jurek, Nucl. Instr. and Meth. 322 (2014) 7.
 [12] Р.Х. Хасаншин, Д.А. Применко, Изв. РАН. Серия физическая, т. 86, № 5 (2022), 633.

HYDROGEN PLASMA INFLUENCE ON ELECTRICAL PROPERTIES AND DEEP
TRAPS SPECTRA OF VARIOUS POLYMORPHS OF Ga₂O₃

A.Y. Polyakov¹, A.A.Vasilev¹, A.I. Kochkova¹, I.V. Shchemerov¹, E.B. Yakomov^{1,2},
V.I. Nikolaev^{1,3,4}, A.I. Pechnikov^{1,3,4}, A.V. Miakonkikh⁵, A.Kuznetsov⁶, A.Azarov⁶,
In-Hwan Lee⁷, S.J. Pearton⁸

*1 National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Leninsky pr. 4, Moscow
119049, Russia, Email: aypolyakov@gmail.com*

*2 Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of
Sciences, 6 Academician Ossipyan str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia*

3 Perfect Crystals LLC, 38kl Toreza Avenue, off.213, Saint Petersburg, 194223, Russia

4 Ioffe Institute, 26 Politekhnicheskaya, Saint Petersburg, 194021, Russia

*5 Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences (Valiev IPT RAS),
Moscow, 117218, Nahimovsky Ave, 36(1), Russia*

*6 Department of Physics/ Centre for Materials Science and Nanotechnology, University of
Oslo, Problemveien 7, 0315 Oslo, Norway*

*7 Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anamro 145, Seoul
02841, Republic of Korea*

*8 Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, FL
32611, USA*

In this talk we'll discuss the effects of hydrogen plasma treatment of Ga₂O₃ of different polymorphs. In thermodynamically stable monoclinic β-Ga₂O₃ currently widely used to grow from melt high crystalline quality bulk crystals serving as substrates for fabrication of good epitaxial structures for power rectifiers and FETs with breakdown voltages exceeding those of SiC or GaN. In such structures H is a common contaminant affecting the properties both by itself and also by forming complexes with major native defects [1]. Theory predicts interstitial hydrogen H_i and hydrogen substituting for oxygen H_O to be shallow donors, while the behavior of hydrogen complexes with major native acceptor defects, triply charged gallium vacancies in two different Ga sites and split Ga vacancies V_{Gai} depends on the number of hydrogen ions involved in the complex [2, 3]. It has been shown theoretically that such complexes can accommodate up to 4 hydrogen atoms and that complexes with 4 hydrogen atoms should behave as shallow donors whereas complexes with a lower number of

hydrogens decrease the depth of the V_{Ga} -related acceptor levels and can result in the formation of shallow acceptors which is of utmost importance for Ga_2O_3 where shallow acceptor dopants are lacking due to the very deep valence band formed mainly by the 2p O states [4]. Recently it has indeed been reported that shallow acceptors with the depth ~ 40 meV can be formed in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystals subjected to sealed ampoule annealing at 900°C in molecular hydrogen provided the sample surface has been appropriately preconditioned [3]. It could be hoped that similarly beneficent result could be achieved if $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystals were subjected to H plasma treatment at moderate temperatures. We'll discuss below what has been achieved in that direction so far.

As many other wide-bandgap materials Ga_2O_3 is characterized by the existence of different polymorphs metastable at high temperatures and normal pressure and eventually convert into the stable monoclinic β -polytype. Among these metastable polymorphs three seem to be of serious practical interest. The orthorhombic $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is the polymorph with the temperature of conversion to $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ quite high, on the order of 700°C and the bandgap close to $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (~ 4.5 eV for $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ versus ~ 4.8 eV for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$). The particular interest to this polymorph lies in its very high spontaneous electric polarization exceeding that of AlN or GaN by more than an order of magnitude, which makes it potentially possible to use such structures for building HEMTs with so called "polarization doping" that can be used to fabricate FETs with extremely high 2DEG concentrations and saturation current [4]. In addition, $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films display prominent ferroelectric properties which can be used to broaden the functionality of the devices [4]. However, until very recently the useful application of the $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films were severely limited by the very poor quality of the layers plagued by the predominance of 120° rotational nanodomains strongly handicapping the in-plane conductivity of the films. Only recently a serious progress in crystalline quality achieved by using the Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) technique [6] or growth of thick $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films by Halide Vapor Phase Epitaxy (HVPE) [7] allowed to radically improve the crystalline quality of $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and to strongly suppress the formation of rotational domains. This allowed to determine the electrical properties and to measure for the first time the deep centers spectra [7]. However, the efficiency of donor doping proved to be low and it was interesting to check whether hydrogen plasma treatment could contribute, as in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, to increasing the shallow donor concentration.

Another metastable polymorph of serious interest is the corundum $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ stable to temperatures below $\sim 600^\circ\text{C}$ [4]. The interest here is the higher symmetry of $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, the higher width of the bandgap (5.2 eV), the existence of a host of corundum-structure metal

oxides available for building useful heterojunctions. Inexpensive low-end power devices (rectifiers and FETs) based on α -Ga₂O₃ have been demonstrated and definitely show promise. However, both for the κ -Ga₂O₃ and α -Ga₂O₃ with relatively low existence temperatures using Si implantation and annealing for fabrication of low specific resistance Ohmic contacts is problematic because of the high temperatures of post-implantation annealing necessary to activate the implant. Hence, the interest to alternative “doping” methods, such as H plasma treatments.

Finally, recently it has been reported that upon ion implantation with high doses into β -Ga₂O₃ the implanted region of the crystals instead of amorphisation undergoes a structural transformation to defect spinel γ -Ga₂O₃ polymorph that displays an exceptional radiation tolerance if assessed by structural changes [8, 9]. However, for practical purposes one needs to be able to get the implanted region conducting, which cannot be done by high temperature anneals because of the low thermal stability of the γ -Ga₂O₃ phase. Here again H plasma treatment appears to be a feasible option.

H plasma treatment of β -Ga₂O₃.

It has been demonstrated by us that mild H plasma treatments of n-type β -Ga₂O₃ does not lead to deep H incorporation and does not seriously change the electrical properties [10]. In order to achieve deep penetration of H and serious changes electrical properties one needs to perform plasma treatments with high energies of ions and moderately high temperatures close to

300 °C. As a standard in further studies we used the following treatment conditions: in an Inductively Coupled Plasma (ICP) reactor (Plasma Lab 100 dual, Oxford Instruments Technology, UK) at 330 °C for 30 min., at a pressure of 36 mTorr. The ICP RF power was 1500 W, the RF power applied to the chuck was 75 W and the bias on the chuck was 298 V.

When analyzing the electrical properties of lightly n-type β -Ga₂O₃ crystals with two orientations of (-201) (closely packed surface) and (010) (the surface with channels normal to the surface) we observed that in the first case the depth of the changes at which the electrical changes occurred was low, the shallow donors concentration considerably increased, a serious passivation of Fe acceptors was detected together with a strong increase in the near-surface density of the E2* deep defects donors. For the (010) surface the net donor concentration was markedly decreased alongside passivation of the E2 Fe acceptors and increase of the density of E2* donors (Fig. 1 illustrates the results for the (-201) orientation case) [11].

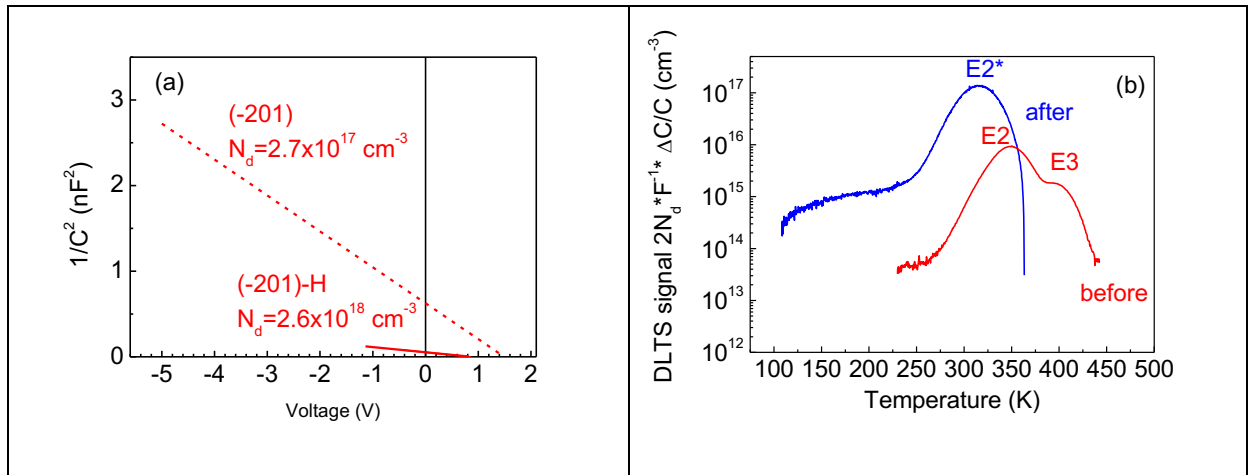


Fig. 1. Changes in concentration (a) and in deep traps spectra (b)

Measurements of the activation energy of resistivity showed that, for the (-201) orientation the activation energy was quite low (20 meV), while, for the (010) concentration the activation energy was high, 0.2 eV suggesting a strong compensation of starting conductivity. This has been explained by the competition of the formation of donor complexes (V_{Ga-4H}) and Acceptor complexes (V_{Ga-2H}) depending on relative concentrations of Ga vacancies and H donors.

In an attempt to adjust the relative concentrations of defects and H ions we implanted β -Ga₂O₃ film with 1 MeV 10^{16} cm⁻² O ions. These ions led to compensation of the top 1.5 mm layer while H plasma treatment radically increased the shallow donors concentration in the top 0.5 mm region, suppressed the density of the E2(Fe) acceptors and enhanced the concentration of the E2* deep defects (Fig. 2) [12]

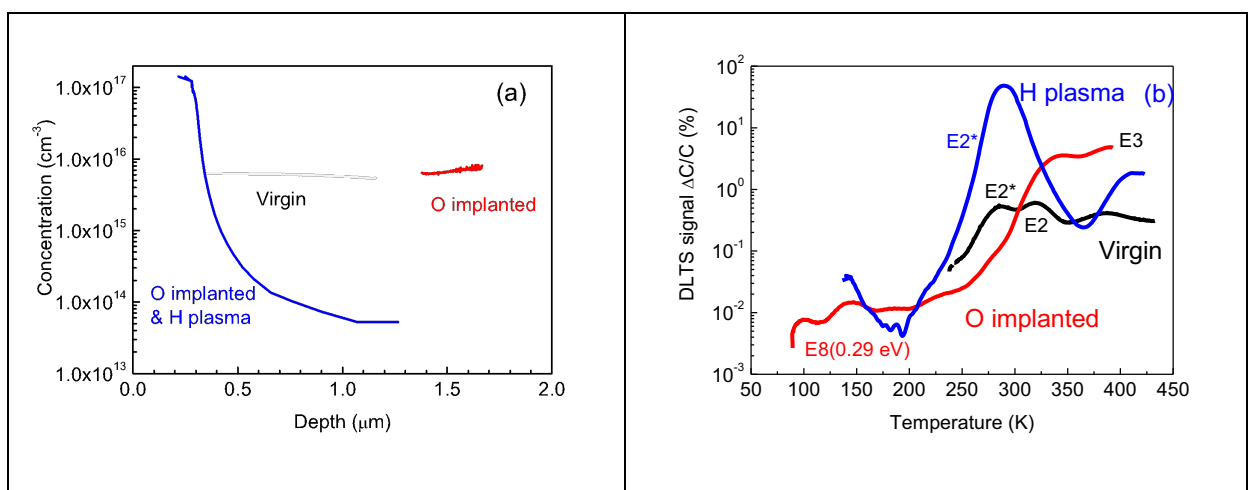


Fig. 2. (a) Concentration profiles before O implantation, after implantation, and after H plasma treatment; (b) DLTS spectra evolution

For β -Ga₂O₃(Fe) samples implanted with Ga and Si we observed the formation at the surface of a thin (~800 nm) γ -Ga₂O₃ layer, after implantation and anneals up to 600 °C the samples remained very highly resistive, however, the treatment in H plasma rendered the implanted γ -Ga₂O₃ regions n-type, with the net donor concentration $\sim 10^{12}$ cm⁻³ for samples implanted with Ga and Si [13] and $2 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ for samples implanted only with Ga.

Similarly, for κ -Ga₂O₃ films grown by HVPE ELOG on sapphire templates we observe very moderate shallow donors (Sn) doping efficiency, but treatment of the sample in H plasma renders the surface region of the sample very highly conducting (net donor concentration on the order of 10^{19} cm⁻³), with the donors showing DX-like persistent photocapacitance behavior after low temperature illumination.

Thus, we observed that for β -Ga₂O₃, heavily damaged β -Ga₂O₃, for γ -Ga₂O₃ produced by heavy implantation, for κ -Ga₂O₃ dense H plasma treatment renders the surface region conducting, oftentimes with a very high density of net shallow donors, despite the fact that the actual crystalline structures are quite different. This cannot be the result of introducing native defects with shallow donor levels because proton irradiation of all Ga₂O₃ polymorphs that we looked at invariably led to donors compensation. It seems that the defects most likely responsible for the phenomenon are V_{Ga} complexes with 4 H ions giving rise to shallow donors. The effect could be of some practical interest when trying to prepare good Ohmic contacts on κ -Ga₂O₃ where Si donor implantation will most likely not be an option.

- [1] Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices, ed. Masataka Higashiwaki and Shizuo Fujita (Springer Series in Materials Science ISBN 978-3-030-37152-4 ISBN 978-3-030-37153-1, 2020).
- [2] A. Karjalainen, P. M. Weiser, I. Makkonen, V. M. Reinertsen, L. Vines, and F. Tuomisto, Interplay of vacancies, hydrogen, and electrical compensation in irradiated and annealed n-type β -Ga₂O₃, J. Appl. Phys. 129, 165702 (2021).
- [3] M.M. Islam, M.O. Liedke, D. Winarski, M. Butterling, A. Wagner, P. Hosemann, Y. Wang, B. Uberuaga, F.A. Selim, Chemical manipulation of hydrogen induced high p-type and n-type conductivity in Ga₂O₃, Sci. Rep. 10 (2020) 6134.
- [4] Alexander Y. Polyakov, Vladimir I. Nikolaev, Eugene B. Yakimov, Fan Ren, Stephen J. Pearton, Jihyun Kim, Deep level defect states in β -, α -, and ϵ -Ga₂O₃ crystals and films: Impact on device performance, J. Vac. Sci. Technol. A 40 (2022) 020804.
- [5] H. von Wenckstern, Group-III sesquioxides: growth, physical properties and devices, Adv. Electron. Mater. 3 (2017) 1600350.
- [6] Yuichi Oshima, Katsuaki Kawara, Takayoshi Oshima, and Takashi Shinohe, Japan J. Appl. Phys. 2020, 59, 115501.

- [7] A.Y. Polyakov, V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, E.B. Yakimov, M.P. Scheglov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasilev, A.A. Kochkova, A.V. Chernykh, A.V. Chikiryaka, S.J. Pearton, *APL Mater.* 2022, 10, 061102.
- [8] J. Garcia-Fernandez, S.B. Kjeldby, P.D. Nguyen, O.B. Karlsen, L. Vines, Ø. Prytz, Formation of γ -Ga₂O₃ by ion implantation: Polymorphic phase transformation of β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 121 (2022) 191601.
- [9] A. Azarov, J. Garcí'a Ferna'ndez, J. Zhao, F. Djurabekova, H. Huan, H. Ru, O. Prytz, L. Vines, U. Bektas, P. Chekhonin, N. Klingner, G. Hlawacek, A. Kuznetsov, Universal radiation tolerant semiconductor. <https://arxiv.org/abs/2303.13114>
- [10] A.Y. Polyakov, In-Hwan Lee, N.B. Smirnov, E.B. Yakimov, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, A.I. Kochkova, A.A. Vasilev, F. Ren, P.H. Carey, S.J. Pearton, Hydrogen plasma treatment of β -Ga₂O₃: changes in electrical properties and deep trap spectra”, *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019) 032101.
- [11] A.Y. Polyakov, I.-H. Lee, A. Miakonkikh, A.V. Chernykh, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.I. Kochkova, A.A. Vasilev, S.J. Pearton, Anisotropy of hydrogen plasma effects in bulk n-type β -Ga₂O₃, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 175702.
- [12] A.Y. Polyakov, A.A. Vasilev, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, I.V. Shetinin, E.V. Zhevnerov, A.I. Kochkova, P.B. Lagov, A.V. Miakonkikh, Yu.S. Pavlov, U.A. Kobets, I.-H. Lee, A. Kuznetsov, S.J. Pearton, Conducting surface layers formed by hydrogenation of O-implanted β -Ga₂O₃. *J. Alloy Compd.* 945, 169258 (2023).
- [13] A.Y. Polyakov, A.I. Kochkova, A. Azarov, V. Venkatachalapathy, A.V. Miakonkikh, A.A. Vasilev, A.V. Chernykh, I.V. Shchemerov, A.A. Romanov, A. Kuznetsov, S.J. Pearton, Tuning electrical properties in Ga₂O₃ polymorphs induced with ion beams. *J. Appl. Phys.* 133, 095701 (2023).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Памяти Веры Евгеньевны Юрасовой.....	13
Vera E Yurasova – An Appreciation by M W Thompson.....	15
Секция №1. Распыление, эрозия поверхности, десорбция.....	17
V. Chernysh. Effect of preferential sputtering during irradiation of alloys with atomic and cluster ions.....	19
<u>Д.С. Кибалов,</u> В.К. Смирнов. Самоформирующаяся твердотельная наномаска и её индуцированная когерентность.....	26
<u>А.Б. Толстогузов,</u> П.А. Мажаров, А.Е. Иешкин, И.Н. Кутлусурин, С.И. Гусев. Распыление полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ атомными и кластерными ионами висмута.....	32
<u>В.С. Михайлов,</u> П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев. Влияние шероховатости поверхности на коэффициенты распыления вольфрама изотопами водорода.....	36
Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, М.А. Овчинников, <u>Р.Х. Хисамов.</u> Влияние деформационного наноструктурирования на ионно-лучевую эрозию металлов.....	40
<u>А.Е. Ieshkin,</u> D.S. Kireev, A.A. Tatarintsev, V.S. Chernysh, B.R. Senatulin, E.A. Skryleva. Sputtering A_3B_5 semiconductors with atomic and cluster argon ions.....	44
<u>Я.Д. Белов,</u> А.Н. Куприянов, К.Н. Лобзов, В.И. Бачурин, И.И. Амиров. Моделирование распыления Al-Si с использованием машинного обучения.....	47
В.В. Евстифеев, Н.В. Костина. Энергетические пороги распыления некоторых металлов с ОЦК решеткой при их бомбардировке ионами K^+	50
<u>Д.С. Киреев,</u> О.А. Стрелецкий, М.В. Самоделова, Н.Р. Яренков, Д.Р. Бессмертный, И.Н. Кутлусурин, А.Е. Иешкин. Формирование наночастиц серебра из тонких пленок облучением кластерными ионами аргона.....	54
И.М. Мамедов, И.А. Каньшин, М.С. Лобов, Н.В. Мамедов. Валидация расчетной модели распыления мишени в миниатюрном линейном ускорителе.....	58
<u>В.С. Михайлов,</u> П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев. Коэффициенты распыления мишеней из бериллия и вольфрама различными атомами.....	63
<u>А.И. Мусин,</u> В.Н. Самойлов. Атомы, распыленные с грани (001) Ni в МД-модели с падением ионов: классификация и предыстория вылета.....	68
<u>М.С. Михайленко,</u> А.Е. Пестов, А.К. Чернышев, М.В. Зорина, Н. Кумар, Н.И. Чхало, Н.Н. Салащенко. Исследование поведения шероховатости поверхности основных ориентаций монокристаллического кремния при травлении ускоренными ионами инертных газов.....	72

<u>Н.Н.Никифорова</u>, Б.Л.Оксенгендлер, Х.Б.Ашуров, Б.Р.Кутлимурагов, С.Е.Максимов, О.Галкина. Радиационно-стимулированные процессы при взаимодействии ионов с пористыми структурами.....	76
<u>О.В. Подорожний</u>, А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт. Оптимизация параметров межатомного взаимодействия при моделировании облучения кремния ионами галлия методом Монте-Карло.....	80
<u>А.В. Румянцев</u>, Н.И. Боргардт. Применение метода функций уровня для моделирования распыления многослойных подложек фокусированным ионным пучком.....	84
<u>О.А. Томилина</u>, В.Н. Бержанский, А.Л. Кудряшов, А.В. Каравайников, С.В. Томилин. Формирование пространственно-неоднородных покрытий при ионном распылении мишеней.....	88
<u>Р.Х. Хисамов</u>, А.М. Борисов, М.А. Овчинников, И.И. Мусабилов, Р.Р. Тимирязев, Р.Р. Мулюков. Термическая стабильность конусообразной поверхности ультрамелкозернистого вольфрама, полученной высокодозным ионным облучением.....	92
<u>А.К. Чернышев</u>, М.С. Михайленко, А.Е. Пестов, Н.Н. Салащенко, Н.И. Чхало. Методики прецизионной ионно-пучковой обработки оптических поверхностей.....	96
<i>Секция №2. Рассеяние и эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновских лучей при ионной бомбардировке.....</i>	101
К. Tókési, Z. Li, X.H. Zhou, J.M. Gong, R.G. Zeng, Z.J. Ding. Determination of Optical Properties of Solids from Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy Spectra.....	103
Н. Trombini, G. G. Marmitt, I. Alencar, M. Vos, P. L. Grande. Medium Energy Ion Scattering capabilities for characterization of nanostructures.....	109
М. Ћosić and M. Hadžijojić. Morphological study of the rainbow scattering of protons by graphene.....	115
<u>В.П. Афанасьев</u>, Д.С. Ефременко, Л.Г. Лобанова. Определение интенсивностей сигналов в спектроскопии пиков упруго отраженных электронов.....	121
<u>В.П. Афанасьев</u>, Л.Г. Лобанова, В.И. Шульга. Отражение легких ионов от твердых тел.....	125
<u>А.Н. Зиновьев</u>, П.Ю. Бабенко, В.С. Михайлов. Потенциалы взаимодействия протонов и атомов водорода с металлами.....	130
<u>Н.Е. Efimov</u>, D.N. Sinelnikov, Y. Wang, Z.R. Harutyunyan, Y.M. Gasparyan, M.V. Grishaev, I.A. Nikitin, X. Tan. Quantitative analysis of the temperature driven chromium segregation in W-Cr-Y alloy by low energy ion scattering spectroscopy.....	134
<u>П.Ю. Бабенко</u>, В.С. Михайлов, А.Н. Зиновьев. Влияние многократности соударений на величину электронных тормозных потерь.....	137

<u>I.K. Gainullin</u> . On surface composition analysis with low energy alkali metal ions scattering.....	141
<u>D.E. Melezhenko</u>, S.A. Khlebnikov, A.A. Solovykh, A.A. Sycheva, Yu.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.I. Zotovich, and E.N. Voronina . N ₂ plasma interaction with 2D MoS ₂ : experiment and modeling.....	145
Ш.Дж. Ахунов, Ш.М. Ахмедов, А.Ш. Раджабов, Б.Ш. Касимов, Д.Т. Усманов . Исследование угловых зависимостей выхода возбужденных молекул при бомбардировке электронами кэВ-ных энергий в ЭСД.....	149
А.С.Аширов, М.У.Отабоев, У.О.Кутлиев . Исследования энергии рассеянных ионов с поверхностью SiO ₂ (001)<110> в зависимости от точки прицеливания.....	153
<u>П.А.Бабаев</u>, Ф.О. Ахметов, С.А. Горбунов, Н.А. Медведев, Р.А. Рымжанов, Р.А. Воронков, А.Е. Волков . Формирование треков быстрых тяжелых ионов в полиэтилене.....	157
<u>Д.И. Зайнутдинов</u>, Р.А. Воронков, С.А. Горбунов, Н.А. Медведев, Р.А. Рымжанов, М.В. Сорокин, А.Е. Волков . Температурная зависимость кинетики структурных изменений в треках быстрых тяжелых ионов в карбиде кремния.....	161
В.П. Кощев, Ю.Н. Штанов . Компьютерное моделирование полной энергии молекулы углерода в первом порядке теории возмущений.....	165
<u>В.С. Михайлов</u>, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев . Коэффициенты отражения частиц при бомбардировке бериллия и вольфрама различными атомами.....	169
<u>В.С. Михайлов</u>, П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, А.Н. Зиновьев . Угловые и энергетические распределения расплывленных атомов при бомбардировке вольфрама изотопами водорода.....	173
<u>Л.Г. Лобанова</u>, В.П. Афанасьев, М.В. Гришаев, Н.Е. Ефимов, И.А. Никитин, Д.Н. Синельников . Отражение протонов от слоисто неоднородных твердых тел.....	177
D.N. Sinelnikov, Y. M. Gasparyan, M.V. Grishaev, N.E. Efimov, S.A. Krat, I.A. Nikitin . Surface hydrogen isotopes detection by low angle ion scattering spectroscopy.....	181
L. Forlano and <u>A.I. Tolmachev</u> . Path length distribution of charged particles for the target of finite depth.....	184
<i>Секция №3. Имплантация ионов, модификация и анализ поверхности...</i>	187
D. Gogova . Gallium oxide – a promising material for the next generation high-power electronics.....	189
<u>Katharina Lorenz</u>, Duarte M. Esteves, Daniela R. Pereira, Luis C. Alves, Marco Peres . Defect engineering in wide bandgap semiconductors.....	192
S. Dutt, C. Notthoff, X. Wang, C. Trautmann, P. Mota-Santiago, P. Kluth . Annealing of ion irradiation damage in amorphous silicon dioxide.....	197

R. Voronkov, N. Medvedev, A.E. Volkov. Nonthermal effects in insulators under ultrafast electronic excitations.....	202
<u>В.П. Попов</u>, В.А. Антонов, Ф.В. Тихоненко, В.А. Володин, А.В. Мяконьких, К.В. Руденко, В.А. Скуратов. Дефекты в кремнии и high-k диэлектриках КНИ и КНС структур после внедрения быстрых ионов Хе и Вi.....	207
A.I. Struchkov, A.I. Titov, A.I. Klevtsov, K.V. Karabeshkin, E.D. Fedorenko, V.D. Andreeva, A.L. Shakhmin, A.I. Pechnikov, V.I. Nikolaev, P.A. Karaseov. Radiation damage accumulation in α -Ga ₂ O ₃ under keV ion bombardment.....	211
<u>А.А. Никольская</u>, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, А.И. Охупкин, С.А. Краев, А.Д. Моисеев, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум. Люминесцентные свойства и фазообразование в Si при ионном облучении SiO ₂ /Si.....	214
<u>Е.В. Окулич</u>, В.И. Окулич, Д.И. Тетельбаум. Апробация первопринципных методов для определения атомных конфигураций при ионной имплантации β -Ga ₂ O ₃	218
<u>Д.И. Тетельбаум</u>, А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.В. Кудрин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, М.Н. Дроздов, А.А. Ревин, С.С. Чекушева, А.А. Конаков. Электрофизические свойства монокристаллов β -Ga ₂ O ₃ :Fe, ионно-легированных кремнием.....	222
<u>М.А. Смирнова</u>, К.Н. Лобзов, М.Е. Лебедев, Л.А. Мазалецкий, Д.Э. Пухов, С.В. Васильев, В.И. Бачурин, А.Б. Чурилов. Волнообразные периодические структуры на поверхности кремния, инициируемые облучением фокусированным ионным пучком галлия.....	226
Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, Е.А.Воробьева, М.А. Овчинников, В.В. Слепцов, Р.А. Цырков. Эффекты микроструктуры углеродных материалов при ионно-лучевой модификации поверхности.....	231
<u>Л.Б.Беграмбеков</u>, Н.А. Пунтаков, А.В. Грунин. Модификация структуры пиролитического графита и углеродных волокон под воздействием ионного облучения.....	235
<u>М.А. Моховиков</u>, Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, И.Н. Пархоменко, Л.А. Власукова, E. Wendler, Н.Н. Коваль, А.Д. Тересов. Оптико-структурные свойства Si, гипердопированного In и As: эффект электроннолучевого отжига.....	240
<u>Е.А. Korneeva</u>, A.S. Sohatsky, V.A. Skuratov, A. Mutali, A.M. Korsunsky, A.I. Salimon, E.S. Statnik, A. Ibrayeva, P.A. Somov, L. Kurpaska, T.N. Vershinina, N.S. Kirilkin. Micromechanical testing of swift heavy ions irradiated materials.....	244
А.А. Абдувайтов, А.Н. Уроков, Х.Э. Абдиев, М.Б. Юсупжанова, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков. Изменение состава поверхности Ti при имплантации ионов O ₂ ⁺ и последующего отжига.....	245

<u>А.А. Абдувайитов</u>, Х.Х. Болтаев, Г.А. Розиков, Ф.Я. Худайкулов. Исследование изменение состава и структуры монокристалла W(111) при имплантации ионов кислорода.....	248
Абраева С.Т., Хужаниязова А.У., Худойбердиев И.Ф., Жумаев Ж.М., Хужаниязов Ж.Б. Ташмухамедова Д.А. Изменение состава и морфологии поверхности монокристаллического Ge при бомбардировке ионами Ar^+ и Na^+	252
<u>В.А. Андрианов</u>, К.А. Бедельбекова. Размер зерна и текстура при имплантации атомов Fe-57 в фольги Mo и Ta.....	255
<u>С.С. Волков</u>, Т.И. Китаева, С.В. Николин. Анализ поверхности технологических объектов ионными и электронными пучками.....	258
Ю.А. Данилов, Ю.А. Агафонов, В.И. Бачурин, В.А. Быков, О.В. Вихрова, В.И. Зиненко, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин, А.Е. Парафин, С.Г. Симакин, <u>П.А. Юниц</u>, А.А. Яковлева. Свойства GaAs, облученного ионами марганца.....	261
<u>Д.А. Здоровейцев</u>, И.Н. Антонов, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Ю.А. Дудин, В.П. Лесников, А.В. Здоровейцев, А.Е. Парафин, М.Н. Дроздов. Особенности ионного легирования арсенида галлия висмутом.....	265
<u>А.В. Здоровейцев</u>, Ю.А. Данилов, А.В. Мурель, Н. Boudinov. Легирование арсенида галлия ионами элементов IV группы.....	269
<u>Н.А. Иванов</u>, С.А. Небогин, В.Л. Паперный, Л.И. Брюквина. Радиационные дефекты в щелочно-галоидных кристаллах, наведенных потоками ускоренных ионов магния.....	273
А.И. Иванова, Д.О. Вахрушев, О.С. Корнева, А.В. Гурулев, Д.Д. Ефимов, А.А. Чернышев. Исследование высокоинтенсивной имплантации ионов титана и энергетического воздействия пучка на поверхность кремния.....	277
К.П. Карасев, Д.А. Стрижкин, В.Е. Пуха, А.И. Титов, <u>П.А. Карасев</u>. Моделирование поверхностных явлений при бомбардировке кремния ионами C_{60}	280
Ф. Ф. Комаров, Л. А. Власукова, О. В. Мильчанин, И. Н. Пархоменко, Y. Verengen, А. Е. Альжанова, Тин Ван, J. Zuk. Оптические свойства слоев кремния, гипердотированных селеном: эффекты лазерной и термической обработки.....	284
Д.С. Лукьянцев, А.В. Лубенченко, Д.А. Иванов, О.И. Лубенченко. Модификация и распыление неоднородных многослойных окисленных металлических плёнок слаботочными пучками ионов аргона.....	288
<u>И.В. Николаев</u>, Н.Г. Коробейщиков. Влияние бомбардировки кластерными ионами аргона на поверхность монокристалла $KGd(WO_4)_2:Nd$	292

<u>А.А. Никольская</u>, Д.С. Королев, В.Н. Грушин, А.И. Белов, М.Н. Дроздов, П.А. Юнин, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум. Структурное разупорядочение и распределение примесных атомов в β -Ga ₂ O ₃ , подвергнутом имплантации ионов бор.....	295
<u>Д.А. Новиков</u>, Е.А. Маркова, В.М. Микушкин. К вопросу о диффузионных механизмах накопления приповерхностных дефектов при имплантации кремния.....	298
Д.А. Новиков, А.Е. Калядин, Н.А. Соболев, К.В. Карабешкин, В.С. Калиновский, Е.А. Гребенщикова, В.М. Микушкин. Гашение фотolumинесценции дефектами приповерхностной области GaAs, имплантированного ионами азота с энергией 250 кэВ.....	302
<u>Е.О. Паршин</u>, Н.С. Мелесов. Особенности дефектообразования при облучении Ga-содержащих материалов.....	306
С.Н. Подлесный, В.А. Антонов, И.А. Каргашев, В.П. Попов, Ю.Н. Пальянов. Свойства NV ⁻ центров в наноструктурах (111) алмаза после травления сфокусированным пучком ионов Ga.....	310
<u>В.В. Поплавский</u>, О.Г. Бобрович, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс. Особенности формирования легированных слоев на поверхности вентильных металлов в процессе ионно-ассистированного осаждения металлов из плазмы вакуумного дугового разряда.....	314
<u>В.В. Привезенцев</u>, А.П. Сергеев, А.А. Фирсов, В.С. Куликаускас, А.В. Горячев. Исследование пленок оксида кремния, имплантированных цинком и окисленных при повышенных температурах.....	318
В.В. Углов, М.М. Белов, С.В. Злоцкий, А.Е. Рыскулов, И.А. Иванов, Д.Ке. Фазовая стабильность и микроструктура ОЦК-структурированных концентрированных твердых растворов, облученных ионами криптона.....	322
В.В. Углов, В.М. Холод, П.С. Гринчук, И.А. Иванов, А.Л. Козловский, М.В. Здоровец. Модификация структуры и фазового состава карбида кремния при облучении ионами гелия.....	326
Р.Х. Хасаншин, Д.В. Уваров. Пороговые значения параметров электронного облучения стекла, приводящего к электростатическим разрядам.....	330
Р.Х. Хасаншин, Л.С. Новиков. Структурные изменения поверхности стекла К-208 после протонного облучения разной интенсивности.....	334
<u>A.Y. Polyakov</u>, A.A. Vasilev, A.I. Kochkova, I.V. Shchemerov, E.B. Yakomov, V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, A.V. Miakonkikh, A. Kuznetsov, A. Azarov, In-Hwan Lee, S.J. Pearton. Hydrogen plasma influence on electrical properties and deep traps spectra of various polymorphs of Ga ₂ O ₃	338